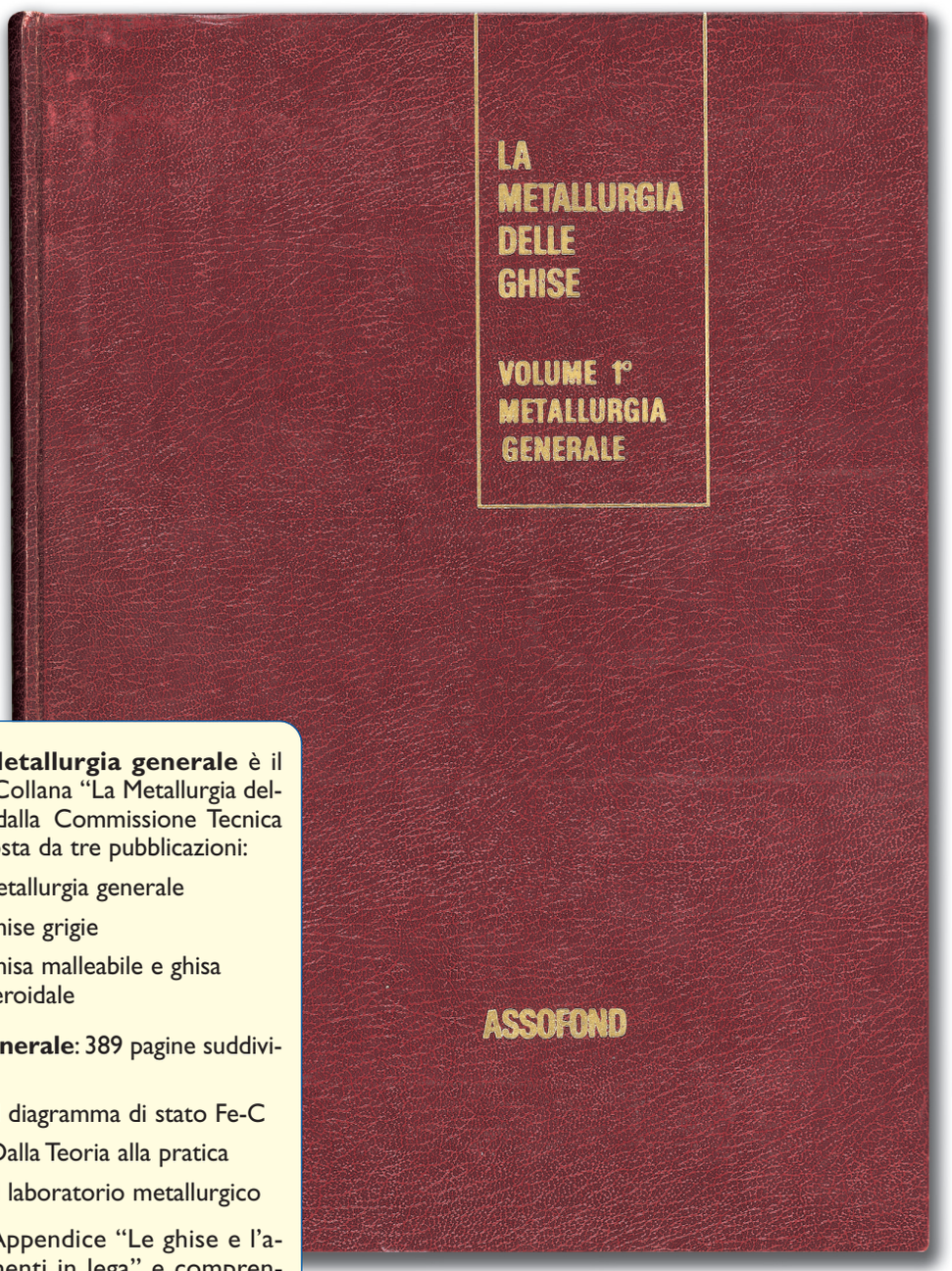
L'importanza della metallurgia

Ventitreesima 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 LABORATORIO METALLURGICO

LA METALLOGRAFIA

Cenni storici

Il costante progresso della tecnica impone il continuo miglioramento delle caratteristiche dei materiali metallici, assoggettati a condizioni di impiego sempre più gravose. Per soddisfare questa esigenza, si sono dovuti perfezionare e moltiplicare i mezzi ed i metodi di controllo ai quali devono essere costantemente sottoposti tanto i materiali quanto i pezzi con essi costruiti.

Tra i normali controlli si devono includere gli esami metallografici, la cui importanza, sia pratica che teorica, non può essere minimizzata.

La conoscenza approfondita dello stato strutturale dei metalli e delle loro leghe, negli aspetti di aggregazione di atomi, attraverso osservazioni macrografiche e micrografiche, può fornire indicazioni essenziali per il perfezionamento della loro produzione ed elaborazione. È interessante rilevare che, mentre i risultati della maggior parte dei controlli può essere espressa con cifre, per gli esami metallografici questo è possibile solo in pochissimi casi. Il risultato di un esame metallografico consiste nella *descrizione* della struttura. Si deve cioè specificare quali fasi sono presenti, sotto quale forma ed in quale quantità e, se del caso, indicare la loro eventuale influenza sulle caratteristiche del materiale in esame.

Lo sviluppo della metallografia è avvenuto lentamente, gradualmente, attraverso il contributo di molti studiosi che si dedicarono al perfezionamento dei mezzi di indagine ed allo studio della formazione delle leghe metalliche. Nel 1722, fu pubblicato un volume dal titolo *L'Art de Convertir le Fer Forgé en Acier et l'Art d'Adoucir le Fer Fondu,* di R.A.F. de Réaumur. Per chi si occupa di metallografia, questa raccolta di lavori, che l'Autore definisce *Mémoires,* è di particolare interesse, poiché rappresenta il primo tentativo di scoprire e di riprodurre, con disegni, talune caratteristiche della struttura interna dei metalli. A tale scopo il Réaumur, esaminò la frattura di molti campioni di ghisa e di acciaio. Le sue osservazioni non andarono però oltre gli esami frattografici, non avendo nemmeno l'idea di cosa fosse la tecnica metallografica e non disponendo di mezzi di ingrandimento sufficientemente potenti. Si servì di normali lenti *da lettura.* Tuttavia il Réaumur seppe impiegare molto bene i modesti mezzi di osservazione a sua disposizione, come dimostrano i disegni contenuti nel suo volume e dei quali la fig. 294 offre un esempio. Dopo la sua morte nel 1757 le osservazioni di Réaumur rimasero senza seguito per oltre un secolo. Fu infatti solo nel 1863 che ebbe origine la metallografia classica, per opera di H. C. Sorby, il quale non era un metallurgista, ma si interessava principalmente di petrografia.

Egli osservò la superficie di campioni di acciaio e di ghisa, accuratamente levigata secondo la tecnica di preparazione delle lastrine di campioni di rocce. Tali lastrine erano però osservate in trasparenza; per cui Sorby risolse brillantemente il nuovo problema con l'illuminazione in luce riflessa dei campioni.

Dal 1864 furono pubblicati i risultati delle sue osservazioni, con le quali dimostrò che la ghisa e l'acciaio avevano una propria struttura caratteristica e ne individuò i costituenti principali.

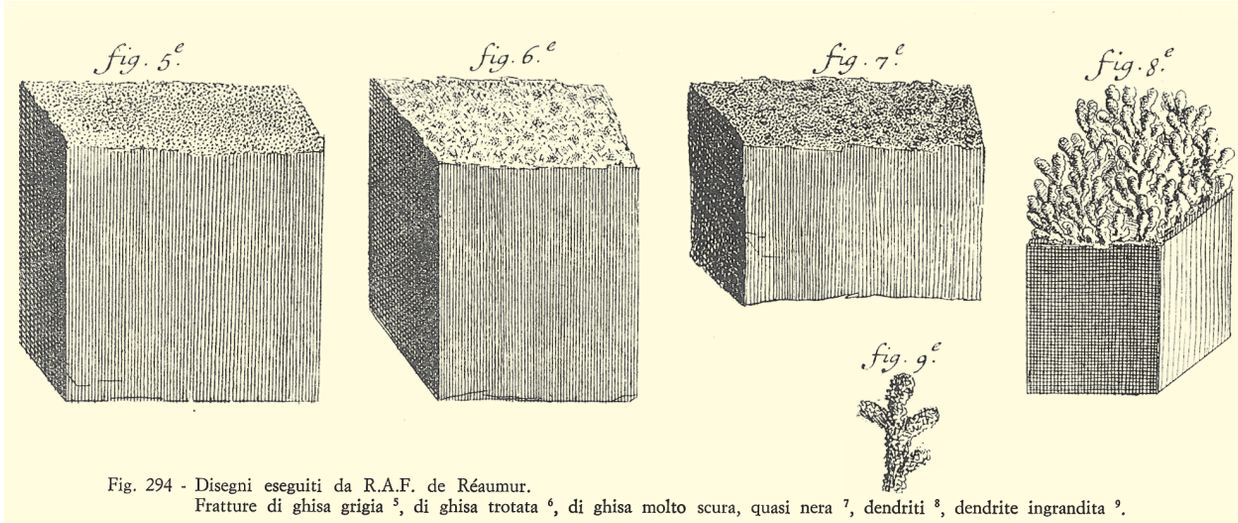


Fig. 294 - Disegni eseguiti da R.A.F. de Réaumur.
Fratture di ghisa grigia [5], di ghisa trotata [6], di ghisa molto scura, quasi nera [7], dendriti [8], dendrite ingrandita [9].

L'opera di Sorby fu intensamente proseguita da A. Martens, J. C. Bayles e F. Osmond che con lui si possono considerare i fondatori della metallografia e che, con importanti lavori sugli acciai, ne misero in evidenza le grandi possibilità. Successivamente, con i perfezionamenti apportati agli apparati di illuminazione ed ai metodi fotografici, specialmente da Osmond e da H. Le Chatelier, il microscopio ha cessato di essere uno strumento di impiego esclusivamente scientifico, per essere diffusamente adottato anche nei laboratori industriali.

Esula dal nostro argomento la descrizione dell'evoluzione che subirono gli apparecchi microscopici; è da ricordare però che nel 1938 nasceva la micrografia elettronica. Con questa innovazione, che rappresenta uno dei maggiori contributi della fisica alla microscopia, sono possibili osservazioni a 10.000 ingrandimenti ed oltre. Recentemente il microscopio elettronico prima maniera è stato sostituito dal microscopio elettronico a *scansione*. Con questo apparecchio è possibile dare alle immagini il senso del rilievo o tridimensionalità, consentendo l'esatta determinazione della forma dell'oggetto in osservazione. Questi strumenti, tuttavia, sono più adatti per laboratori di ricerca che non per i laboratori di carattere industriale.

Scopi degli esami metallografici

L'impiego della metallografia, come controllo di qualità, in una fonderia di ghisa grigia è reso indispensabile dalla ben nota complessità del processo di solidificazione di questo materiale, dovuta alla sovrapposizione dei due sistemi del diagramma Fe-C. Essa costituisce un complemento necessario della composizione chimica e delle caratteristiche meccaniche.

Ritenere che le caratteristiche meccaniche di una ghisa grigia non legata dipendano soltanto dai tenori di carbonio e di silicio, potrebbe portare a gravi errori di valutazione della qualità del materiale, sebbene esista una certa correlazione tra tali caratteristiche e, in particolare, tra resistenza a trazione e valore del carbonio equivalente. Il carbonio totale è invero il dato determinante su quanto si riferisce alla quantità di grafite e allo sviluppo delle dendriti prima della solidificazione di austenite, ma altri fattori, come il surriscaldamento del metallo fuso, la velocità di raffreddamento, la sopraffusione, l'inoculazione, possono intervenire a modificare la struttura della ghisa. Anche la determinazione del tenore di carbonio combinato, talvolta poco attendibile, non offre alcuna indicazione utile sulla struttura della ghisa. Essa, infatti, anche se precisa, non consente di stabilire la quantità, la natura, la forma e la ripartizione della cementite e dei carburi in genere. Nella maggior parte dei casi, quando esigenze di lavorazione meccanica o di impiego dei getti lo richiedano, è più utile fissare, invece di un determinato tenore di carbonio combinato, le percentuali minime o massime tollerabili di alcuni costituenti, come ad esempio la ferrite od i carburi liberi.

Poiché le proprietà meccaniche, fisiche e tecnologiche dei materiali metallici dipendono essenzialmente dalla loro struttura, essa deve risultare tale da conferire ai getti i requisiti richiesti. Ne consegue che una produzione di alta qualità di getti di ghisa è ottenibile soltanto controllando costantemente se la loro struttura corrisponde allo scopo.

Generalmente per il controllo della struttura si seguono prescrizioni contenute nelle norme di unificazione od emesse all'interno delle fonderie stesse oppure concordate tra fonderie ed utilizzatore dei getti. Esse costituiscono quindi delle specifiche di collaudo, secondo le quali un getto è dichiarato idoneo all'impiego oppure rifiutato. Queste prescrizioni devono essere confacenti alle reali esigenze di esercizio dei getti. Per rendere meno soggettivo l'esame metallografico per il controllo della struttura ci si può affidare a classificazioni standard che indicano forma, distribuzione e dimensione di alcuni costituenti. Un esempio tipico è dato dalla classificazione unificata della grafite nelle ghise, nella Norma UNI 3775.

Per i numerosi fattori metallurgici che concorrono alla formazione della struttura finale, i getti di ghisa grigia possono avere variazioni apprezzabili sia del tipo, sia della quantità, sia della forma e della distribuzione dei costituenti, anche se, come accade nelle produzioni di serie, le operazioni del ciclo produttivo sono ripetute molte volte nelle stesse condizioni pratiche. Come elemento del controllo di qualità, la metallografia ha, tra l'altro, il compito di stabilire in quale misura e variazioni delle proporzioni dei diversi costituenti influiscono sulle proprietà dei getti e, in conseguenza, entro quali limiti esse devono essere contenute. Questo è reso possibile solo con un'analisi quantitativa della struttura. Una stima ad occhio della proporzione percentuale dei diversi costituenti, oltre che approssimata, è spesso compromessa dalla soggettività.

Sono reperibili in commercio apparecchiature elettroniche che, applicate al microscopio, forniscono una esatta analisi quantitativa della struttura in esame. Esistono, tuttavia, anche metodi semplici e pratici che assicurano, con l'obbiettività, una precisione dei risultati sufficiente per gli scopi pratici. Uno di tali metodi, proposto dal Centre Technique des Industries de la Fonderie, si basa sulla probabilità che una punta acuminata costituita ad esempio da uno spillo fissato all'estremità di un'asticciola, colpisca un costituente piuttosto di un altro, quando viene lasciata cadere *a caso* su una micrografia. L'unica difficoltà, che può essere superata con la pratica, è quella di fare in modo che la punta cada veramente *a caso* sulla micrografia rappresentante la struttura in esame (fig. 295).

Si supponga di dover valutare la percentuale di uno o più costituenti presenti nella struttura (fig. 296) di una ghisa grigia, ad esempio di cementite (particelle

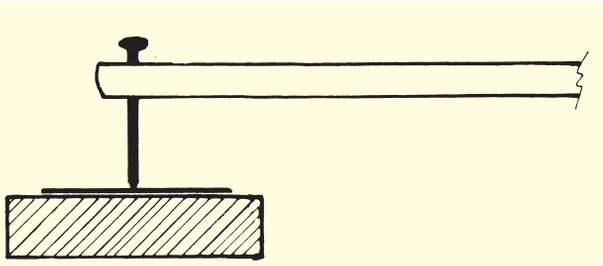
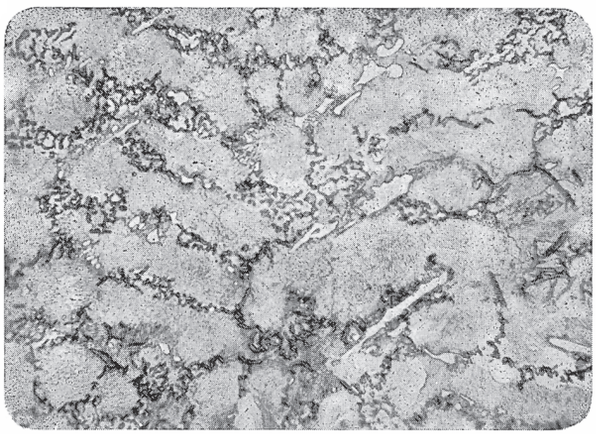


Fig. 295 - Esempio di una semplice apparecchiatura per l'analisi quantitativa dei costituenti.



Attacco Nital 1% x 100

Fig. 296 - Micrografia di una ghisa grigia sottoposta all'analisi di cui alla fig. 295.

bianche con contorni ben delineati) e di ferrite (zone bianche con bordi poco marcati). Picchiettando con la punta dello spillo un numero n di volte la micrografia, si annota il numero K di colpi che cadono, ad esempio, sulla cementite. Il rapporto $\frac{K}{n}$ rappresenta la percentuale di superficie occupata dalla cementite, rispetto alla superficie totale. È evidente che con l'aumentare il numero di colpi K, il rapporto K/n si approssima sempre più alla proporzione percentuale reale del costituente in questione.

L'indice di dispersione dei dati (in statistica: scarto tipo) per una probabilità di esattezza della determinazione al 95%, può essere calcolato con la seguente formula approssimata:

$$s = \sqrt{\frac{\frac{K}{n}\left(1 - \frac{K}{n}\right)}{n}}$$

e l'approssimazione di K/n al 95% è

$$\pm 2\sqrt{\frac{\frac{K}{n}\left(1 - \frac{K}{n}\right)}{n}}$$

La procedura pratica è la seguente:

— si fissa la precisione che si vuole ottenere (il 5%);

— si valuta ad occhio la percentuale del costituente che interessa;

— si calcola il numero di colpi di spillo necessario per avere la precisione desiderata, dato dalla relazione:

$$n = 4\,\frac{\frac{K}{n}\left(1 - \frac{K}{n}\right)}{(0{,}05)^2}$$

— si procede quindi a picchiettare la micrografia.

Nel caso della micrografia di fig. 296, fissata al 5% la precisione desiderata, si valuta ad esempio la percentuale di cementite a 12%. Il numero di colpi di spillo è:

$$n = 4\,\frac{0{,}12\ (1 - 0{,}12)}{(0{,}05)^2}$$

Data l'approssimazione della stima della proporzione di cementite, si può raggiungere la precisione desiderata con un minor numero di colpi. Si interrompe perciò l'operazione dopo un certo numero di colpi e si calcola il grado di precisione. Così nel nostro caso, dopo 150 colpi, di cui 12 caduti sulla cementite si ha:

$$\frac{K}{n} = \frac{12}{150} = 0{,}08 = 8\%$$

L'errore è:

$$\pm 2\,\frac{0{,}08\ (1 - 0{,}08)}{150} = \pm 4\%$$

Ripetendo il calcolo per la ferrite, con una stima iniziale del 20%, per ottenere una determinazione con un margine di errore di ± 5%, sono necessari 260 colpi. Questo grado di precisione è raggiunto dopo 165 colpi per una percentuale di ferrite del 12%.

Nel complesso dei problemi che soltanto l'esame metallografico è in grado di risolvere, vi è quello di determinare le cause per le quali getti di ghisa, con composizione chimica nei limiti, presentano valori di durezza non corrispondenti a quelli fissati dalle prescrizioni. Con l'esame della struttura è possibile stabilire:

— se le operazioni di elaborazione del metallo fuso, come disossidazione, inoculazione, aggiunte di elementi alliganti in secchia, ecc., sono state condotte correttamente;

— se nel metallo sono presenti tracce di elementi inquinanti (ad esempio Pb, Bi), per la determinazione dei quali non sono sempre disponibili i mezzi di analisi necessari;

— se gli eventuali trattamenti termici sono stati effettuati con le modalità prestabilite;

— se casuali anomalie della struttura sono realmente la causa della durezza non corrispondente a quella richiesta.

Altro compito degli esami metallografici è quello di ricercare le cause di taluni difetti come risucchi, porosità, cricche a caldo od a freddo, inclusioni di gas, terra, scoria, ecc.

Una documentazione relativa ai diversi tipi di ghisa prodotti, costituita da fotomicrografie, consente di avere riferimenti per le produzioni future e di rendere possibile il confronto della qualità del prodotto.

Quanto sopra non è che una elencazione sommaria di alcuni dei molti complessi problemi che la metallografia è in grado di risolvere. Tuttavia è indubbio che gli esami metallografici, unitamente alle analisi chimiche ed alle prove meccaniche, possono offrire un valido contributo alla soluzione di molti problemi di produzione ed al miglioramento della qualità del prodotto.

Per assicurare questo risultato, è necessaria non solo la corretta interpretazione di quanto si rileva con l'esame del campione, ma anche una adeguata preparazione della sua superficie.

La preparazione dei campioni metallografici dipende dal genere di esame che si deve eseguire sul getto. Se gli esami si fanno allo scopo di mettere in evidenza determinate particolarità strutturali, come zone bianche o trotate, penetrazione di un trattamento superficiale, oppure eventuali difetti, come cricche o cavità di risucchio, e pertanto osservabili ad occhio nudo o con bassi ingrandimenti, essi sono chiamati *esami macrografici.* Se gli esami si fanno allo scopo di approfondire le osservazioni sulle particolarità strutturali o sui difetti, ricorrendo pertanto a forti ingrandimenti, essi sono definiti *esami micrografici.*

Secondo la Norma UNI 2956 devono essere considerati esami micrografici quelli eseguiti con ingrandimenti superiori a x50. Conformemente alla Norma UNI 2957 sono compresi tra gli esami macrografici quelli eseguiti con ingrandimenti inferiori a x 20. Rientrano tra questo tipo di esami anche le riduzioni fotografiche sino a 1/10 della grandezza naturale del pezzo.

Le modalità di prelievo dei campioni sono suggerite dallo scopo per cui si esegue l'esame. La tecnica della preparazione della superficie da esaminare varia per quanto riguarda la sua finitura, come si vedrà nei paragrafi che seguono

Prelievo dei campioni metallografici

La spiccata anisotropia strutturale dei getti di ghisa grigia, che trova la sua origine nella differente velocità di raffreddamento delle parti di getto con diverso spessore, rende la scelta del punto di prelievo del campione metallografico, di estrema importanza. Mentre il giudizio della composizione chimica viene espresso in base all'analisi di un campione medio, costituito cioè da saggi prelevati in diversi punti del getto, per il giudizio della struttura si dispone, generalmente, di un campione prelevato in un solo punto, che pertanto, deve essere scelto con oculatezza e senso critico.

Nei casi in cui esistano precise prescrizioni circa la struttura di un getto i campioni vengono, di regola, ricavati dalle parti che devono presentare determinate caratteristiche in relazione alle condizioni di impiego. Se l'importanza del getto è tale da non consentire il danneggiamento per il prelievo del campione, esso può essere ricavato da una provetta unita al getto stesso. La sua collocazione e la sua forma devono essere tali che la sua struttura corrisponda realmente a quella del getto. In alcuni casi, specialmente per il controllo interno di qualità, i campioni sono prelevati anche dalle provette impiegate per la determinazione della resistenza a trazione.

Sono punti obbligati di prelievo dei campioni metallografici quelli corrispondenti a zone con difetti dei quali si voglia stabilire la natura e diagnosticare la causa. Per l'esame di fratture i campioni devono essere prelevati nelle loro immediate vicinanze, possibilmente a partire dal punto stesso in cui esse hanno origine. Per una diagnosi più precisa è, talvolta, opportuno prelevare un campione da altra zona e procedere al confronto delle rispettive strutture, onde avere elementi di confronto.

Fissato il punto di prelievo del campione si deve stabilire la giacitura della sezione da esaminare. Nei getti di ghisa essa è, solitamente, normale alla loro superficie; si ha così modo di osservare le variazioni di struttura dall'esterno all'interno, la presenza eventuale di inclusioni, la profondità di penetrazione dei trattamenti di indurimento e di difetti superficiali.

La superficie del campione da preparare per l'osservazione può variare entro ampi limiti, essendo essa condizionata dallo spessore della sezione da esaminare, dal tipo di esame e dai mezzi di preparazione del provino di cui si dispone. Di solito si preparano provini tra 1,5 e 3 cm^2 di superficie. Si deve tuttavia tenere presente che provini troppo piccoli tendono ad arrotondarsi ai bordi, mentre la loro superficie risulta sfaccettata, rendendo difficile l'osservazione. Se, invece, la loro superficie è troppo grande, la lucidatura richiede un tempo eccessivamente lungo.

L'altezza dei provini deve essere tale da renderne agevole la manipolazione durante le diverse operazioni di preparazione.

Se lo spessore è troppo grande rispetto alle dimensioni della faccetta da lucidare diventa difficile mantenere nella giusta posizione il provino che, durante la polimentatura, può sfuggire di mano per l'impuntatura di uno spigolo nel panno.

Per rendere i provini di piccole dimensioni più maneggevoli o per consentirne il fissaggio nel portacampioni di macchine pulitrici, è indispensabile il loro inglobamento in sostanze plastiche o in materiali metallici. L'incastonatura in sostanze plastiche può essere fatta a caldo od a freddo. Per l'incastonatura a caldo si possono impiegare resine termoplastiche (ad esempio resine acriliche o viniliche) o termoindurenti (ad esempio fenoliche, ureiche, alchiliche). Le prime fondono a caldo e induriscono per raffreddamento e possono essere reimpiegate ripetutamente; le seconde, per effetto del calore, induriscono permanentemente e quindi non possono essere riutilizzate. Le resine termoindurenti sono tuttavia quelle di più largo impiego; per la loro trasparenza consentono di osservare le posizioni in esame del provino nel materiale che lo circonda. L'incastonatura a caldo si esegue con apposite presse idrauliche, manuali od automatiche, mediante le quali la resina in polvere viene prima fusa e poi pressata a caldo, incastonando il provino posto nell'apposito stampo. La fig. 297 mostra una di tali presse.

L'incastonatura in resina a freddo richiede l'impiego di due ingredienti: la resina, di cui esistono in commercio numerosi tipi, ed il relativo catalizzatore. Si

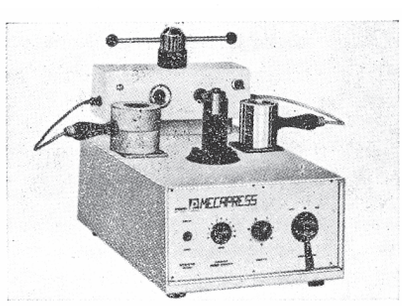


Fig. 297 - Pressa semiautomatica per incastonatura di campioni metallografici (Leitz).

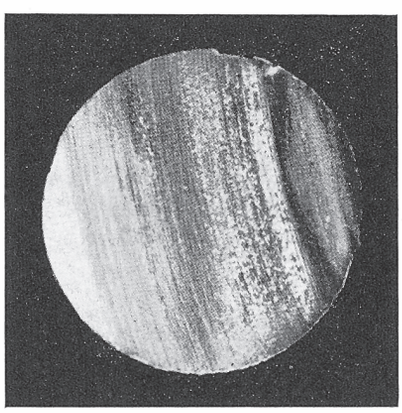
mescolano i due prodotti nelle proporzioni e con le modalità prescritte e si versa la miscela, che si presenta come un liquido molto denso, in appositi anelli di legno o di metallo di plexiglas, nei quali sono stati sistemati i provini. L'indurimento avviene in circa 20 min.

Per l'incastonatura in materiale metallico si impiegano solitamente leghe chiamate *leghe fusibili* per la loro molto bassa temperatura di fusione. Si tratta di leghe ternarie o quaternarie, contraddistinte da diversi nomi commerciali, che sono costituite da bismuto, piombo, stagno e anche cadmio, la cui temperatura di fusione varia da circa 70 °C a circa 100 °C. Le leghe fusibili hanno il vantaggio di essere reimpiegabili e di non richiedere attrezzature complesse per il montaggio dei provini. Come stampi si possono, infatti, usare anelli di diametro interno di circa 30 mm, altri di circa 10 mm, ricavati da tubi metallici e posati su piastra di appoggio con superficie molto liscia.

Il prelievo del campione dal quale ricavare il provino metallografico viene, normalmente, fatto con seghetto a mano o meccanico o mediante mole troncatrici di carborundum, corindone o diamante, ruotanti a forte velocità. La troncatura è necessaria per il prelievo di campioni da zone di getto con struttura bianca o trotata o di tempra. L'operazione richiede un raffreddamento molto energico con acqua o emulsione acqua-olio, per evitare alterazioni della struttura del provino, a causa del riscaldamento eccessivo della sua superficie. In fig. 298 è riprodotto l'aspetto di un campione, ricavato mediante troncatura, con raffreddamento insufficiente. L' alterazione della struttura, conseguente all'eccessivo riscaldamento provocato dal taglio risulta evidente dal confronto della struttura di fig. 299, corrispondente alla zona più chiara del campione e quella di fig. 300, corrispondente alla zona più scura

Preparazione dei campioni per l'esame microscopico

Le modalità da seguire per la preparazione dei campioni per l'esame microscopico dei materiali ferrosi in genere sono riportate nella Norma UNI 3137. Tuttavia



2 : 1

Fig. 298 - Assetto della sezione di un getto cilindrico troncato con eccessivo sviluppo di calore.

Fig. 299 - Alterazione della struttura per l'eccessivo riscaldamento provocato dal taglio. Zona più chiara del campione.

i campioni di ghisa grigia lamellare richiedono una particolare accuratezza per la presenza nella matrice metallica, la cui durezza è relativamente elevata, di un costituente estremamente cedevole come la grafite, le cui lamelle possono essere facilmente asportate o non apparire nella loro forma e dimensione reale. Le operazioni da effettuare, dopo il prelievo, per la preparazione dei campioni sono:

— spianatura;
— eventuale incastonatura;
— smerigliatura;
— lucidatura;
— attacco.

Spianatura

La spianatura ha lo scopo di rendere piana e regolare la porta da osservare, riducendo le rugosità prodotte dal taglio di prelievo, e di dare le dimensioni definitive al campione. L'operazione viene eseguita o con lima a taglio dolce o con mola. In quest'ultimo caso il campione deve essere raffreddato o con abbondante irrorazione o frequenti immersioni in acqua. La pressione esercitata sul provino deve essere moderata per evitare il riscaldamento eccessivo della sua superficie. Se non

Fig. 300 - Alterazione della struttura per l'eccessivo riscaldamento provocato dal taglio. Zona più scura del campione.

è necessario esaminare il bordo, come nel caso di fratture, e se il provino non viene incastonato, è opportuno che gli spigoli vengano arrotondati per evitare lacerazioni del panno di lucidatura.

Smerigliatura

Dopo spianatura la superficie risulta scabra, decisamente non adatta all'esame microscopico, non solo per le rigature dovute all'utensile impiegato ma anche per le deformazioni plastiche strutturali indotte negli strati di metallo sottostanti. Quando una superficie metallica viene scalfita con un materiale più duro, si ha uno scorrimento plastico del metallo, con conseguente incrudimento di uno strato più profondo della scalfittura. Il metallo adiacente ad essa risulta quindi in condizioni strutturali anomale. Con la smerigliatura si deve pertanto raggiungere il duplice scopo di ridurre progressivamente la profondità delle rigature sino a renderle tanto fini da consentirne l'eliminazione totale e facile con la lucidatura successiva e, inoltre, di asportare lo strato di metallo incrudito.

La smerigliatura si esegue su fogli di carta abrasiva, fissata su una lastra di vetro piana, a grana progressivamente decrescente da 0 a 0000 oppure 00000. Il campione deve essere mantenuto nella stessa posizione per tutta la durata di ogni stadio della smerigliatura, in modo che le rigature risultino parallele. Ad ogni passaggio allo stadio successivo il campione deve essere ruotato di 90° rispetto alle rigature dello stadio precedente e mantenuto in tale posizione per tutta la durata della passata, vale a dire sino alla loro totale eliminazione.

La pressione esercitata sul campione deve essere appena sufficiente per consentire un buon taglio dell' abrasivo, senza riscaldarlo per evitare di frantumare i grani. Anche la velocità con cui si fa scorrere il campione sulla carta abrasiva deve essere regolata in modo da ottenere la massima efficacia nell'abrasione senza provocarne il riscaldamento. Prima di passare da una carta abrasiva alla successiva più fine il campione deve essere accuratamente lavato in acqua corrente, per liberarlo di ogni traccia di abrasivo.

Il metodo che fornisce i risultati migliori è quello di eseguire la smerigliatura in corrente di acqua su carte abrasive a base di carborundum, idrorepellenti. Le carte sono fissate su un apposito dispositivo sul quale scorre un velo di acqua, oppure incollate su dischi rotanti alla velocità di circa 150 giri/min, montati su macchine pulitrici, munite di condotti per l'irrorazione dei provini. La fig. 301 mostra un tipo di tali macchine. Con la smerigliatura in corrente di acqua si ottiene, oltre ad un raffreddamento molto efficace del campione, un lavaggio continuo delle carte con asportazione delle particelle di metallo abrase dal campione e dei grani di abrasivo staccati dalle carte stesse. Il velo di acqua, oltre a non rendere necessario il lavaggio del campione quando viene passato da una carta a quella successiva, agisce come lubrificante favorendone lo scorrimento sull'abrasivo. Il carborundum è un abrasivo molto duro perciò consente un'abrasione molto rapida e l'incrudimento degli strati superficiali risulta perciò molto ridotto. Generalmente per il primo stadio di smerigliatura si impiega carta di carborundum No. 249 (dim. grani 70 pe) per

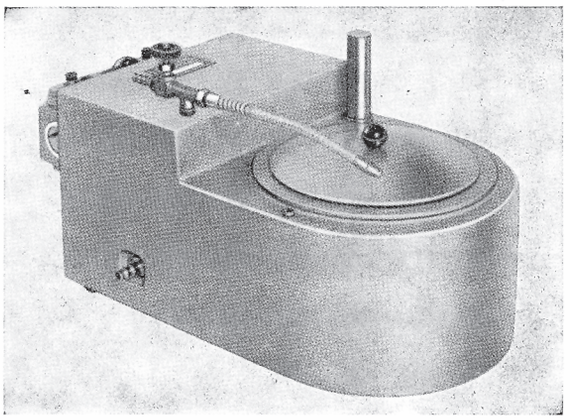


Fig. 301 - Pulitrice per campioni metallografici.

asportare lo strato incrudito; per le passate successive si impiegano le carte No. 320 (35 pe), No. 400 (25 pe), No. 600 (15 pe). Se le rigature dopo spianatura sono molto profonde il campione può essere dapprima passato su carta abrasiva No. 180 (110 pe); se la passata è eseguita a secco, il campione deve essere lavato in acqua corrente prima di venire trasferito alle carte umide. Ultimata la smerigliatura il campione, dopo lavaggio in acqua corrente, viene passato alla lucidatura.

Lucidatura

Scopo della lucidature è di eliminare le rigature e quindi di rendere speculare la parte del campione da osservare. Questo risultato si ottiene con un'ulteriore abrasione della superficie del campione, impiegando a questo scopo abrasivi molto fini in sospensione in un liquido o incorporati in una pasta. L'abrasivo più impiegato per la ghisa è l'allumina in sospensione in acqua distillata. Con la sospensione si umetta un feltro o un panno di velluto normalmente teso su un disco rotante a 250-300 giri/min. Il panno deve essere mantenuto costantemente umido con acqua distillata o con aggiunte di sospensione per tutta la durata dell'operazione. Il campione può essere tenuto a contatto del panno a mano o mediante bracci portacampione, che assicurano una pressione costante su di esso ed adeguabile al tipo di materiale da lucidare.

È praticamente indispensabile servirsi per la lucidatura di una macchina pulitrice, dato che l'esecuzione manuale dell'operazione è molto laboriosa e richiede perciò un tempo troppo lungo. Esistono in commercio molti tipi di macchine con le quali è possibile eseguire sia la smerigliatura che la lucidatura.

L'impiego delle paste diamantate con il giusto grado di finezza (da 0 a 2 pe) ha il vantaggio di rendere più rapida la lucidatura dei campioni di ghisa. Tali paste vengono distribuite su speciali panni di supporto, autoadesivi, applicati sui dischi della macchina pulitrice. Per facilitare la distribuzione uniforme della pasta sul panno e per favorire lo scorrimento del campione, le paste sono mescolate con uno speciale solvente che agisce anche come lubrificante.

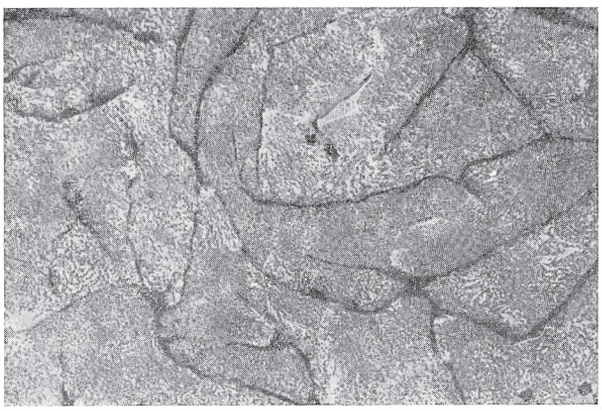


Fig. 302 - Lo strato di metallo plastico non è stato del tutto rimosso.

Con la smerigliatura vengono asportati gli strati più esterni delle particelle di grafite e si provoca uno scorrimento del metallo della matrice, per scorrimento plastico: si ricoprono così mascherandole, le piccole cavità lasciate dalla grafite asportata.

Se la lucidatura è incompleta lo strato di metallo plastico (strato di Belby) non viene rimosso del tutto: perciò le lamelle di grafite si presentano con un contorno irregolare (fig. 302).

Quando, invece, tale strato è asportato totalmente, le lamelle di grafite appaiono come inclusioni grigie con bordi nettamente stagliati (fig. 303). L'eliminazione dello strato plastico è resa più facile passando il campione, dopo smerigliatura, su pasta diamantata di 6 pe. Se si tratta di materiale tenero, come ad esempio la ghisa grigia ricotta, si può fare seguire una seconda passata su pasta diamantata di 1 pe prima della finitura con allumina di 0,1 pe.

Si accelera l'asportazione dello strato superficiale di metallo che ha risentito della smerigliatura, con un attacco ripetuto ad ogni stadio della finitura.

Tra uno stadio della lucidatura e quello successivo si deve detergere accuratamente con lavaggio con acqua ed alcool la superficie del campione, per asportare ogni traccia di abrasivo dello stadio precedente.

Fig. 303 - Lo strato di metallo plastico è stato asportato totalmente.

Quando la lucidatura è ultimata il campione deve essere lavato in acqua corrente e con alcool e quindi asciugato con un getto di aria fredda. Se non si procede subito all'attacco chimico, per mantenere indefinitamente intatta la lucentezza della superficie lucidata, i campioni devono essere conservati in essiccatori a gelo di silice, per proteggerli dal pulviscolo atmosferico e dall'umidità

L'attacco chimico

Dopo la lucidatura speculare la superficie del campione si presenta al microscopio bianca, brillante ed in essa sono discernibili soltanto i costituenti con colore nettamente diverso, come le lamelle di grafite ed i cristalli di solfuro di manganese, oppure con durezza molto elevata, come la cementite libera, gli altri carburi in genere, la steadite.

Per rendere evidenti gli altri costituenti, la superficie lucidata deve essere attaccata con un reattivo opportunamente scelto. Attualmente è disponibile un grande numero di reattivi chimici la cui azione si sviluppa in modi diversi. Essi possono provocare la dissoluzione selettiva di alcuni costituenti con prodotti di reazione solubili o la dissoluzione con formazione di prodotti di reazione insolubili che formano pellicole sottili, trasparenti ed aderenti che si colorano per i fenomeni di interferenza caratteristici delle lamine sottili.

Si rende così possibile l'individuazione dei diversi costituenti: o per le differenze di livello create tra di essi dall'attacco, con conseguenti effetti di ombreggiatura, o per la diversa colorazione assunta dalla pellicola formatasi su di essi.

La durata dell'attacco dipende dalla concentrazione del reattivo, dalla sua attività chimica e dalla solubilità delle singole fasi. La velocità di attacco dipende dalla natura chimica del metallo, l'orientamento dei cristalli, il grado di incrudimento della superficie e la finezza delle fasi presenti.

L'attacco deve essere tanto più leggero, quanto più elevato è l'ingrandimento impiegato, in considerazione della minore profondità di campo degli obiettivi da impiegare.

Nella tab. XXII sono riportati i reattivi di attacco di impiego più comune per gli esami micrografici. Per ognuno di essi, oltre alla composizione, sono indicate le modalità di preparazione, di impiego e la durata dell'attacco.

I reattivi diluiti o sciolti in alcool hanno un'azione più lenta di quelli in acqua. Tra i reattivi per i quali sono possibili diverse concentrazioni della soluzione, sono preferibili quelli più diluiti che consentono di graduare e regolare maggiormente l'intensità dell'attacco.

Preparazione dei campioni per l'esame macroscopico

Il procedimento di prelievo, preparazione ed attacco dei campioni di materiali ferrosi per l'esame macroscopico sono riportati nella Norma UNI 3138.

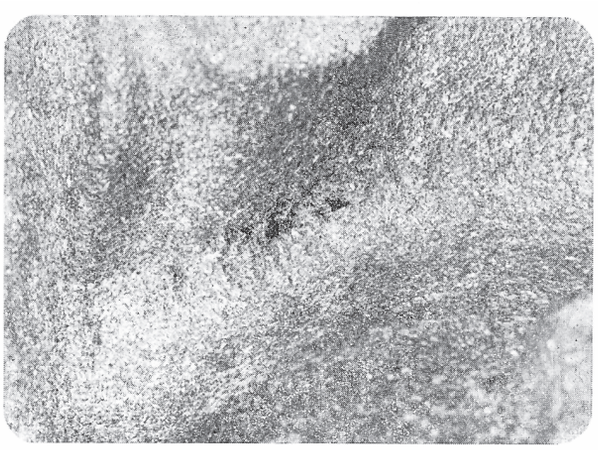
Il prelievo dei campioni viene effettuato con le stesse modalità previste per i campioni per esami microsco-

Tabella XXII - Reattivi di attacco per esami micrografici.

N°	Denominazione	Composizione	Impiego e durata attacco
1	Nital	1-5 ml acido nitrico 1,40 100 ml alcool etilico o metilico	Scurisce la perlite, mette in evidenza i grani di ferrite. 20 sec. ÷ 1 min Reattivo di carattere generale.
2	Picral	4 g acido picrico 100 ml alcool etilico o metilico	Mette in evidenza le strutture molto fini, non mette in evidenza i grani di ferrite come il Nital. Spesso si impiegano successivamente i reattivi 1 e 2. 20 sec. ÷ 1 min
3	Schrader	0,3 g acido picrico O, 0,2 ml acido nitrico 1,40 100 ml alcool etilico o metilico	Mette in evidenza le strutture molto fini. Questa soluzione sostituisce gli attacchi successivi con 1 e 2 - Da qualche secondo a 1 min.
4	Stead Le Chatelier	1 g cloruro rameico 4 g cloruro di magnesio 1 ml acido cloridrico 1,19 20 ml acqua distillata 100 ml alcool etilico	I sali vengono sciolti nell'acqua calda; alla soluzione si aggiunge l'alcool etilico e l'acido. Si immerge il campione per circa 1 min e si ripete l'attacco se necessario. Mette in evidenza le segregazioni di fosforo e di altri elementi, permettendo così di rilevare le celle eutettiche.
5	Picrato di sodio	2 g acido picrico 25 g idrossido di sodio 100 ml acqua distillata	Si scioglie l'idrossido di sodio nell'acqua e si aggiunge l'acido picrico. La soluzione si impiega fresca dopo averla scaldata per circa mezz'ora a bagno maria. Si immerge il campione nella soluzione a circa 50 °C o superiore per 5 ÷ 10 min. Colora la cementite ed i carburi con Cr > 10%. Mette in evidenza il fosfuro di ferro. Talvolta si effettua un attacco preliminare con 1.
6	Murakami	10 g ferro-cianuro di potassio 10 g idrossido di potassio 100 ml acqua distillata	Viene impiegato a freddo o bollente per 5-10 min. La soluzione non si conserva. Colora i carburi contenenti cromo, colora nettamente il fosfuro di ferro. Con un attacco prolungato la ferrite assume una colorazione bruna, mentre l'austenite rimane inalterata.
7	Murakami modificato	30 g ferro-cianuro di potassio 30 g idrossido di potassio 60 ml acqua distillata	La soluzione deve essere impiegata fresca e bollente. La ferrite si colora in giallo bruno, l'austenite resta inalterata.
8	WW6	4 g cloruro ferrico 40 ml acido solforico 2 g solfito di sodio 100 ml acqua distillata	Rende evidenti le dendriti di austenite formatesi durante la solidificazione.

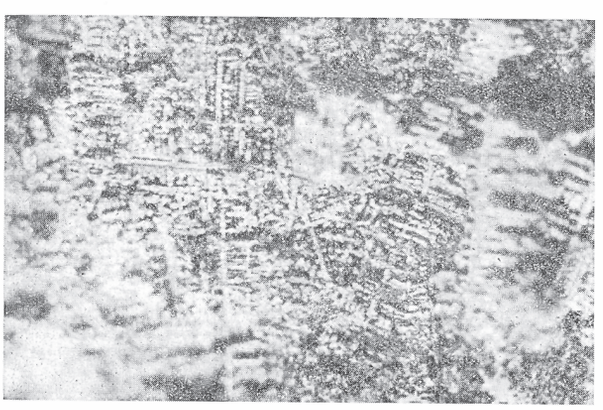
pici, dovendosi evitare, anche in questo caso, ogni causa di alterazione del materiale da esaminare. La dimensione dei campioni può variare entro limiti molto ampi, dovendosi, talvolta, esaminare intere sezioni di getti.

Il grado di finitura della loro superficie varia, invece, a seconda dello scopo dell'esame macroscopico. Esso può, infatti, essere condotto sulla superficie naturale di fusione del getto, come nel caso di difetti affioranti (fig. 304), oppure su sezioni gregge di taglio con sega o con mola, come quando si deve stabilire la natura di taluni difetti di cavità (fig. 305), o dopo spianatura alla mola per rivelare difetti di piccole dimensioni. In qualche caso si rende necessaria una finitura analoga a quella dei campioni micrografici come per l'esame della grossezza delle celle eutettiche o della struttura dendritica primaria della ghisa.



×1

Fig. 304 - Difetto di cavità affiorante.



×5

Fig. 305 - La struttura dendritica delle pareti della cavità di fig. 304, conferma che trattasi di risucchio.

Quando è necessaria la levigatura mediante carta abrasiva, il grado di finitura dipende dall'intensità di attacco dei reattivi da impiegare. Quelli deboli richiedono un grado di finitura più spinto dei reattivi più energici, che attaccano più profondamente la superficie del campione. Per la smerigliatura si procede con le stesse modalità indicate per i campioni per esami microscopici. Dopo spianatura con mola o con lima, il campione viene passato su carte abrasive a grana progressivamente più fine. Generalmente è sufficiente una finitura su carta 0000, oppure 600 se l'operazione è eseguita su carta di carborundum in corrente di acqua. Ad ogni cambio di carta si deve incrociare la direzione di passata, come per i campioni micrografici.

Prima dell'attacco la superficie del campione deve essere liberata da ogni impurezza e, in particolare, da sostanze grasse. Pertanto essa deve essere accuratamente lavata con un tampone imbevuto di alcool e quindi asciugata con aria calda. Per controllare se la sgrassatura è completa, è sufficiente immergere il campione in acqua che si deve distribuire uniformemente sulla superficie senza formare gocce.

L'attacco chimico

Generalmente gli esami macroscopici richiedono un attacco più profondo di quelli microscopici, si devono quindi impiegare reattivi più energici. Talvolta per rendere più attiva la loro azione l'attacco è effettuato a caldo, a temperatura compresa tra 50 °C e 100 °C. Dopo attacco i campioni vengono accuratamente lavati in acqua corrente, quindi con alcool e, infine, asciugati in corrente di aria moderatamente calda.

L'attacco acido, corrodendo i bordi delle crepe, rende evidenti anche quelle più fini e rivela variazioni strutturali, segregazioni ed inclusioni.

Nella tab. XXIII sono riportati i reattivi di esclusivo impiego per esami macroscopici, sebbene allo scopo talvolta possano essere impiegati anche reattivi che, come i rameici, sono classificati tra quelli per esami micrografici, come quando si devono mettere in evidenza celle eutettiche di grosse dimensioni.

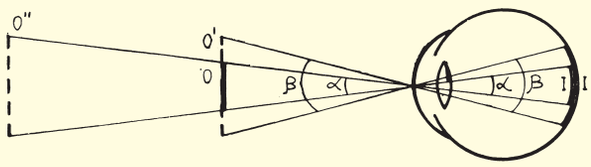


Fig. 306 - La dimensione apparente dell'oggetto cambia con l'angolo visuale.

Il microscopio metallografico

La differenza fondamentale fra il microscopio per biologia e mineralogia e quello per metallografia risiede nel diverso modo di illuminazione del campione. Nel primo, il fascio luminoso proveniente dal complesso illuminatore è trasmesso all'obiettivo attraverso il campione in esame. Nel secondo l'osservazione avviene per riflessione della luce da parte della superficie da esaminare.

Prima di descrivere le diverse parti che compongono il microscopio, si ritengono opportuni alcuni semplici richiami sul concetto di *ingrandimento*, dato che la sua funzione è appunto quella di fornire di un oggetto di piccolissime dimensioni una immagine molto ingrandita. La dimensione apparente di un oggetto dipende dall'angolo visuale sotto cui è visto. Un oggetto 0 viene visto sotto un angolo visuale α. Un secondo oggetto O', di dimensioni maggiori di O, posto alla stessa distanza dall'occhio, viene visto sotto un angolo β, maggiore di α. Se si allontana gradualmente dall'occhio l'oggetto O', l'angolo β diminuisce sino a diventare uguale ad α quando viene raggiunta la posizione O''. I due oggetti O e O', visti sotto lo stesso angolo visuale α, hanno, apparentemente, la stessa dimensione (fig. 306). Per ingrandire l'immagine apparente di un oggetto è, quindi, necessario aumentare l'angolo visuale sotto cui esso è osservato, avvicinandolo all'occhio. Ma, essendo l'adattabilità dell'occhio umano, alla visione assai ravvicinata, limitata, è necessario ricorrere a mezzi ottici che lo aiutino ad aumentare lo spazio angolare da esso abbracciato.

Tabella XXIII - Reattivi per attacchi macrografici.

N°	Denominazione	Composizione	Impiego e durata attacco
1	Acido nitrico diluito	25 ml acido nitrico 1,40 75 ml acqua distillata	Immergere il campione nella soluzione riscaldata a 70 °C per circa 40 sec o a freddo. Mette in evidenza segregazioni, porosità, cricche e profondità di penetrazione dei trattamenti superficiali.
2	Acido cloridrico diluito	50 ml acido cloridrico 1,19 50 ml acqua distillata	Come il reattivo 1.
3	Acido solforico diluito	10 ml acido solforico 1,84 100 ml acqua distillata	Generalmente impiegato a caldo (60-80 °C) con una durata di attacco da 20 min ad 1 h. Serve come i reattivi 1 e 2.
4	Fry	1,5 g cloruro ramico 30 ml acido cloridrico 1,19 30 ml alcool etilico 95 ml acqua distillata	Si immerge il campione nella soluzione per circa 3 h. Si asporta il deposito di rame con un batuffolo di cotone imbevuto di ammoniaca. Si passa leggermente su carta abrasiva 0 oppure 00. Mette in evidenza le segregazioni di fosforo. Le zone con poco fosforo non sono attaccate.

L'occhio umano è un sistema ottico dotato della proprietà di *accomodamento*; esso è cioè in grado di consentire la visione distinta di oggetti la cui distanza varia dall'infinito (punto remoto) sino ad una distanza di circa 20 cm (punto prossimo). In posizione di riposo l'occhio è accomodato all'infinito ma può restare accomodato, senza sforzo sensibile, sino alla distanza di circa 25 cm che viene definita *distanza della visione distinta*. Questa distanza viene, convenzionalmente, presa come riferimento per la valutazione dell'ingrandimento. Si assume, infatti, come ingrandimento unitario quello di un'immagine di dimensioni 9 x 12 cm, osservata da una distanza di 25 cm. A questa distanza l'occhio abbraccia tutta l'immagine, senza doverla osservare a più riprese. Se l'immagine si trova a distanza maggiore, per vederla distintamente essa deve essere ingrandita secondo un coefficiente dato dal rapporto, detto fattore di ingrandimento:

$$\text{fattore di ingrandimento} = \frac{\text{distanza fra osservatore e immagine}}{25 \text{ cm}}$$

Se un'immagine di 9 x 12 cm viene osservata alla distanza di 2,5 m, essa deve essere ingrandita di un fattore: $\frac{250}{25} = 10$ volte.

In microscopia ed in fotomicrografia il termine « ingrandimento » di un oggetto è, invece, espresso dal rapporto fra la dimensione lineare di un elemento dell'immagine e la dimensione reale di tale elemento. Così nel caso di una lente di ingrandimento (fig. 307) l'ingrandimento è dato dal rapporto fra la distanza apparente tra i punti A'B' dell'immagine I e la distanza reale dei punti AB dell'oggetto O. Il valore dell'ingrandimento di una lente o di un sistema di lenti è dato dal rapporto:

$$G = \frac{250}{f} \text{ mm}$$

in cui f è la distanza focale, vale a dire la distanza del fuoco (punto di convergenza di un fascio di raggi paralleli che attraversano la lente) dal centro ottico della lente o del sistema ottico. Solitamente l'ingrandimento si esprime in *diametri*, essendo espresso dal rapporto dal diametro apparente dell'immagine al diametro reale dell'oggetto visto ad occhio nudo.

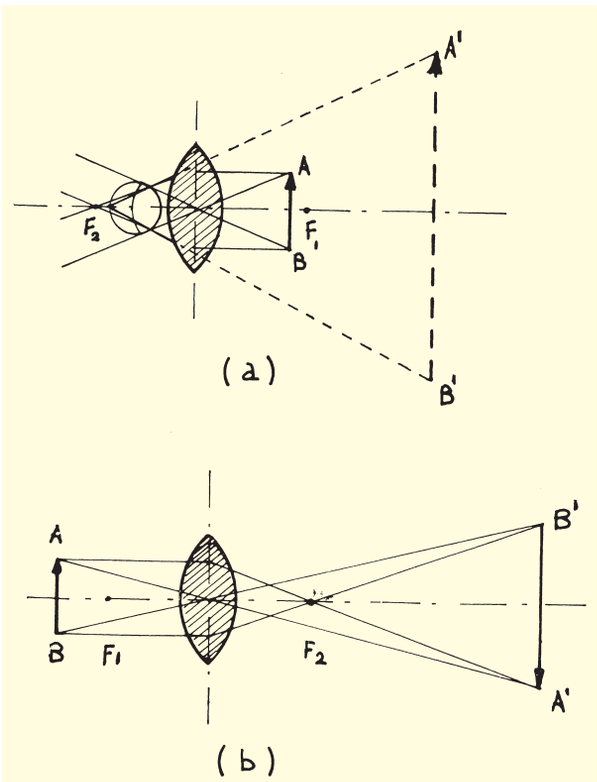


Fig. 307 - Schema di formazione delle immagini:
a) con una lente di ingrandimento;
b) con un obiettivo.

Microscopio semplice e microscopio composto

Si è visto che l'immagine apparente di un oggetto è tanto più grande quanto più esso è prossimo all'occhio, vale a dire quanto più grande è l'angolo visuale sotto il quale esso è visto. Per la scarsa possibilità di accomodamento a distanze molto ravvicinate, un oggetto non può essere avvicinato all'occhio a meno di circa 20 cm, poiché a distanza minore l'immagine appare confusa. La visione diverrà distinta solo se tra occhio ed oggetto si interpone una lente di ingrandimento, che costituisce un microscopio *semplice* (fig. 307a).

Se un oggetto AB viene collocato davanti alla lente, a distanza inferiore a quella focale, si ottiene un'immagine A'B', ingrandita, diritta, e virtuale in quanto può essere osservata solo da un osservatore il cui occhio si trovi tra il secondo fuoco F_2 e la lente. Quanto più l'oggetto è vicino al primo fuoco F, tanto più grande e lontana appare l'immagine; ma perché essa appaia nitida all'osservatore si deve formare alla distanza della visione distinta. Si può aumentare l'ingrandimento diminuendo la distanza focale della lente, ma questo accorgimento trova limitazioni nelle difficoltà tecniche che si incontrano nella sua attuazione.

Per ottenere ingrandimenti molto elevati si deve perciò ricorrere al microscopio *composto,* i cui elementi fondamentali sono l'obiettivo e l'oculare. Funzione dello obiettivo è di accogliere l'immagine dell'oggetto e proiettarla ingrandita verso l'oculare. Si consideri l'obiettivo come una semplice lente convergente, notando che la sostanza delle cose non cambia con altri tipi di lenti. Di un oggetto AB, posto a distanza maggiore della distanza focale f, esso fornisce un'immagine A'B', ingrandita, capovolta e reale, potendo essere raccolta su uno schermo o su una lastra fotografica (fig. 307b). Se la distanza tra oggetto e lente è inferiore alla distanza focale, l'immagine, formandosi all'infinito, diventa infinitamente grande e quindi non più percettibile.

Le considerazioni teoriche sopra riportate si riferiscono a lenti infinitamente sottili e con apertura infinitamente piccola, ma servono a chiarire la funzione dei principali elementi del microscopio composto il cui funzionamento si può, molto schematicamente, descrivere come segue. L'obiettivo O_b raccoglie l'immagine dello oggetto AB, posto a distanza leggermente maggiore di quella focale (fig. 308) e ne fornisce l'immagine reale, capovolta, ingrandita A_1B_1. Questa immagine intermedia

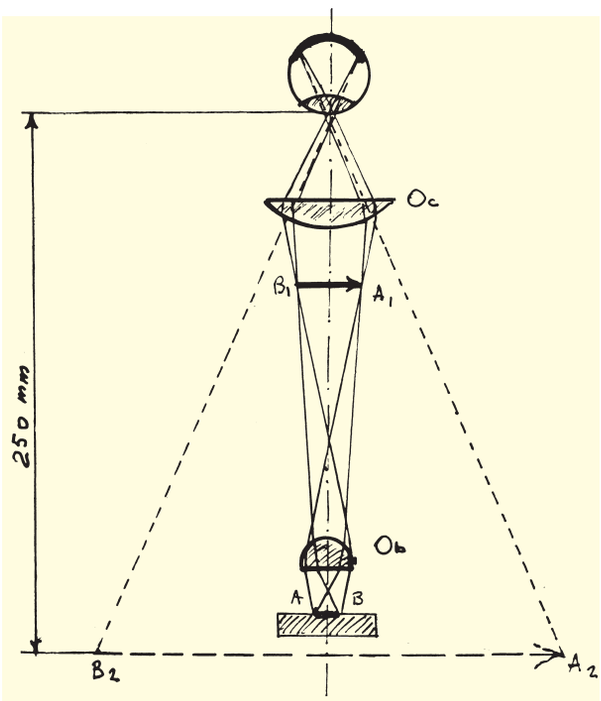


Fig. 308 - Schema di formazione dell'immagine in un microscopio composto.

viene osservata con una lente convergente, l'oculare O_c, che agisce come lente di ingrandimento, poiché essa si forma tra il fuoco e la lente stessa, secondo quanto si è fatto rilevare precedentemente. L'oculare fornisce quindi un'immagine A_2B_2, ulteriormente ingrandita, diritta rispetto ad A_1B_1 ma capovolta rispetto ad AB.

In condizioni di funzionamento corretto del microscopio, l'immagine finale dell'oggetto si forma a 25 cm dall'occhio.

Si è trattato dell'oculare e dell'obiettivo come se fossero semplici lenti. In realtà, come si vedrà in seguito, essi sono dei sistemi ottici, composti da più lenti, studiati per correggere determinati difetti delle immagini.

L'illuminazione

La nitidezza dell'immagine e la risoluzione dei particolari dipende in gran parte dall'illuminazione. Due sono i sistemi fondamentali con cui un preparato, da osservare al microscopio, può essere illuminato. Uno è costituito dall'illuminazione in luce trasmessa se il preparato è trasparente, l'altro dall'illuminazione in luce riflessa quando il preparato è opaco, come nel caso dei campioni metallografici.

I due sistemi possono venire realizzati in due modi in *campo chiaro* e in *campo scuro*. Nel caso dell'osservazione in luce trasmessa in campo chiaro, che è il più diffuso, si ottiene facendo attraversare il preparato dal fascio luminoso proveniente direttamente dalla sorgente. Si può dire che si osserva la sorgente di luce attraverso il preparato del quale si vedono spiccare le particolarità strutturali sul fondo luminoso.

Se l'oggetto è opaco l'illuminazione della superficie da osservare si può ottenere solo facendo giungere, normalmente ad essa e attraverso l'obiettivo, il fascio luminoso. Se la superficie è speculare il campo osservato appare chiaro, perché i raggi luminosi che incidono su di essa, vengono tutti rinviati nella stessa direzione e il campo dell'oculare risulta completamente illuminato.

La sorgente luminosa è, per lo più, costituita da una lampada a incandescenza, con filamento concentrato, che assorbe 5-8 A con una tensione dell'ordine di 6 V. Questo tipo di lampada, per breve tempo, può sopportare sovratensioni di circa il 30%. Ciò consente di ottenere una luce più attinica, cioè più ricca di raggi ultravioletti, che favorisce una maggior risoluzione dei dettagli dell'immagine.

I raggi luminosi emessi dalla sorgente S (fig. 309) sono raccolti dal condensatore C, sistema ottico a due lenti, con il quale si ottiene un fascio di luce stretto e molto intenso. Esso riscontra la lente L_1, munita di diaframma ad iride D_a (diaframma di apertura), sul quale si forma l'immagine, non puntiforme, della sorgente. Questo diaframma si comporta, quindi, come una sorgente di luce secondaria; regolando la sua apertura si intercetta una superficie più o meno estesa dell'immagine e si agisce, in tal modo, sulla quantità di luce che raggiunge l'obiettivo. Il fascio luminoso raggiunge, in seguito, il diaframma D_c (diaframma di campo) e un sistema di lenti L_2, L_3, disposte in modo tale che dopo riflessione sulla lastra I, forniscono l'immagine della sorgente secondaria sulla superficie lucidata del campione C_p. Con questo dispositivo ottico, dovuto a Köhler,

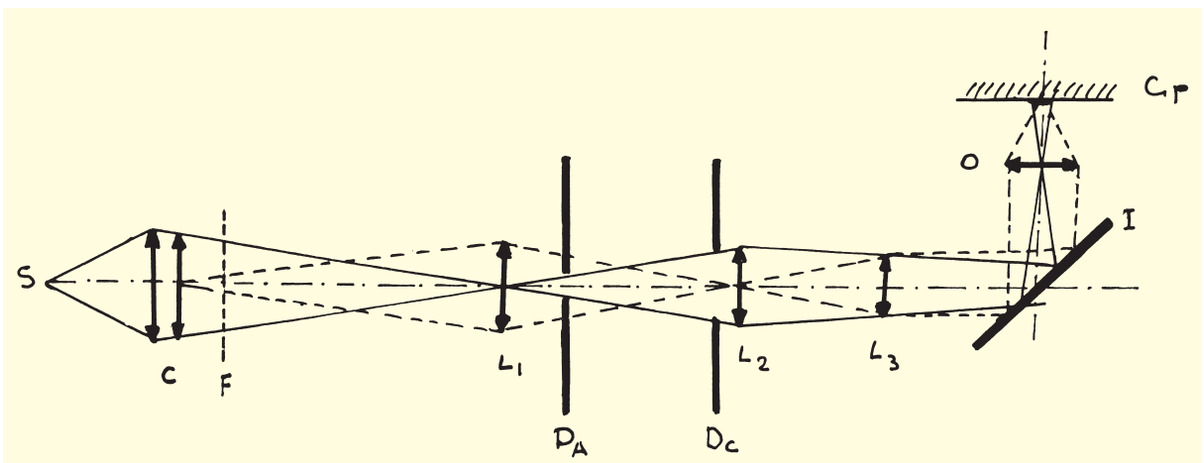


Fig. 309 - Dispositivo ottico di Köhler.

si ottiene l'illuminazione uniforme di una zona circolare che costituisce il campo chiaro nell'osservazione in luce riflessa. Scopo principale del diaframma di campo, la cui immagine si forma pure sulla superficie lucidata, è quello di ridurre le diffusioni e le riflessioni dei raggi luminosi che si verificano lungo il loro percorso, migliorando, quindi, il contrasto dell'immagine.

L'*illuminatore* è il dispositivo ottico che caratterizza il microscopio metallografico e che consente di illuminare la superficie del campione attraverso l'obiettivo. Esso riceve il fascio luminoso dalla sorgente e lo invia sulla superficie del campione attraverso l'obiettivo, dopo riflessione di 90°.

Tale riflessione può essere ottenuta mediante un prisma a riflessione totale: tipo Nachet (fig. 310a), con una sottile lamina di cristallo a facce piane e parallele, inclinata di 45° rispetto all'asse dell'obiettivo, o tipo Beck (fig. 310b). Con tali dispositivi l'obiettivo assume la duplice funzione di concentrare i raggi luminosi sulla superficie del campione e di trasmetterne l'immagine ingrandita. Come si può rilevare dallo schema di fig. 310a, il fascio luminoso, deviato dal prisma in direzione normale a quella di incidenza, attraversa l'obiettivo e per la rifrazione dovuta a tale sistema ottico, incide sulla superficie del campione con un determinato angolo. Essendo l'angolo di riflessione uguale a quello di incidenza, il fascio luminoso viene rinviato nella stessa direzione dell'asse del tubo, ad una estremità del quale è montato l'oculare.

Con questo artificio solo metà dell'obiettivo funziona realmente come tale e l'illuminazione dell'oggetto risulta alquanto obliqua, con riduzione del potere risolvente. Si ottiene però una maggiore concentrazione di luce sull'oggetto.

La lastra di vetro, inclinata di 45° rispetto all'asse del tubo del microscopio, come indicato nello schema di fig. 310b, funziona da specchio per i raggi provenienti dalla sorgente luminosa, ma si lascia anche attraversare dai raggi riflessi dalla superficie del campione. Con questo sistema si ottiene molto più facilmente l'omogeneità di illuminazione del campo di osservazione e non viene limitata l'apertura dell'obiettivo, utile per la formazione delle immagini. Tuttavia, a causa delle riflessioni multiple sulle due facce della lastra di vetro, si ha una notevole riduzione della luminosità del fascio di luce. Si rende perciò necessario l'impiego di sorgenti luminose più intense che con il prisma. Si ha tuttavia un maggiore potere risolvente ma le immagini appaiono spesso meno contrastate. La lastrina di cristallo è quindi preferibile per ingrandimenti elevati. Nei moderni microscopi è possibile inserire istantaneamente l'uno o l'altro dei due dispositivi di riflessione.

L'illuminazione in luce trasmessa a *campo oscuro* si ottiene facendo pervenire all'obiettivo i raggi luminosi sotto angoli tali che esso non può più riceverli direttamente dalla sorgente, ma può accogliere solo quelli deviati per riflessione dagli elementi di struttura del preparato. Cosicché l'occhio non osserva più la sorgente luminosa non ricevendo direttamente i raggi che essa emette e il campo risulta quindi scuro mentre risaltano, luminosi, i particolari della struttura sui quali i raggi si riflettono. Perciò l'obiettivo in fondo scuro fornisce un'immagine che si può considerare come il negativo di quella ottenibile in fondo chiaro.

L'illuminazione in luce riflessa a campo scuro è ottenuta con obiettivi speciali, mediante i quali la superficie del campione è illuminata obliquamente. Se un campione metallografico, perfettamente speculare viene illuminato con raggi sufficientemente inclinati da essere fuori del campo dell'obiettivo, la sua superficie appare totalmente nera. In un campione attaccato i costituenti non attaccati suscitano raggi riflessi che non entrano nell'obiettivo ed appaiono quindi scure all'osservatore. I costituenti attaccati formano un grande numero di parti, alcune delle quali hanno l'inclinazione voluta per riflettere i raggi luminosi in una direzione tale da poter essere accolti dall'obiettivo (fig. 311). Analogamente a quanto si verifica nell'osservazione in luce trasmessa,

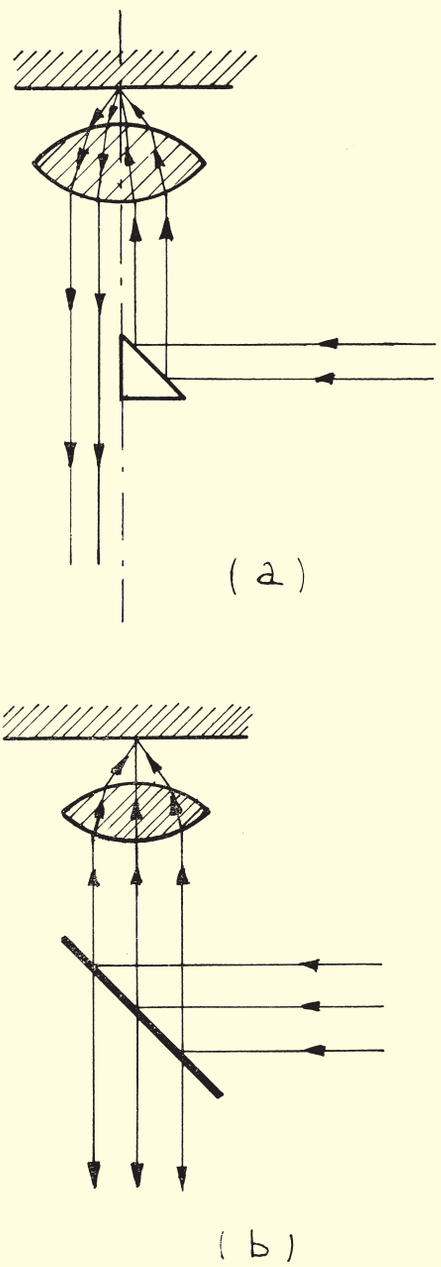


Fig. 310 - a) Illuminatore tipo Nachet.
b) Illuminatore tipo Beck.

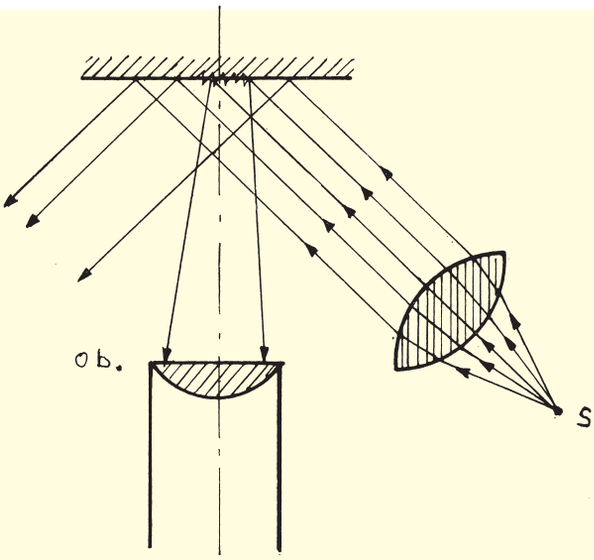


Fig. 311 - Illuminazione obliqua.

l'immagine ottenuta con l'illuminazione in campo scuro risulta quindi come complementare di quella ottenuta in campo chiaro.

L'illuminazione obliqua unilaterale è applicabile solo con piccoli ingrandimenti e non risulta uniforme in tutto il campo. Questo inconveniente è evitato con l'illuminazione obliqua concentrica ottenuta con un fascio di luce conico molto aperto.

Il campo scuro è ottenuto collocando sul cammino dei raggi luminosi provenienti dalla sorgente uno schermo anulare, in tal modo la luce incide sull'illuminatore secondo una corona circolare (fig. 312). La luce riflessa passa all'esterno di uno speciale obiettivo, contornato da un riflettore concavo che invia sul campione un fascio conico di raggi luminosi che lo illumina obliquamente in modo concentrico. Con questo sistema si ottiene di aumentare il contrasto tra zone in ombra e zone illuminate rendendo più evidenti le irregolarità di rilievo nei campioni attaccati. Inoltre, data la grande apertura del cono luminoso viene migliorata sensibilmente la risoluzione.

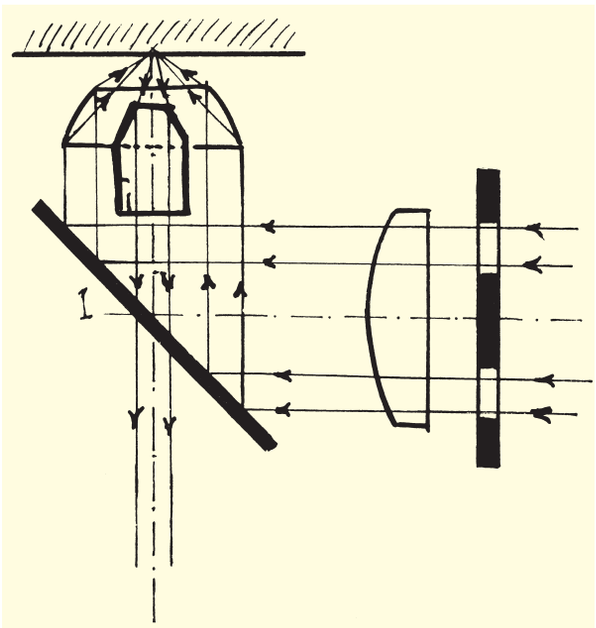


Fig. 312 - Illuminazione in campo scuro.

Altri metodi di illuminazione

Altri artifici di illuminazione consentono di ampliare il campo di azione del microscopio metallografico ottico. Ci limiteremo a breve cenni su alcuni di essi, essendo la loro applicazione limitata ad esami del tutto particolari, generalmente non eseguiti nel corso dei controlli correnti dei getti di ghisa.

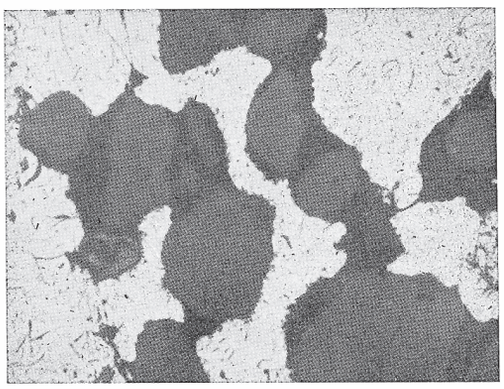
Il dispositivo di illuminazione in *contrasto di fase*, consente di provocare sfocamento sulla luce riflessa dal campione, quando tra i diversi microcostituenti esistono differenze di livello che si traducono in differenze di luminosità e di colore. Con questo sistema è quindi possibile distinguere costituenti che con illuminazione normale, apparirebbero identici per mancanza di contrasto. Per questo tipo di illuminazione la lucidatura e l'attacco del campione sono particolarmente importanti per ottenere quel rilievo dei microcostituenti, che è la condizione fondamentale per la loro identificazione.

L'illuminazione in luce polarizzata si ottiene con l'inserimento, davanti al condensatore, di un elemento filtrante (polarizzatore), che polarizza la luce linearmente. La luce polarizzata presenta proprietà differenti in diverse direzioni normali alla direzione di propagazione. Se l'analizzatore ed il polarizzatore hanno lo stesso orientamento il campo appare chiaro all'oculare. Facendo ruotare l'analizzatore la luminosità del campo diminuisce e con una rotazione di 90° il campo diventa completamente scuro, si ha cioè l'estinzione. Proseguendo nella rotazione il campo torna a schiarirsi con un massimo di luminosità a 90°. Questo tipo di illuminazione trova applicazione specialmente per l'identificazione di inclusioni non metalliche, che assumono colorazioni diverse con il sistema in estinzione. Ad esempio le inclusioni di sabbia si distinguono per il loro colore chiaro da quelle di scoria che si presentano di colore scuro (figg. 313 e 314).

Gli obiettivi

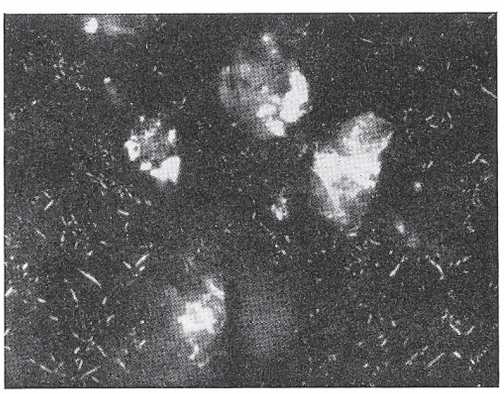
La qualità dell'immagine dipende essenzialmente dall'obiettivo poiché, come si è precedentemente visto, la funzione dell'oculare è soltanto quella di ingrandire la immagine prodotta dall'obiettivo. I dettagli della struttura non rivelati dall'obiettivo non possono quindi essere riprodotti nell'immagine fornita dall'oculare, anche se con forte ingrandimento.

A parità di potere di ingrandimento, la nitidezza di immagine e la risoluzione dei dettagli dipendono dalle caratteristiche costruttive dell'obiettivo. L'ingrandimento di un microscopio non può essere aumentato a volontà. I fenomeni di diffrazione della luce che si verificano nei sistemi ottici consentono di distinguere due punti dell'oggetto solo se sufficientemente distanti tra di loro.



Senza attacco ×75

Fig. 313 - Inclusioni di sabbia in campo chiaro.



Senza attacco ×75

Fig. 314 - Inclusioni di sabbia in luce polarizzata.

La distanza minima perché due punti possano essere osservati separati è definita *potere risolvente* o *potere separatore* del microscopio ed è direttamente proporzionale alla lunghezza d'onda λ della luce ed inversamente proporzionale al doppio dell'*apertura numerica* A.N. dell'obiettivo, secondo l'espressione:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2\ A.N.} \text{ in mm}$$

L'apertura numerica rappresenta la capacità dell'obiettivo di raccogliere e di condensare la luce. Per determinarne il valore si deve tener conto del semi angolo solido α formato dal cono di luce con vertice in un punto dello oggetto e con base la lente frontale dell'obiettivo (fig. 315) e dell'indice di rifrazione n del mezzo interposto tra tale lente e l'oggetto, in base all'espressione:

$$A.N. = n \text{ sen } \alpha$$

La finezza dei dettagli risolti da un obiettivo dipende essenzialmente dalla quantità di luce che entra in esso; pertanto tanto maggiore è l'angolo di apertura dell'obiettivo, tanto più elevato è il suo potere separatore. La quantità di luce che entra nell'obiettivo è anche influenzata dalla deviazione di parte dei raggi luminosi subita per rifrazione nel mezzo che separa la lente dall'oggetto. Come si può rilevare dallo schema di fig. 316a, quando il mezzo interposto è l'aria (indice di rifrazione n = 1), vale a dire quando si tratta di un obiettivo

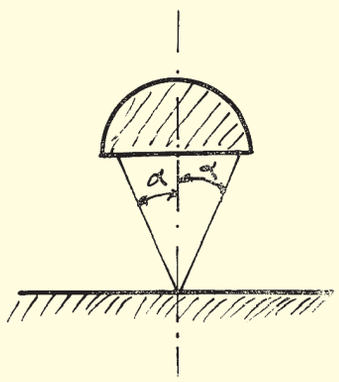


Fig. 315 - Illustrazione schematica dell'angolo di apertura di un obiettivo.

a secco, i raggi a_1 e a_2 entrano in esso al bordo della lente, lasciando l'oggetto con un angolo α rispetto al suo asse. I raggi b_1 e b_2, che formano con tale asse un angolo β maggiore, non possono essere raccolti dallo obiettivo. Se si interpone tra l'oggetto e lente un mezzo con indice di rifrazione maggiore dell'aria (ad esempio olio di cedro con n = 1,5) anche i raggi b_1 e b_2 entrano nell'obiettivo, mentre i raggi a_1, a_2 sono ravvicinati al suo asse (fig. 316b).

Teoricamente si possono costruire obiettivi con angolo di apertura prossimo a 180°; in pratica l'angolo massimo ottenibile è di 144°. Se si considera un obiettivo con angolo di apertura di 120°, a secco (n = 1)

$$A.N. = 1 \times 0{,}87 = 0{,}87$$

mentre per lo stesso obiettivo immerso in olio di cedro (n = 1,5)

$$A.N. = 1{,}5 \times 0{,}87 = 1{,}30$$

Se si impiega luce verde (λ = 0,00053 mm) il potere separatore

$$d_{min} = \frac{0{,}53 \times 10^{-3}}{2 \times 1{,}30} = 0{,}204 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

Due dettagli strutturali distanti tra di loro 0,000204 mm appariranno distinti e separati, mentre dettagli più vicini tra di loro non verranno risolti.

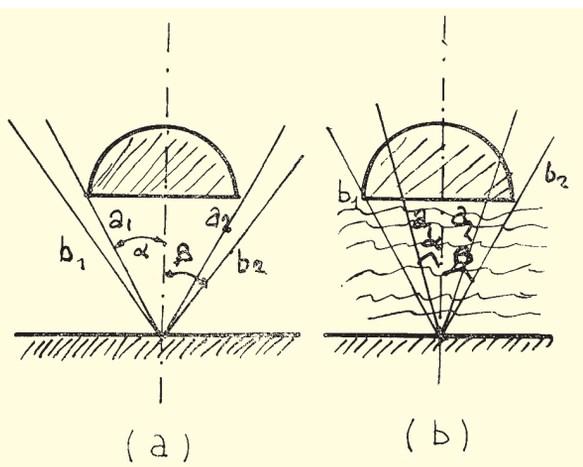


Fig. 316 - Illustrazione schematica di obiettivo a secco (a) e ad immersione (b).

L'occhio umano, alla distanza di 250 mm, può risolvere dettagli la cui distanza reciproca non è inferiore a circa 0,11 mm. Se l'obiettivo ha un potere di ingrandimento di 90 diametri, tale distanza viene inizialmente ingrandita a 0,0184 mm (0,000204 x 90). Perché i due dettagli possano essere visti distinti e separati, è necessario ingrandire ulteriormente la loro distanza, almeno di:

$$\frac{0{,}11}{0{,}0184} = 6\ x$$

Con il microscopio ottico sono stati ottenuti ingrandimenti elevatissimi (sino a 6.000 diametri), con procedimenti del tutto particolari e quindi non applicabili alla pratica corrente. Secondo la regola di Abbe, l'ingrandimento totale deve essere compreso tra 500 volte e 1.000 volte l'apertura numerica dell'obiettivo. Per un obiettivo con l'ingrandimento di 11 x e con apertura numerica 0,30, l'ingrandimento deve essere compreso tra 150 e 300 x.

Aberrazioni

Nella maggior parte dei casi, per l'illuminazione dello oggetto si impiega luce bianca (composta) quindi suscettibile di scomporsi, per rifrazione, in luci con diversa lunghezza d'onda e, nella gran parte dei casi, gli strumenti ottici devono ricevere raggi luminosi con inclinazione molto variabile, come accade negli obiettivi e negli oculari dei microscopi. Ne conseguono difetti di immagine, definiti in blocco *aberrazioni,* alle quali sono soggette le lenti semplici. Di qui la necessità di ricorrere ai cosiddetti sistemi ottici, costituiti da due o più lenti, per la correzione.

Qui di seguito ci limiteremo ad accenni sommari alle principali aberrazioni, agli inconvenienti da esse provocati ed alla costituzione dei sistemi ottici adottati per la loro correzione, prescindendo dalla descrizione dettagliata delle caratteristiche ottiche.

Aberrazioni cromatiche

Il difetto consiste nella scomposizione della luce bianca che attraversa una lente, per effetto della dispersione causata dalla diversità di rifrazione delle varie lunghezze d'onda. Si ha così una serie di immagini colorate, distribuite lungo l'asse ottico, ma per ogni lunghezza d'onda. Esse sono ordinate secondo la lunghezza d'onda crescente, la violetta più vicina alla lente, quella rossa più lontana, che non possono quindi essere messe a fuoco contemporaneamente. Questo particolare difetto è definito aberrazione cromatica *longitudinale.* Corrispondentemente si ha una aberrazione cromatica *laterale,* per la quale ogni immagine prodotta dalla lente è contornata da frange colorate e quindi presenta una scarsa risoluzione dei dettagli. Le aberrazioni cromatiche sono corrette con sistemi ottici, ottenuti incollando tra loro due lenti, una convergente ed una divergente, di vetro diverso, la cui azione sulle varie lunghezze d'onda è inversa. Con questo accorgimento si ottiene di portare a coincidere le immagini corrispondenti a due colori (rosso e verde). Gli obiettivi così corretti sono detti *acromatici.* In altri obiettivi, più perfezionati, detti *apocromatici* si portano a coincidere le immagini di tre colori (violetto, verde, rosso). Praticamente, quindi, con questo ultimo tipo di obiettivi si ottiene la coincidenza in una sola immagine, di tutti i colori dello spettro visibile.

Esiste un tipo intermedio di obiettivi corretti cromaticamente, detti *semiapocromatici* o anche *a fluorite.* Sono essenzialmente degli obiettivi acromatici nella cui composizione entrano una o più lenti di spatofluore o fluorite, le cui proprietà ottiche consentono una correzione cromatica più spinta.

Aberrazioni sferiche

Quando una lente semplice viene attraversata da un fascio di luce monocromatica, proveniente da una sorgente non situata in un particolare punto (fuoco principale), sul suo asse principale non si forma un'unica immagine ma una serie di immagini della sorgente. Questo difetto viene indicato come aberrazione sferica in quanto insito nella lente stessa, dato che i raggi luminosi che incontrano la sua zona periferica subiscono una rifrazione maggiore di quella subita dai raggi più prossimi all'asse principale. Con l'impiego di luce bianca le aberrazioni sferiche diventano più complesse e le immagini si presentano vanamente colorate.

È possibile correggere l'aberrazione sferica, riducendola ad un minimo, limitatamente alla zona periferica ed a quella assiale dell'immagine, tra le due zone ne permane una, intermedia, corretta solo molto parzialmente. La migliore correzione di questa aberrazione si ha con gli obiettivi apocromatici.

Curvatura di campo

La curvatura di campo è una aberrazione tipica degli obiettivi acromatici: l'immagine non è piana. L'inconveniente non è molto sentito nell'osservazione diretta, ma si rivela molto grave nella ripresa fotografica. Se si mette a fuoco la parte centrale del campo, i bordi non appaiono netti e viceversa. Con l'impiego di oculari fotografici normali non è possibile ottenere una immagine soddisfacentemente piana, nella quale, cioè, tanto la zona periferica quanto quella centrale risultano a fuoco. Per correggere questo tipo di aberrazione si devono impiegare oculari fotografici speciali a cui si accennerà più avanti.

Gli oculari

Si è visto come, nel caso della visione diretta, gli oculari abbiano lo scopo di ingrandire l'immagine fornita dall'obiettivo e di renderla visibile come immagine virtuale. Nel caso della fotomicrografia l'oculare serve per proiettare sulla lastra un'immagine reale. Si è visto, inoltre, che gli oculari possono compensare aberrazioni non corrette dall'obiettivo.

Gli oculari correntemente impiegati per la metallografia si possono suddividere in quattro gruppi principali:

— Oculari negativi del tipo Huygens-Campani (fig. 317a): sono costituiti da un sistema di lenti pianoconvesse, non acromatiche, le cui facce convesse sono rivolte verso l'obiettivo. Questi oculari, non essendo otticamente corretti e non essendo quindi esenti da distorsioni, non possono essere impiegati per forti ingrandimenti. Il loro impiego è, pertanto, limitato a piccoli e medi ingrandimenti, in combinazione con obiettivi acromatici, sia in visione diretta che per fotomicrografia.

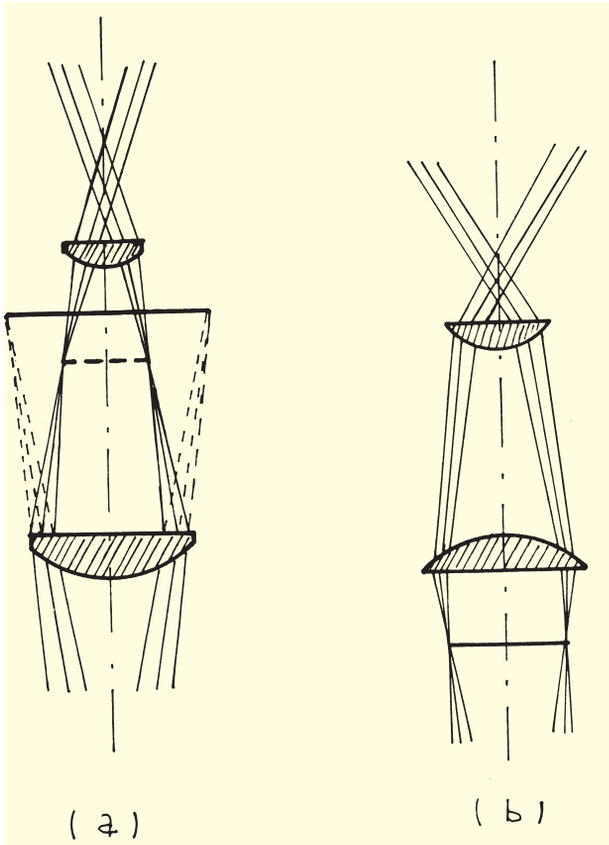


Fig. 317 - Schema di oculare Huygens-Campani (a) e di Ramsden (b).

— Oculari positivi del tipo Ramsden (fig. 317b): sono costituiti da un sistema composto di due o più lenti piano-convesse, con le facce curve affacciate. Nei riguardi dell'aberrazione cromatica, questi oculari sono nettamente inferiori a quelli del tipo Huygens, ma sono notevolmente più corretti per quanto riguarda le aberrazioni sferiche.

— Oculari compensatori: sono oculari speciali, sia del tipo positivo che negativo, che consentono di compensare, eliminandole, le aberrazioni cromatiche residue degli obiettivi acromatici ed apoacromatici di grande apertura. Non devono essere impiegati unitamente a obiettivi acromatici di piccola apertura angolare perché si avrebbe una accentuazione delle aberrazioni cromatiche. Gli oculari compensatori positivi sono i più adatti per i forti ingrandimenti, quelli negativi per ingrandimenti medi e piccoli.

— Oculari fotografici o amplificatori: raccolgono direttamente i raggi luminosi dall'obiettivo, formando una immagine reale che viene proiettata su un vetro smerigliato o su una lastra fotografica, senza formazione di immagine intermedia. Questi oculari che, per le loro caratteristiche costruttive, non possono essere impiegati per la visione diretta, sono costituiti da sistemi ottici corretti o supercorretti per le aberrazioni cromatiche. Essi sono quindi adatti per l'impiego in combinazione con obiettivi apocromatici e semiapocromatici. I tipi più noti di questo genere di oculari sono:

— gli Homal, ognuno dei quali è corretto per essere impiegato con obiettivi apocromatici con una curvatura di campo ben determinata;

— gli Amplipan, corretti per una curvatura media di un complesso di obiettivi, di modo che la planeità dell'immagine non è soddisfacente come il tipo precedente.

L'ingrandimento totale

L'ingrandimento totale ottenibile alla visione diretta è dato, approssimativamente, dal prodotto degli ingrandimenti parziali dell'obiettivo e dell'oculare, che sono, generalmente, incisi sulle loro montature. Ad esempio, se l'ingrandimento dell'obiettivo è di 40 x e quello dell'oculare di 12,5 x, l'ingrandimento totale è di 500 x. Tanto gli obiettivi che gli oculari sono intercambiabili; è così possibile variare, entro limiti abbastanza ampi, l'ingrandimento totale variando le loro combinazioni. Con un corredo di 4 oculari e di 4 obiettivi, si possono ottenere 16 ingrandimenti diversi.

Per la fotomicrografia l'ingrandimento totale è dato dalla relazione:

$$G = \frac{D \times G_{ob} \times G_{oc}}{250}$$

nella quale:

D = distanza tra oculare fotografico e lastra in mm;
G_{ob} = ingrandimento dell'obiettivo;
G_{oc} = ingrandimento dell'oculare;
250 = distanza tra oculare fotografico ed obiettivo in mm;

i due sistemi ottici sono montati a distanza di 160-250 mm.

Con un obiettivo con ingrandimento di 11 x, un oculare fotografico con ingrandimento 14,5 x ed una distanza tra oculare e lastra di 160 mm, l'ingrandimento totale è:

$$G = \frac{160 \times 11 \times 14{,}5}{250} = 100 \times$$

I filtri

Ogni lunghezza d'onda che concorre alla formazione della luce che illumina l'oggetto fornisce una sua immagine della struttura del campione. L'impiego dei filtri colorati costituisce un mezzo più efficace per eliminare tale iridazione dell'immagine. Il filtro colorato (F in fig. 309) interposto sul percorso del fascio luminoso, dopo il condensatore, non consente a tutte le radiazioni con diverse lunghezze d'onda, che formano il fascio di luce, di attraversare lo strato colorato da cui è costituito.

L'azione del filtro si esplica con l'affievolimento delle diverse immagini in misura tanto maggiore quanto più il valore della lunghezza d'onda corrispondente si discosta dal valore della lunghezza d'onda dell'immagine per la quale la trasparenza è massima e quindi l'affievolimento è minimo. In conseguenza le immagini di lunghezza d'onda poco affievolita sono percettibili all'occhio e agiscono sull'emulsione fotografica, quelle più affievolite forniscono immagini tanto deboli da non produrre alcun effetto sia sull'occhio che sulla lastra.

L'impiego dei filtri in metallografia permette, quindi, di effettuare l'esame in visione diretta o la fotomicro-

grafia in luce sensibilmente monocromatica, per l'assorbimento delle radiazioni luminose per le quali gli obiettivi non sono corretti. Per l'ottenimento di immagini esenti da aberrazioni cromatiche, quando si impiegano obiettivi acromatici corretti per le aberrazioni comprese nella regione giallo-verde dello spettro è necessario eliminare le radiazioni blu e blu-viola per le quali non sono corrette. Un filtro giallo-verde è quindi il più adatto, mentre con un filtro blu darebbe distorsioni delle immagini. Con obiettivi apocromatici, la cui correzione cromatica è maggiore, si ottengono buone immagini sia con un filtro blu che con un filtro giallo-verde.

Con l'impiego di un filtro appropriato si migliora il contrasto tra costituenti di diverso colore, specialmente se colorati intensamente e si utilizza al massimo il potere separatore degli obiettivi.

Il materiale fotografico

Le emulsioni per la microfotografia in bianco e nero che sono quelle di impiego più diffuso, traducono in una gamma di grigi, che va dal bianco al nero, i colori dei diversi costituenti, sia prima che dopo attacco. Generalmente si impiegano emulsioni di grana media che consentono di ottenere con lo sviluppo una buona graduazione delle diverse tonalità di grigio dell'immagine in modo da renderla, per quanto possibile, rispondente al suo scopo documentario. Si possono impiegare sia lastre che pellicole piane, dato che le camere fotografiche dei moderni microscopi sono adattate sia per ricevere i telaietti per una singola lastra, sia i contenitori di pellicole piane.

Il contrasto delle fotomicrografie in bianco e nero può essere notevolmente migliorato con l'impiego di filtri luce che favoriscono una maggiore diversificazione delle tonalità di grigio ed agevolano quindi l'interpretazione della microstruttura. L'emulsione ortocromatica ha un massimo di sensibilità nell'azzurro; quindi per ridurre al minimo l'azione delle radiazioni azzurre sull'emulsione si deve rendere l'immagine, da esse fornita, non rivelabile con lo sviluppo, impiegando un filtro giallo-verde o giallo.

Con l'emulsione pancromatica, sensibile a tutte le lunghezze d'onda del campo visibile, si possono impiegare sia filtri verdi che giallo-verdi per ottenere una immagine con un buon contrasto.

Mentre con lastre o pellicole di formato 9 x 12 o superiore, la *grana* (dimensione dei grani di alogenuro di argento) ha essenzialmente importanza per la sensibilità dell'emulsione, diventa molto importante per i negativi di formato 24 x 36 che devono essere fortemente ingranditi.

Per lo sviluppo e la stampa delle fotomicrografie si deve disporre di una camera oscura con relativa attrezzatura. La tendenza attuale è quella di usare per la fotomicrografia materiale Polaroid che offre notevoli vantaggi per quanto riguarda la prontezza dei risultati, particolarmente utile in determinati casi di documentazione ma, soprattuto, svincola dalla necessità della camera oscura.

Lo stativo

Nei paragrafi che precedono si sono descritte le singole parti che compongono un microscopio metallografico mettendo in evidenza la funzione di ognuna di esse. Si ritiene ora di indicare, sia pure sommariamente, le principali soluzioni costruttive seguite per realizzare lo aggiustaggio reciproco di tali parti.

Generalmente si monta su un unico supporto, lo stativo, microscopio, camera fotografica e dispositivo di illuminazione, in modo da ottenere particolari requisiti di rigidità e solidità del complesso, per assicurare e conservare la coincidenza dell'asse ottico delle diverse parti. A seconda della direzione dell'asse ottico si hanno stativi orizzontali o verticali. I primi sono adottati generalmente per grandi banchi metallografici, impiegati soprattutto per la ricerca. Nelle loro linee costruttive essi seguono, generalmente, lo schema classico del microscopio invertito proposto da Le Chatelier verso il 1897, rappresentato in fig. 318. Con tale schema viene superata molto semplicemente la difficoltà di ottenere che la superficie da osservare risulti perfettamente perpendicolare all'asse ottico dell'apparecchio. È infatti, sufficiente posare sul tavolino porta oggetti il campione con la faccia lucidata rivolta verso il basso, in modo che il fascio luminoso la colpisca di sotto in su. La fig. 319 mostra una delle più moderne versioni del microscopio di Le Chatelier, nel quale il dispositivo a revolver con 5 obiettivi consente di ottenere prontamente l'ingrandimento più adatto all'osservazione da effettuare. La camera fotografica viene montata sulla testata dello stativo in modo da ridurre l'ingombro dell'apparecchio.

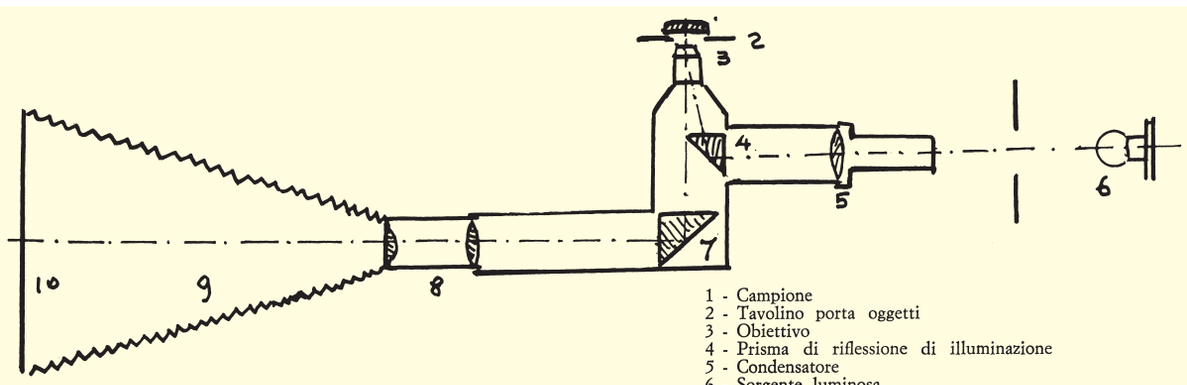


Fig. 318 - Schema di microscopio metallografico Le Chatelier.

1 - Campione
2 - Tavolino porta oggetti
3 - Obiettivo
4 - Prisma di riflessione di illuminazione
5 - Condensatore
6 - Sorgente luminosa
7 - Prisma di riflessione totale per la proiezione
8 - Oculare fotografico
9 - Camera fotografica
10 - Lastra fotografica

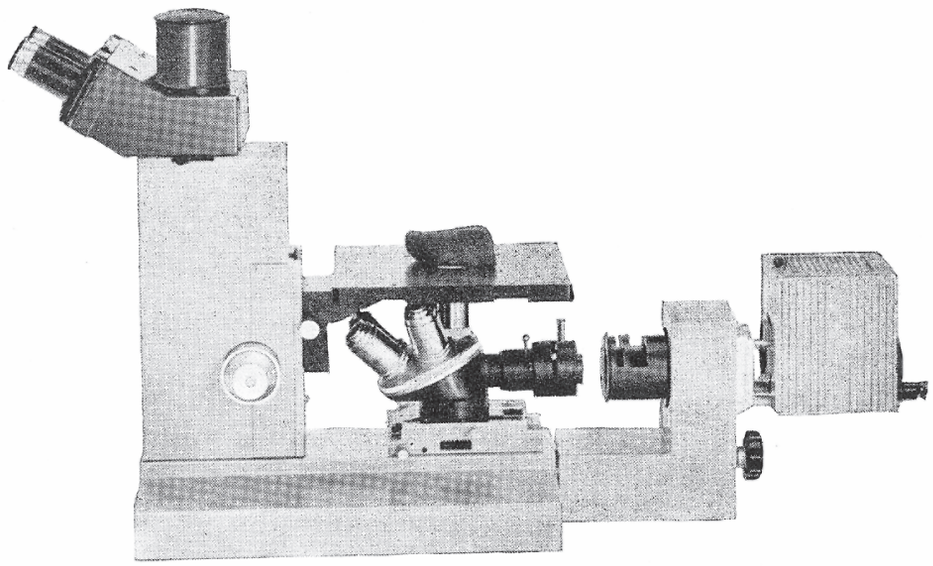


Fig. 319 - Moderno microscopio Le Chatelier (Epivert Leitz).

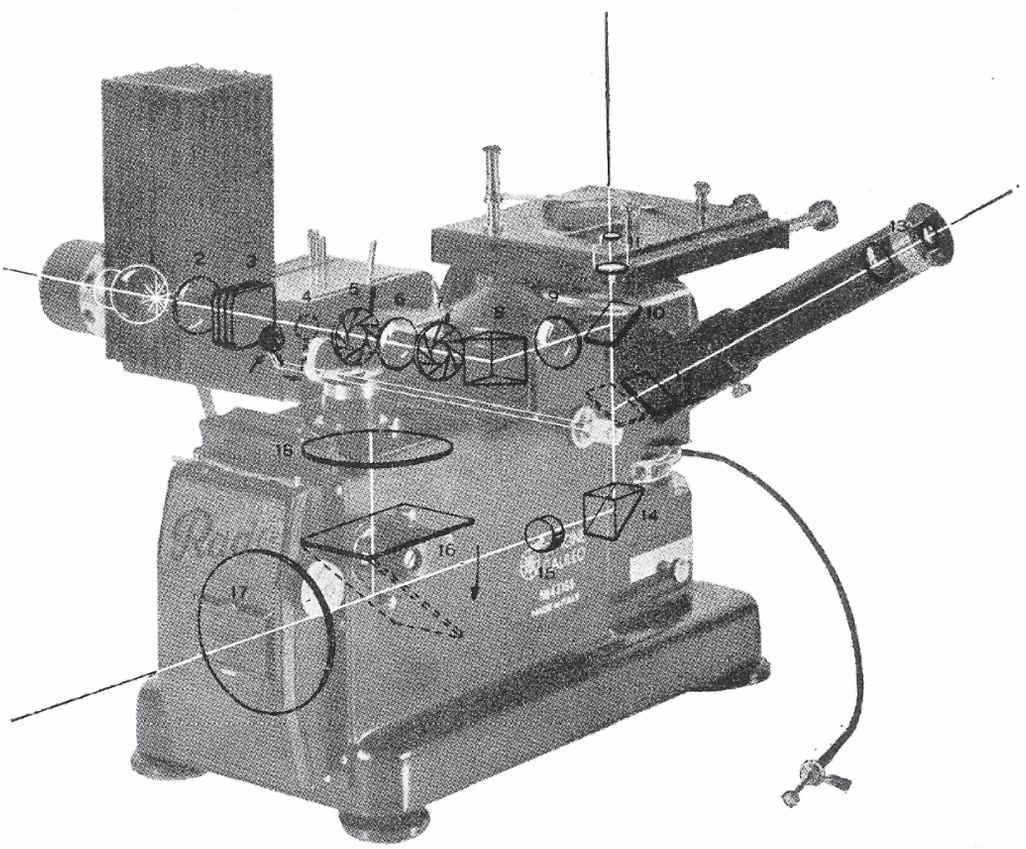


Fig. 320 - Schema ottico del microscopio metallografico CSF.

1 - Sorgente di illuminazione
2 - Condensatore
3 - Filtri di assorbimento
4 - Diaframma centrale di illuminazione a capo oscuro
5 - Diaframma di apertura
6 - Lente ausiliaria per campo oscuro
7 - Diaframma di campo
8 - Prisma deviatore
9 - Lente per la messa a fuoco del diaframma di campo
10 - Lamina semiriflettente
11 - Obiettivo intercambiabile
12 - Specchio removibile
13 - Oculare intercambiabile per la visione diretta
14 - Prisma deviatore
15 - Oculare fotografico intercambiabile
16 - Specchio « reflex »
17 - Piano dell'immagine fotografica
18 - Schermo smerigliato per visione « reflex ».

I microscopi verticali, che sono quelli più correntemente impiegati nei laboratori industriali, sono costituiti da stativi che riuniscono in un blocco molto compatto, le diverse parti del microscopio in modo che l'asse ottico risulta verticale, con notevole riduzione dell'ingombro. I criteri costruttivi adottati dalle principali Case sono talora notevolmente diversi, qui di seguito viene data una esemplificazione, forzatamente limitata, accennando brevemente alle peculiarità costruttive di alcuni tipi di microscopi universali. Per una più approfondita acquisizione di dettagli si rimanda alle discrizioni redatte dalle diverse Case costruttrici.

Nel microscopio riprodotto in fig. 320 l'oculare fotografico non è posto sull'asse ottico dell'obiettivo, ma riceve il fascio di raggi luminosi tramite un prisma a riflessione totale. Per la messa a fuoco è adottato il sistema reflese, mediante il quale il fascio luminoso viene deviato da uno specchio mobile.

In altri tipi di microscopi verticali, quando è richiesta la documentazione fotomicrografica, la camera fotografica può essere innestata su apposito tubo disposto lateralmente allo stativo, come nel modello riprodotto in fig. 321.

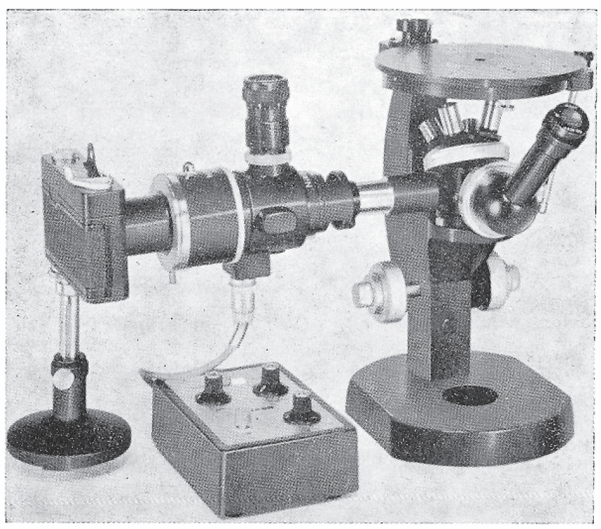


Fig. 321 - Microscopio verticale con camera fotografica applicata lateralmente (Nikon, modello MS).

In altri modelli per ridurre l'ingombro dell'apparecchio, la camera fotografica viene innestata sulla testata dello stativo (fig. 322).

Per rendere più pronta la intercambiabilità degli obiettivi i moderni microscopi metallografici sono generalmente forniti di dispositivi a revolver. Per la determinazione dei tempi di posa per l'esecuzione delle fotomicrografie gli apparecchi sono corredati di esposimetri di diversi tipi. Numerosi accessori consentono di ampliare notevolmente il campo di applicazione dei microscopi in luce riflessa. Tali accessori sono elencati negli opuscoli illustrativi forniti dai costruttori, per ogni tipo di microscopio.

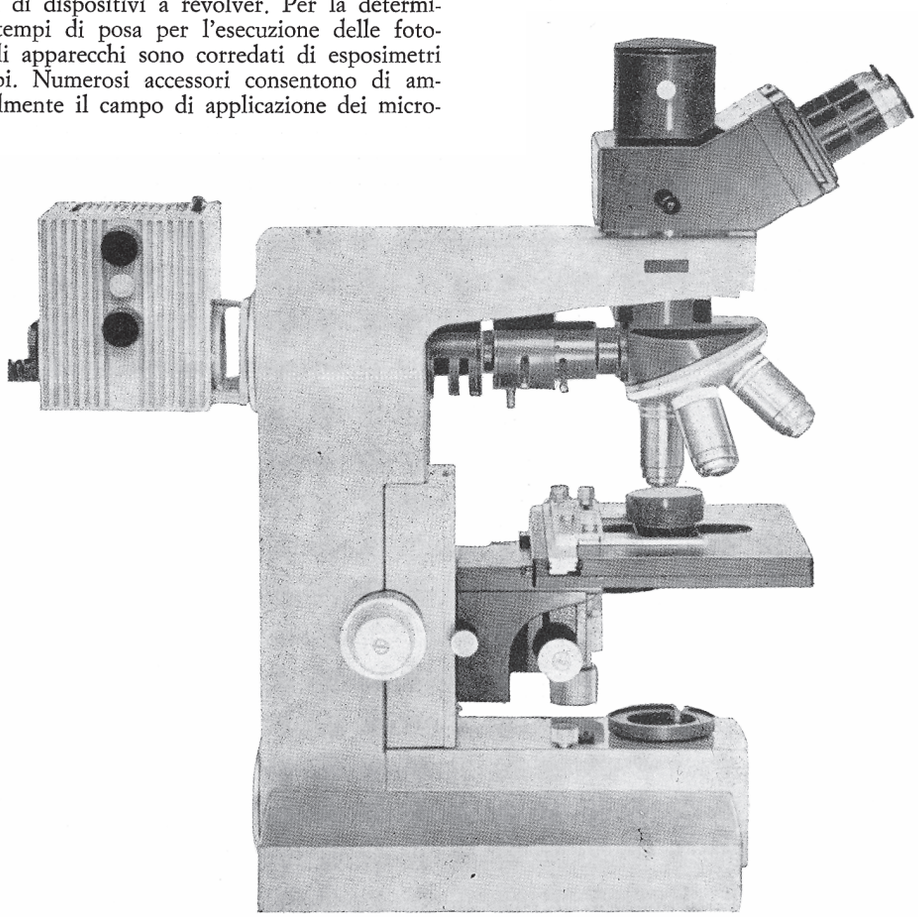


Fig. 322 - Microscopio verticale con fascio luminoso diretto dall'alto verso il basso (Metalluse II, Leitz).

La struttura primaria

Le celle eutettiche

L'esame visuale dell'aspetto della superficie dopo frattura può fornire a un osservatore esperto, elementi per un giudizio generico sulla qualità del materiale di un getto di ghisa. Si possono avere delle preziose indicazioni sia nei riguardi della struttura che delle caratteristiche meccaniche. In una frattura fresca i grani della matrice cristallina sono resi evidenti dalla brillantezza delle facce, formatesi secondo i piani di scorrimento, lungo i quali è avvenuta la rottura. La presenza delle lamelle di grafite, favoriscono l'andamento della frattura in quanto agiscono come soluzioni di continuità dello agglomerato cristallino.

L'esame metallografico consente di apprezzare con maggiore esattezza, la grossezza del grano di frattura in base alla dimensione delle celle eutettiche. Esiste, infatti, un rapporto di identità tra celle eutettiche e grani di frattura, poiché questi non sono che grani di solidificazione, che hanno avuto origine e si sono sviluppati durante lo stesso processo di solidificazione.

Nelle ghise con elevati tenori di fosforo o di zolfo, la struttura cellulare viene messa in evidenza con reattivi speciali, come il reattivo Stead-Le Chatelier, descritto al punto 4 della tab. XXII. Esso, annerendo le zone meno ricche in elementi segregati, aumenta il contrasto tra interno e periferia dei grani, facendo risaltare per esempio, sul fondo scuro, il reticolo di eutettico fosforoso che li delimita, permettendo così di valutare le dimensioni medie del grano. I metodi generalmente seguiti per tale valutazione sono:

a) - Confronto della dimensione delle celle con la serie di paragone, relativa alla dimensione del grano austenitico (vedi Norma UNI 3245);

b) - Conteggio, sul vetro smerigliato o sulla fotomacrografia, del numero di celle presenti in una determinata area del campione. Il numero di celle per cm^2 di superficie è dato dalla relazione:

$$N^\circ \text{ celle/cm}^2 = \frac{\text{numero di celle x (ingrandimento lineare)}^2}{\text{superficie osservata (cm}^2\text{)}}$$

Delle celle al bordo dell'area esaminata, si conteggiano solo quelle tagliate a metà dal bordo stesso.

c) - Conteggio del numero di celle attraversate da un segmento di retta di data lunghezza, per cui il numero di celle per cm è espresso dalla relazione:

$$N^\circ \text{ celle/cm} = \frac{\text{numero celle x ingrandimento lineare}}{\text{lunghezza del segmento di retta (cm)}}$$

Per ottenere un risultato più esatto si può impiegare un reticolo, tracciato sul vetro smerigliato o sulla fotomacrografia, nel quale linee orizzontali e verticali sono equidistanti ed a distanza reciproca maggiore della dimensione delle celle. Si conta, quindi il numero di celle complessivamente attraversate dalle linee del reticolo. In questo caso il numero di celle per cm si ottiene mediante la formula seguente:

$$N^\circ \text{ celle/cm} = \frac{\text{numero celle x ingrandimento lineare}}{\text{lunghezza totale linee del reticolo (cm)}}$$

I risultati più attendibili si ottengono con il metodo b). Il metodo c) è particolarmente adatto per ghise con bassi tenori di fosforo, nelle quali i bordi delle celle risultano ben delineati. Non è, invece, impiegabile per ghise con tenori di fosforo relativamente elevati, nelle quali i bordi delle celle sono, spesso, indefiniti. Il valore ottenuto con i metodi sopraesposti viene anche defito come « grado di nucleazione eutettica ». Le figg. 323 e 324 offrono un esempio dell'evidenza conferita da determinati reattivi al contorno delle celle eutettiche. Dal loro confronto, appare chiaramente l'utilità del controllo della dimensione delle celle eutettiche. Di particolare importanza, per lo studio e la determinazione dell'efficienza degli inoculanti, è la determinazione del *grado di nucleazione eutettica.*

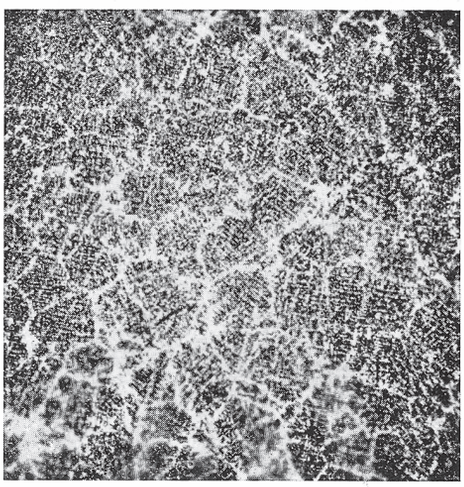
Le dendriti di austenite primaria

Generalmente l'esame metallografico di una ghisa viene limitato allo studio della struttura della grafite e della matrice metallica. La determinazione delle celle eutettiche viene fatta più raramente Affinché un esame sia considerato completo si deve prendere in considerazione anche la struttura costituita dalle dendriti di austenite primaria, la cui importanza è stata messa in evidenza da studi recenti.

Per la loro composizione e per la loro struttura, la resistenza delle dendriti di austenite primaria può essere paragonata a quella di un acciaio per molle con resistenza di 80-100 kgf/mm. La resistenza relativamente bassa della ghisa, deriva dalla presenza di celle eutettiche nelle quali sono inserite le lamelle di grafite. Poiché una dendrite di austenite può attraversare e tenere ancorate diverse celle eutettiche, come appare dalla fotomacrografia di fig. 323, la struttura di una ghisa grigia ipoeutettica è stata paragonata, dal punto di vista meccanico, a quella del cemento armato. Infatti, continuando il paragone, le dendriti rappresentano l'armatura e le celle eutettiche il conglomerato cementizio. Ne deriva che la resistenza della ghisa dipende non solo dal numero di dendriti presenti nella struttura ma anche dal loro sviluppo.

Per uno stesso valore del grado di saturazione eutettica o del carbonio equivalente, e per uno stesso spessore del getto, il grado di nucleazione delle celle eutettiche fornisce, generalmente, una indicazione attendibile sulle proprietà di una ghisa. Si sono, tuttavia, riscontrati casi in cui, ad una struttura cellulare fine corrispondeva una bassa resistenza perché all'esame metallografico della struttura dendritica sono state messe in evidenza dendriti insolitamente corte e persino ridotte a grani di austenite primaria.

Per rivelare la struttura dendritica della ghisa sono stati messi a punto reattivi speciali i quali, conferiscono ad essa una particolare evidenza, come dimostrano le figg. 325 e 326. Nelle 2 macrofotografie è riprodotta la struttura dendritica osservata in una parte sottile ed in una più massiccia di uno stesso getto.



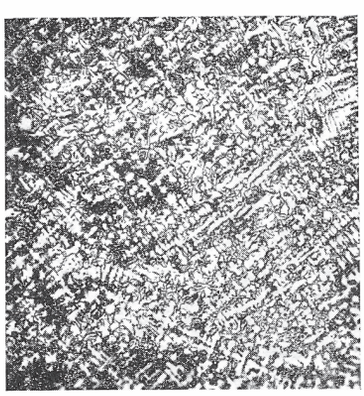
Att.: Reatt Stead
Le Chatelier x 15

Fig. 323 - Celle eutettiche in una ghisa non inoculata (grado di nucleazione 720 celle/cm²).

Att. WW 6 x 35

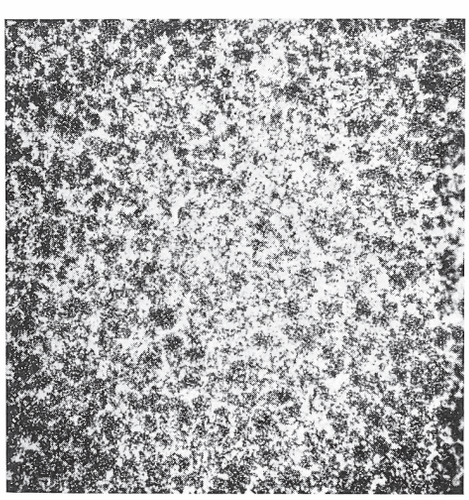
Fig. 325 - Dendriti di austenite primaria in campione prelevato da zona di getto di spessore 12 mm.

Per la valutazione dell'*effetto di ancoraggio* delle dendriti, la loro lunghezza deve essere rapportata alla dimensione delle celle. Si assume come indice di tale effetto il rapporto tra la lunghezza media delle dendriti ed il diametro medio delle celle. A titolo di esempio circa l'influenza che il rapporto, lunghezza dendriti/diametro celle, ha sulle caratteristiche meccaniche della ghisa, si può osservare il grafico di fig. 327. In questo grafico sono riportati i risultati di numerose prove tendenti a stabilire la correlazione tra lunghezza delle dendriti, espressa dal suddetto indice, durezza Brinell e resistenza a trazione. Per escludere ogni influenza della composizione su tale grafico non sono stati riportati i



Att. WW 6 x 35

Fig. 326 - Dendriti di austenite primaria in campione prelevato da zona di spessore 5 mm dello stesso getto di fig. 325.



Att.: Reatt Stead
Le Chatelier x 15

Fig. 324 - Celle eutettiche nella stessa ghisa di fig. 323 dopo inoculazione (grado di nucleazione 2.570 celle/cm²).

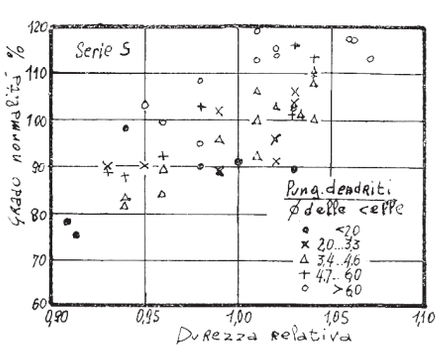


Fig. 327 - Correlazione tra grado di normalità, durezza relativa e rapporto tra lunghezza delle dendriti e diametro medio delle celle (sec. Patterson e Standke).

valori rilevati di resistenza e di durezza, ma i corrispondenti valori del grado di normalità e della durezza relativa, forniti dalle espressioni:

$$\text{Grado di normalità} = \frac{\text{resistenza a trazione rilevata}}{\text{resistenza a trazione normale}} \cdot 100 \ (\%)$$

Per provette di diametro 30 mm si ha:

$$\text{Grado di normalità} = \frac{\delta\,\beta}{102 - 82{,}5\,S_c} \cdot 100 \ (\%)$$

$$\text{Durezza relativa} = \frac{\text{durezza rilevata}}{\text{durezza media}} = \frac{HB}{100 + 4{,}3\,\delta\beta}$$

Dal grafico appare evidente che le ghise con basso rapporto lunghezza dendriti/diametro celle tendono ad avere resistenze più basse di quelle normali (grado di normalità < 100), mentre non viene influenzata la durezza.

I costituenti strutturali

La classificazione della grafite lamellare

Le lamelle come appaiono al microscopio sono sezioni, delle particelle di grafite presenti nelle celle eutettiche, di forma lenticolare.

La dimensione, la distribuzione e la forma delle lamelle di grafite possono variare entro ampi limiti. Esse dipendendo da numerosi fattori quali nucleazione, velocità di raffreddamento, temperatura di colata e composizione del metallo. Le lamelle di grafite possono essere classificate come segue:

1) diritte e spesse;
2) tozze e corte;
3) normali;
4) a rosette;
5) di sopraffusione.

Allo scopo di assicurare uniformità di giudizio da parte di chi compie l'esame microscopico, i diversi tipi di grafite sono stati classificati e raccolti in Norme unificate, come ad esempio la Norma UNI 3775. In questa Norma sono indicate 5 differenziazioni:

— Tipo A: Distribuzione uniforme, senza orientamento preferenziale;

— Tipo B: Raggruppamenti in rosette, senza orientamento preferenziale;

— Tipo C: Lamelle e spesse e diritte, senza orientamento preferenziale;

— Tipo D: Segregazione interdendritica, senza orientamento preferenziale;

— Tipo E: Segregazione interdendritica, con orientamento preferenziale.

In via pratica per esaminare la grafite di un campione di ghisa si procede come di seguito specificato.

I campioni lucidati, senza attacco, vengono osservati dapprima a basso ingrandimento (x 20), per avere una visione panoramica della distribuzione delle lamelle di grafite e poter valutare l'ampiezza delle aree occupate dai diversi tipi eventualmente presenti, poi sono osservati a ingrandimento x 100 per valutare la lunghezza delle lamelle di grafite sia mediante l'oculare graduato sia direttamente sul vetro smerigliato o sulla fotomicrografia.

La lunghezza reale delle lamelle di grafite, varia da 0,01 a 1 mm, ed è ripartita secondo la dimensione apparente ad ingrandimento x 100 degli elementi più lunghi come segue:

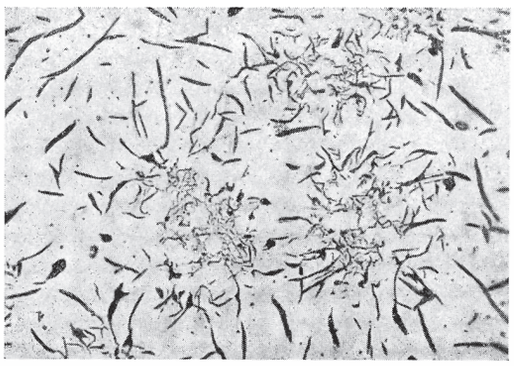
Dimensione 1	maggiore		di	100	mm
Dimensione 2	da	50	a	100	mm
Dimensione 3	da	25	a	50	mm
Dimensione 4	da	12	a	25	mm
Dimensione 5	da	6	a	12	mm
Dimensione 6	da	3	a	6	mm
Dimensione 7	da	15	a	3	mm
Dimensione 8	inferiore		a	1,5	mm

Per maggiori dettagli si rimanda alla Norma UNI sopracitata.

Nelle fotomicrografie che seguono (da fig. 328 a fig. 334) sono riprodotti diversi tipi di grafite rilevabili all'esame metallografico.

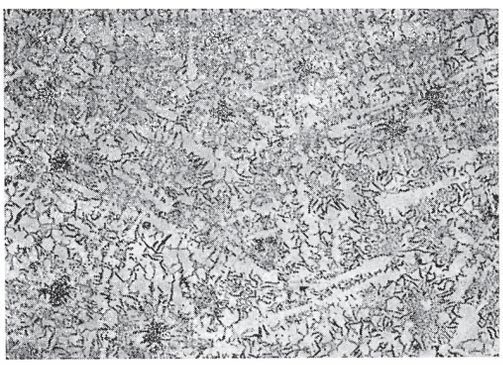
Senza attacco x 100

Fig. 328 - Grafite tipo A: lamelle di grafite con distribuzione uniforme senza orientamento preferenziale, di dimensioni molto variabili. Questo tipo di grafite è tipico di ghise con composizione prossima all'eutettico e con condizioni di solidificazione normale.



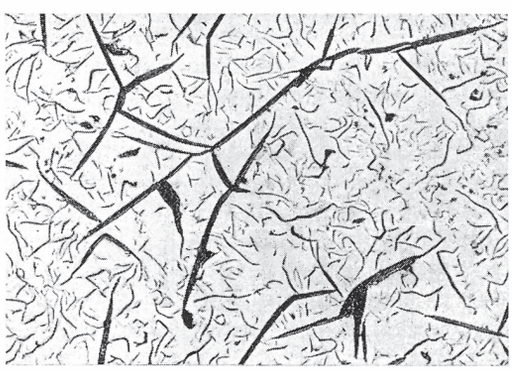
Senza attacco x 100

Fig. 329 - Grafite tipo B: lamelle raggruppate in rosette, senza orientamento preferenziale. In ciascuna rosetta le lamelle hanno un centro di origine comune. E' presente nelle parti soggette a raffreddamento rapido, pertanto essa si trova alla superficie di parti che a cuore presentano grafite tipo A. E' per lo più associata a ferrite.



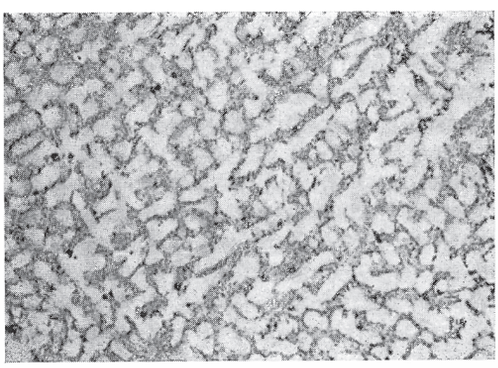
Senza attacco x 100

Fig. 332 - Grafite tipo C raccolta in ammassi. Questo tipo di grafite di schiuma è presente in getti molto sottili (in questo caso 3 mm di spessore) colati con ghisa fortemente ipereutettica (C.E. = 4,80%). Gli ammassi di grafite sono misti a grafite tipo D.



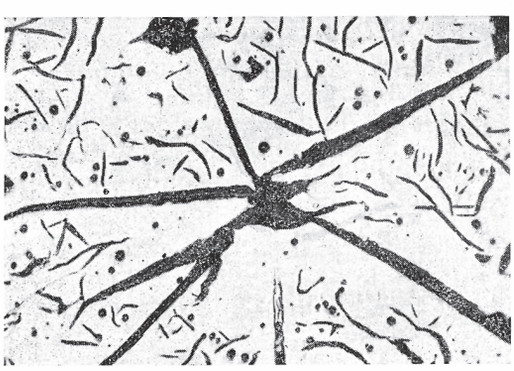
Senza attacco x 100

Fig. 330 - Grafite tipo C: lamelle spesse e diritte senza orientamento preferenziale (grafite di schiuma) frammiste a lamelle piccole di grafite eutettica. Questo tipo di grafite è caratteristico di ghise ipereutettiche.



Senza attacco x 100

Fig. 333 - Grafite tipo D: lamelle piccolissime, raccolte negli spazi interdendritici rendono evidenti gli assi delle dendriti. Questo tipo di grafite può trovarsi in prossimità di zone con grafite tipo A o B nelle parti soggette a raffreddamento rapido o di zone bianche. Questa grafite, per le sue caratteristiche di formazione è generalmente definita come grafite di sottoraffreddamento o di sopraffusione.



Senza attacco x 100

Fig. 331 - Grafite tipo C: lamelle di grafite grossolane lunghe e diritte disposte a raggera attorno ad un centro comune, miste a lamelle di grafite eutettica.

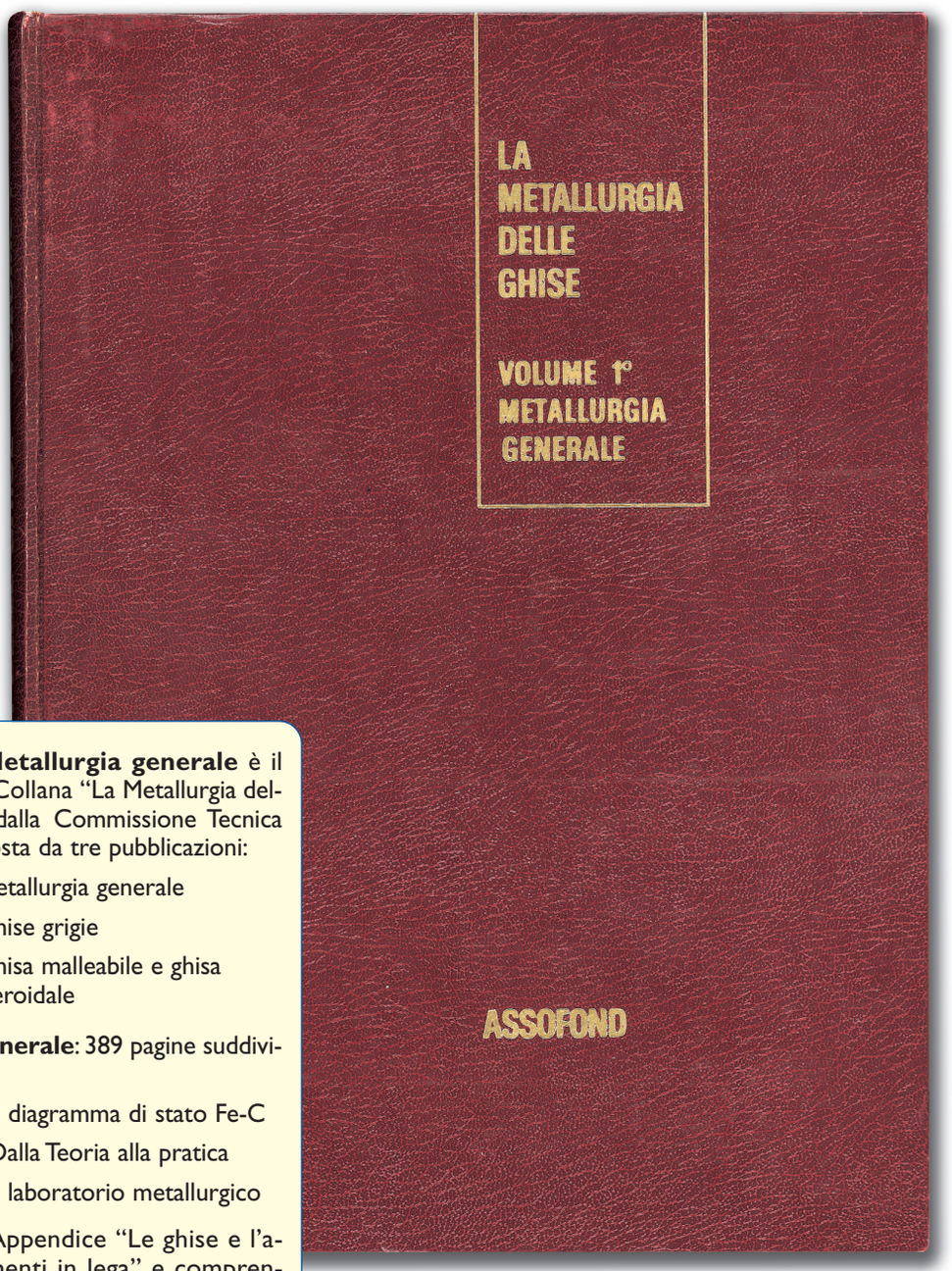
Senza attacco x 100

Fig. 334 - Grafite tipo E: lamelle con orientamento preferenziale distribuite nelle zone interdendritiche. Questo tipo di grafite è caratteristico delle ghise fortemente ipoeutettiche.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventiquattresima parte



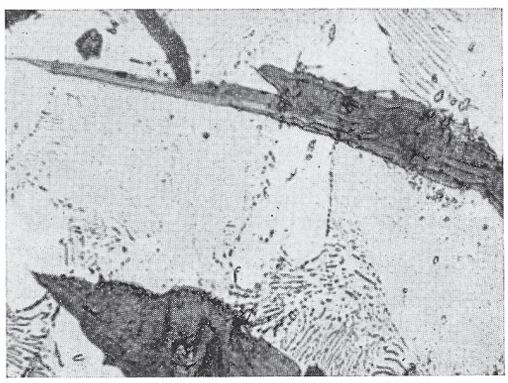
Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana "La Metallurgia delle ghise", edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

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

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

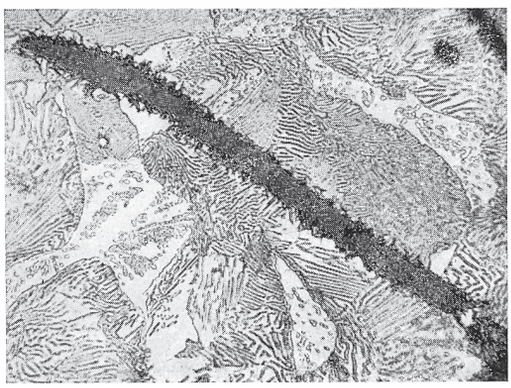
- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

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



Att. Picral 4% x 750

Fig. 335 - Ghisa grigia ipoeutettica. Striscia di grafite secondaria precipitata su una lamella di grafite eutettica. Matrice perlitica, con zone ferritiche in prossimità delle lamelle di grafite.



Att. Nital 1% x 300

Fig. 337 - Ghisa grigia eutettica (C.E. = 4,30%). Lamella di grafite con bordi frastagliati per precipitazione di grafite secondaria. Matrice di perlite con cristalli di fosfuro eutettico.

Grafite secondaria o proeutettoide

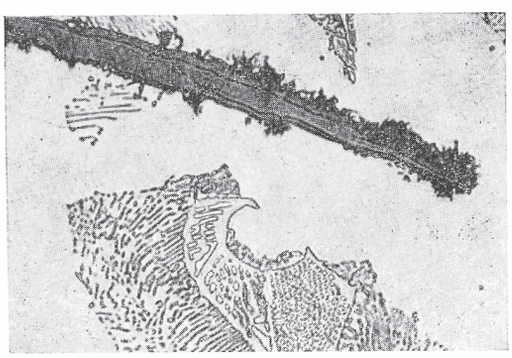
Questo tipo di grafite ha origine dalla separazione del carbonio dall'austenite primaria ed eutettica durante il raffreddamento dopo solidificazione. Essa cristallizza sulle lamelle di grafite preesistenti sia sotto forma di particelle minutissime che conferiscono alle lamelle stesse un aspetto frastagliato, sia formando attorno ad esse un sottile strato che può essere reso evidente solo con una lucidatura molto accurata del campione. Le fotomicrografie di fig. 335, 336, 337 e 338 mostrano alcuni esempi di grafite secondaria.

Forme anomale della grafite

Talvolta la grate lamellare assume forme che si discostano sensibilmente da quella normale. Queste forme, definite pertanto anomale, non si presentano frequentemente e non sempre in modo ben definito. La loro individuazione acquista importanza quando si debbono ricercare le cause di insufficiente resistenza di un getto, in quanto esse hanno la proprietà di ridurre in misura determinante la resistenza della ghisa.

La grafite di Widmanstätten, tra le diverse forme anomale della grafite è, probabilmente, la più dannosa. La sua presenza nella struttura dei getti di ghisa è, per lo più dovuta a inquinamento del metallo fuso con piombo. Generalmente il suo aspetto caratteristico può essere osservato soltanto a ingrandimento relativamente elevato. La grafite di Widmanstätten è costituita da raggruppamenti di filamenti di grafite sottili e diritti, paralleli ed orientati secondo determinate direzioni. È stata avanzata l'ipotesi che si tratti di un particolare tipo di grafite secondaria o proeutettoide che, durante il raffreddamento, si separa lungo determinati piani cristallografici dall'austenite, dalla quale ha origine.

Non soltanto il piombo ma anche altri elementi, come zolfo, selenio, tellurio, bismuto, ecc. favoriscono la formazione di forme anomale di grafite. Oltre alla grafite di Widmanstätten, una di queste è la grafite reticolare, anch'essa ritenuta grafite proeutettoide. Altra forma di grafite anomala è quella rappresentata da lamelle, con estremità molto affilate e con ramificazioni che, ricongiungendosi, danno origine ad inclusioni di metallo.



Att. Picral 4% x 300

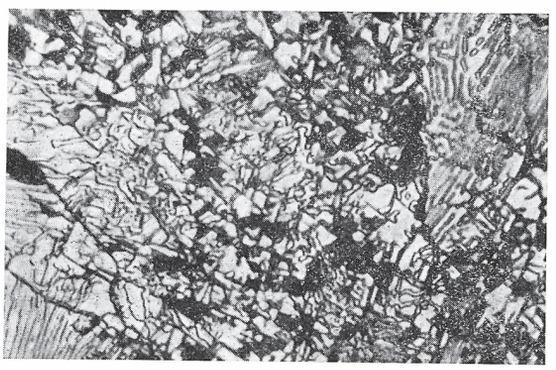
Fig. 336 - Ghisa grigia eutettica (C.E. = 4,30%). Lamella di grafite ai cui bordi si è depositata grafite secondaria sia sottoforma di sottile strato che di barbule. Matrice mista di ferrite perlite; si nota un cristallo di eutettico fosforoso.

Att. Nital 1% x 750

Fig. 338 - Ghisa grigia eutettica (C.E. = 4,30%). Estremità di lamelle di grafite con barbule di grafite secondaria. Matrice perlitica, cristallo di fosfuro eutettico.

Att. Nital 1% x 600

Fig. 339 - Ghisa grigia ipoeutettica inquinata da piombo (Pb = 0,026%). Grafite di Widmanstätten in matrice perlitica.



Att. Nital 1% x 600

Fig. 341 - Ghisa grigia ipoeutettica inquinata da piombo (Pb = 0,030%). Grafite reticolare; matrice perlitica.

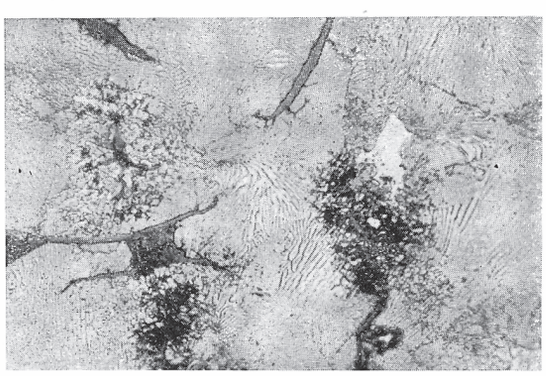
Le forme di grafite anomale sopra descritte sono riprodotte nelle fotomicrografie di fig. 339, 340, 341 e 342 e si riferiscono a ghise ipoeutettiche inquinate da piombo. Talvolta la presenza anche minima di metalli inquinanti può essere rilevata dalla particolare forma di grafite anche se si tratta di tracce difficilmente dosabili dell'analisi chimica.

La grafite in luce polarizzata

Se si osserva in luce polarizzata, tra filtri polarizzatori incrociati, un campione di ghisa grigia e lo si fa ruotare, la grafite, per la sua anisotropia esagonale, presenta degli improvvisi cambiamenti di lucentezza. Poiché le lamelle di grafite sono tutte, più o meno, incurvate, il loro orientamento varia da punto a punto della superficie lucidata. Conseguentemente la variazione di lucentezza non sempre avviene contemporaneamente su tutta una lamella.

Sempre sotto luce polarizzata con 2 filtri polarizzatori incrociati, le lamelle di grafite, appaiono talvolta formate da un aggregato di minuscole particelle, con differente orientamento, a causa del corrugamento della loro superficie, provocato dalla contrazione del metallo che le circonda (fig. 343).

Osservata invece in luce polarizzata con un solo filtro polarizzatore, la grafite rivela una sua particolare caratteristica, dovuta al suo forte policromismo per anisotropia ottica, per il quale alcuni cristalli presentano tonalità di colore diverso, a seconda della direzione di vibrazione dei raggi luminosi che li colpiscono. Nella grafite tale fenomeno si manifesta con una variazione della tonalità di colore che va dal grigio chiaro al grigio scuro, al rossastro. È così possibile osservare nelle parti curve delle lamelle, delle linee spezzate che, probabilmente, sono grinze generate dall'azione meccanica di piegatura (fig. 344).

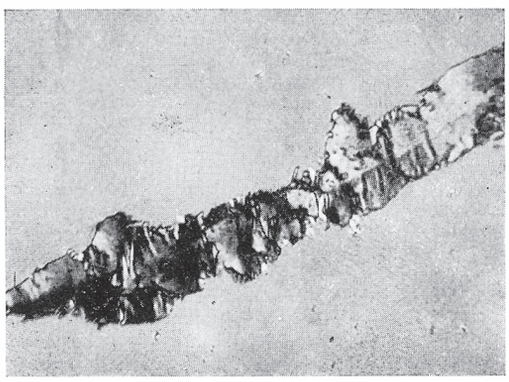


Att. Nital 1% x 150

Fig. 340 - Ghisa grigia ipoeutettica inquinata da piomo (Pb = 0,030%). Ammassi di grafite reticolare, placchette e lamelle di grafite in matrice perlitica.

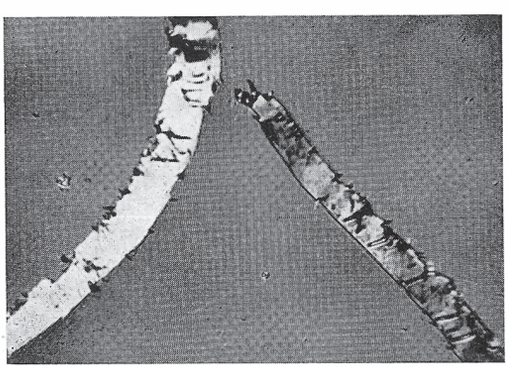
Att. Nital 1% x 400

Fig. 342 - Ghisa grigia ipoeutettica inquinata da piombo (Pb = 0,014%). Lamelle di grafite con estremità molto affilate e con barbule di grafite proeutettoide. Nelle lamelle di grafite si notano inclusioni di metallo. Matrice perlitica.



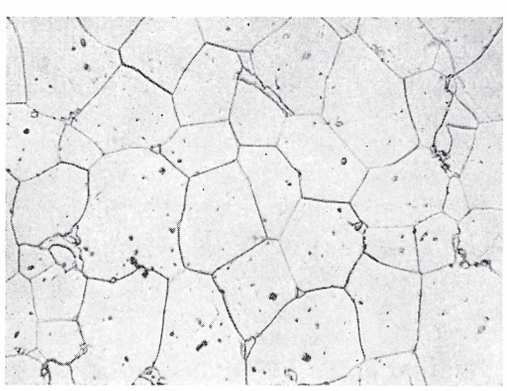
Senza attacco x 750

Fig. 343 - Ghisa grigia ipoeutettica - Luce polarizzata, nicol incrociati. Sono visibili le particelle di grafite che formano la lamella. La linea centrale segna, probabilmente, l'asse neutro della piegatura.



Senza attacco x 500

Fig. 344 - Ghisa grigia ipoeutettica - Luce polarizzata, un solo nicol. Per effetto del pleocroismo le due lamelle presentano tonalità di colore totalmente diverse. Si nota una linea spezzata nella curvatura della lamella chiara. La lamella scura presenta tonalità di colore diverse nelle zone di piegatura.



Att. Nital x 500

Fig. 345 - Ferro commercialmente puro. Grani di ferrite.

La matrice metallica

La ghisa è spesso definita, dal punto di vista strutturale, come un acciaio nel quale sono disperse delle particelle di grafite.

Questa definizione non mette sufficientemente in evidenza le profonde variazioni delle caratteristiche fisiche e meccaniche derivate dalla presenza della grafite. Essa, tuttavia, è valida dal punto di vista metallografico.

Come si è visto in precedenti Capitoli, la struttura della matrice è determinata, essenzialmente, dalla velocità di raffreddamento prima e dopo il punto di trasformazione e dalla composizione chimica del metallo. Di regola i costituenti strutturali della matrice di una ghisa grigia possono essere: ferrite, perlite, cementite e fosfuro eutettico.

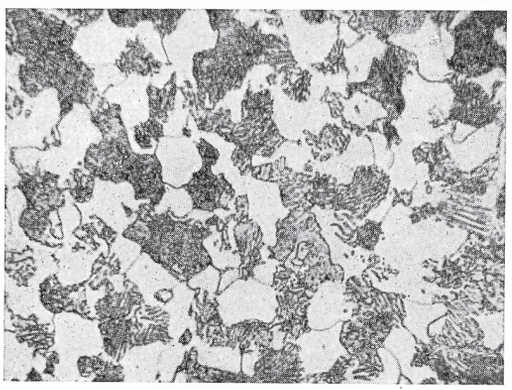
La ferrite

Normalmente il termine *ferrite* indica il ferro α il cui aspetto metallografico è messo in evidenza dalla fotomicrografia di fig. 345, relativa ad un ferro commercialmente puro. Si può rilevare che la ferrite è costituita da grani poliedrici, di forma irregolare, serrati l'uno contro l'altro. Ogni grano è un individuo cristallino che, se non fosse stato ostacolato dalla pressione esercitata dai grani circostanti, avrebbe assunto la forma cubica od ottaedrica. La denominazione *ferrite* viene mantenuta anche quando sono presenti nella composizione della ghisa, elementi che, come il silicio ed il manganese, formano con il ferro α soluzioni solide, senza alterare l'aspetto dei grani. Nella sopracitata micrografia si può notare che con il normale attacco acido si mette in evidenza il contorno dei grani di ferrite senza provocare alterazioni del loro calore.

La perlite

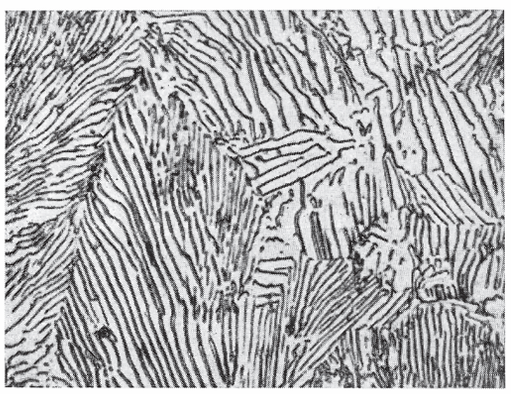
Per quanto riguarda il carbonio presente nella composizione della ghisa, è notorio che esso, alla temperatura ambiente, entra in soluzione solida nel ferro α in percentuale minima (circa 0,05%). Tenori superiori e sino al 0,85% sono rivelati dalla formazione di grani di perlite in quantità tanto maggiore quanto più è elevato il tenore di carbonio, come evidenziano le micrografie di figg. 346 e 347. Tali grani si distinguono da quelli di ferrite dal colore madreperlaceo da essi assunto dopo attacco chimico. Da ciò è derivato il nome di *perlite* cioè simile al colore delle perle. In fotomicrografia la perlite si presenta come un costituente a mezza tinta e, a ingrandimento elevato, essa appare formata da lamelle alternate di cementite e ferrite. Analogamente alla ferrite, la perlite è formata da individui cristallini in ognuno dei quali le lamelle di cementite hanno un orientamento ben definito, come si può vedere nella micrografia di fig. 348. A parità di altre condizioni, la spaziatura delle lamelle di cementite può variare in misura considerevole. Essa può risultare estremamente serrata e difficilmente risolvibile anche con alti ingrandimenti (fig. 349), o distanziate e facilmente risolvibili (fig. 350).

Talvolta, invece che sottoforma lamellare, la perlite si presenta come un aggregato molto fine di globuli di cementite dispersi nella ferrite. Questo tipo di perlite, denominato *sorbite,* è risolvibile solo ad alto ingrandimento (fig. 351).



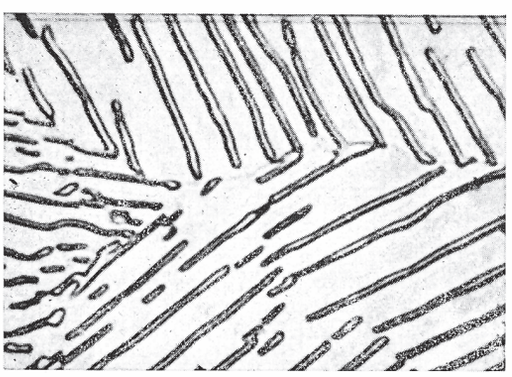
Att. Nital x 500

Fig. 346 - Acciaio semiduro (C ≃ 0,20%). Grani di perlite frammisti a grani di ferrite.



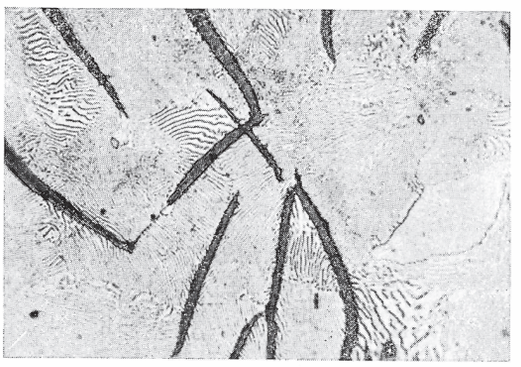
Att. Nital x 500

Fig. 347 - Acciaio duro (C ≃ 0,80%). Grani di perlite.



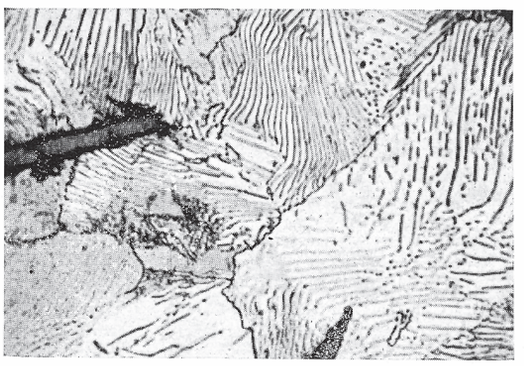
Att. Nital x 1.500

Fig. 348 - Grani di perlite. In ogni grano le lamelle di cementite hanno un diverso e ben determinato orientamento.



Att. Nital x 200

Fig. 349 - Lamelle di grafite in matrice di perlite lamellare fine.

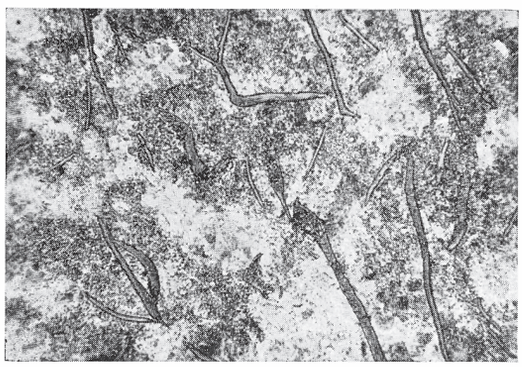


Att. Nital x 200

Fig. 350 - Estremità di lamelle di grafite in matrice di perlite grossolana.

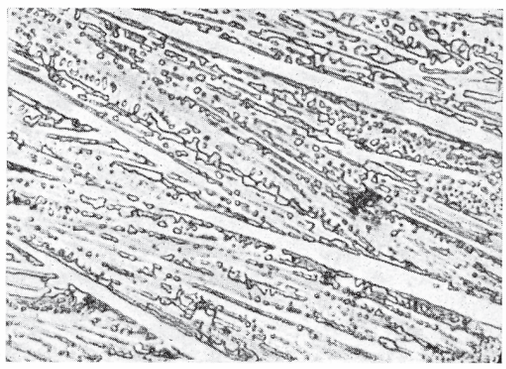
Att. Nital x 500

Fig. 351 - Ghisa grigia ipoeutettica. Lamelle di grafite in matrice di sorbite.



Att. Nital x 100

Fig. 352 - Ghisa grigia ipoeutettica. Lamelle di grafite in matrice di perlite e sorbite (aree scure con contorni indefiniti).



Att. Nital x 100

Fig. 353 - Ghisa bianca ipereutettica. Lunghi aghi bianchi di cementite primaria su fondo di ledeburite.

La sorbite viene colorata dai reattivi chimici più intensamente della perlite lamellare, pertanto, a basso ingrandimento le zone in cui essa è presente appaiono più scure e con contorni indefiniti (fig. 352). La sorbite può trovarsi sia nei getti raffreddati troppo rapidamente sia in getti raffreddati normalmente ma con un contenuto di nichel e cromo in determinate proporzioni.

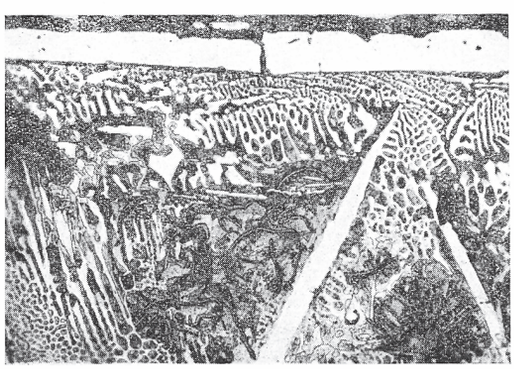
La cementite

La presenza di cementite libera o carburo di ferro nella struttura della ghisa grigia è, per lo più, accidentale. Essa può essere voluta ad arte quando si intendono aumentare la durezza e la resistenza all'usura di determinate zone dei getti. Dato che la cementite ha una durezza molto elevata, essa risulta in rilievo sulla superficie lucidata ed è quindi possibile individuarla, anche senza attacco chimico, variando la messa a fuoco del microscopio. Analogamente alla ferrite, con il termine *cementite,* spesso si indicano anche i carburi complessi, contenenti in soluzione solida elementi, come manganese, cromo, vanadio.

La cementite, che non viene attaccata dai reattivi acidi ma è colorata dal picrato di sodio bollente, dal punto di vista metallografico si presenta sotto i seguenti aspetti: lunghi aghi o chiazze di cementite primaria (figg. 353 e 354) caratteristica delle ghise ipereutettiche, aggregato eutettico di cementite e di austenite o ledeburite (figg. 355 e 356) che si separa dal liquido alla temperatura eutettica.

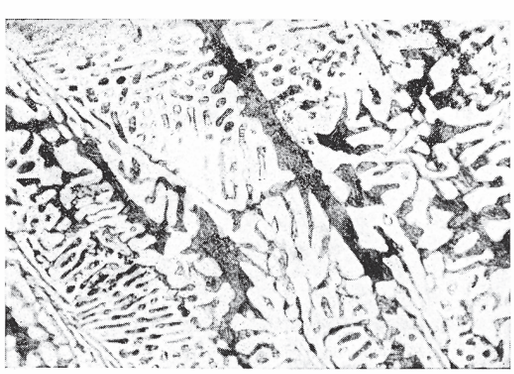
Nella ghisa lamellare solo eccezionalmente è dato osservare la cementite secondaria che, separandosi dalla austenite durante il raffreddamento dalla temperatura eutettica a quella ambiente, precipita su quella primaria o su quella eutettica, preesistenti. La fig. 357 riproduce la struttura di una ghisa trotata nella quale la cementite secondaria si è separata lungo i bordi di una lamella di grafite e lungo i giunti dei grani di austenite.

Mentre negli acciai cementite libera e ferrite libera sono presenti separatamente, nelle ghise possono essere presenti simultaneamente. Il Nital, che è il reattivo correntemente impiegato per l'attacco dei provini metallografici di ghisa, attacca debolmente la ferrite e non attacca la cementite. Ne consegue che, a seguito dell'azione



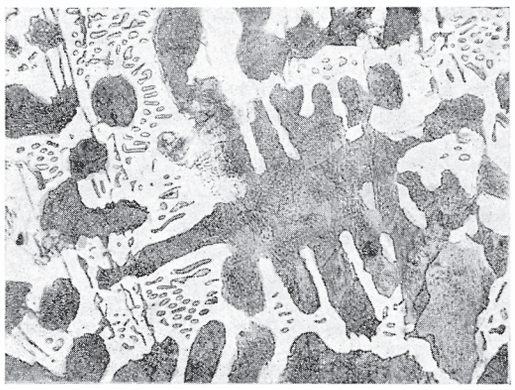
Att. Nital x 300

Fig. 354 - Ghisa ipereutettica. Aghi bianchi di cementite primaria su fondo di ledeburite e perlite.



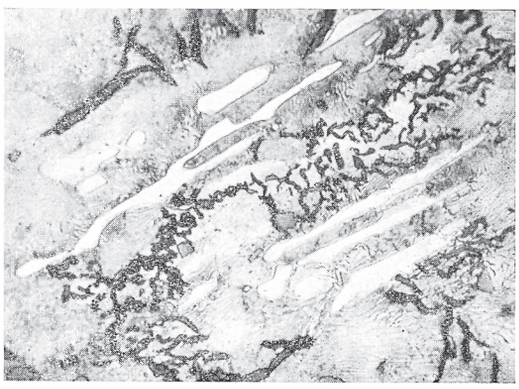
Att. Nital

Fig. 355 - Ghisa ipoeutettica. Ledeburite e dendriti di austenite primaria.



Att. Nital x 300

Fig. 356 - Ghisa ipoeutettica. Dendrite di austenite primaria su fondo di ledeburite.



Att. Nital x 400

Fig. 358 - Ghisa grigia ipoeutettica. Grani di cementite (bianchi con bordo netto); piccole aree ferritiche (bianche con bordi leggermente frastagliati e associate a grafite); lamelle di grafite (nere). Matrice di perlite.

del Nital, i due costituenti si differenziano per alcune particolarità che consentono la loro individuazione. Tali particolarità si possono riassumere come segue:

— la cementite non è quasi mai associata alla grafite mentre la ferrite lo è sempre;

— i grani di cementite sono delimitati da un bordo netto, mentre non vi è soluzione di continuità tra la ferrite libera e la ferrite della perlite (fig. 358);

— la cementite non viene attaccata dai reattivi acidi tipo Nital e Picral anche con un attacco prolungato, mentre vengono messi in evidenza i grani di ferrite (fig. 345);

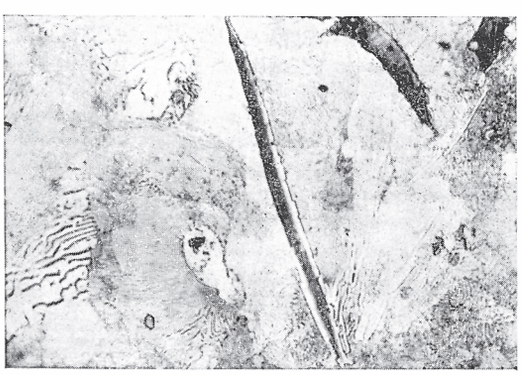
— la cementite assume una colorazione bruna più o meno marcata se attaccata con picrato di sodio bollente, mentre la ferrite resta inalterata (fig. 359).

Gli eutettici fosforosi

La presenza di fosforo, sia come impurezza, sia come elemento legante, è rilevata dalla comparsa nella microstruttura di un costituente contenente fosfuro di ferro Fe_3P, sottoforma di eutettico terziario. Questo eutettico, denominato eutettico fosforoso o steadite, per il suo basso punto di fusione (circa 950 °C) solidifica per ultimo e riempie gli interstizi tra le dendriti di austenite e le celle eutettiche, assumendo forme irregolari.

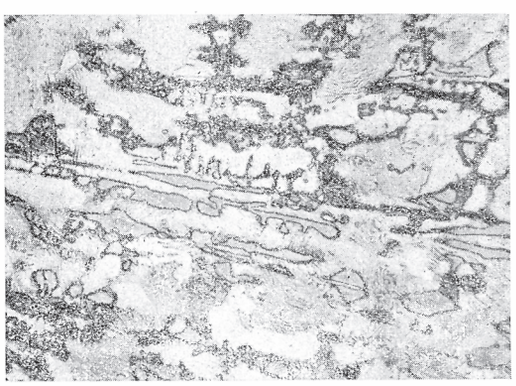
L'eutettico fosforoso, alla solidificazione, è costituito da 3 fasi: fosfuro di ferro, cementite ed austenite. La perlite che si forma per la trasformazione dell'austenite, degenera in ferrite perché la cementite, che la compone, precipita sulla preesistente cementite dell'eutettico, che risulta così composto da: fosfuro di ferro, cementite e ferrite. Impiegando come reattivo il Nital, viene attaccata solo la ferrite mentre il fosfuro di ferro e la cementite rimangono inalterati e non è quindi possibile distinguerli l'uno dall'altra.

La struttura dell'eutettico appare composta da globuli di ferrite su fondo chiaro di fosfuro di ferro e cementite (fig. 360). Attaccando con picrato di sodio alcalino si ha un rapido annerimento della cementite, mentre il fosfuro di ferro si colora leggermente e la ferrite resta inalterata (fig. 361).



Att. Nital x 500

Fig. 357 - Ghisa ipoeutettica trotata. Cementite secondaria precipitata lungo i bordi di una lamella di grafite e sui giunti dei grani di austenite. Matrice perlitica.



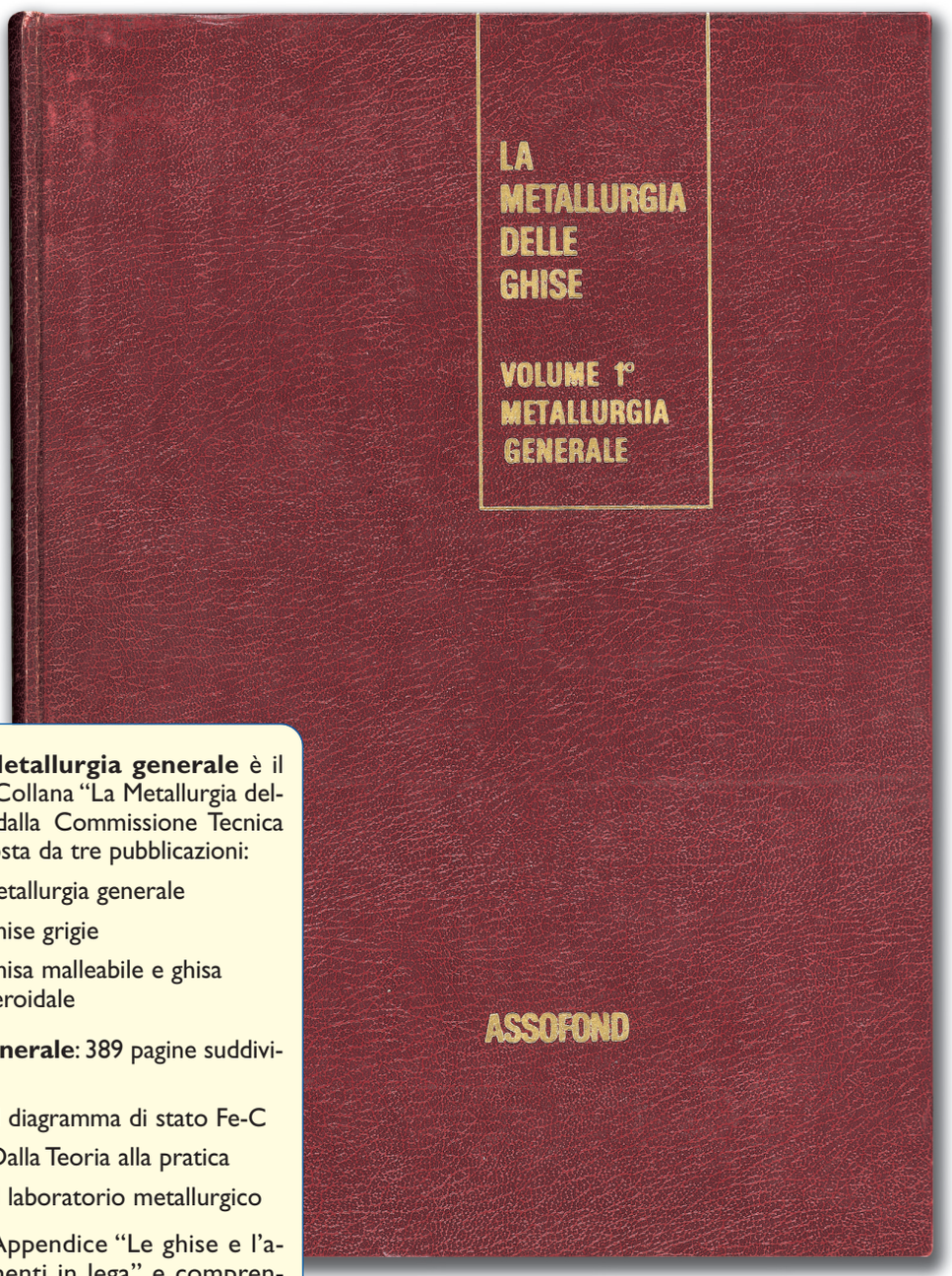
Att. Nital + Picrato di sodio alcalino x 400

Fig. 359 - La stessa ghisa di fig. 358. La cementite appare di colore grigio, mentre la ferrite è rimasta bianca.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventiquattresima parte



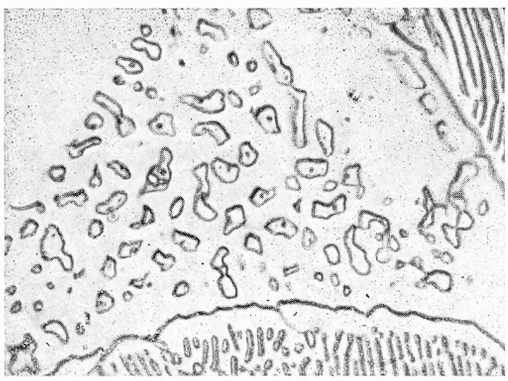
Come è noto **Metallurgia generale** è il 1° Volume della Collana "La Metallurgia delle ghise", edita dalla Commissione Tecnica Assofond, composta da tre pubblicazioni:

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

Metallurgia Generale: 389 pagine suddivise in tre capitoli:

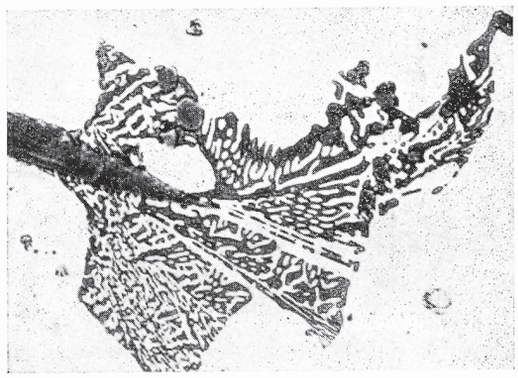
- Capitolo I – Il diagramma di stato Fe-C
- Capitolo II – Dalla Teoria alla pratica
- Capitolo III – Il laboratorio metallurgico

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



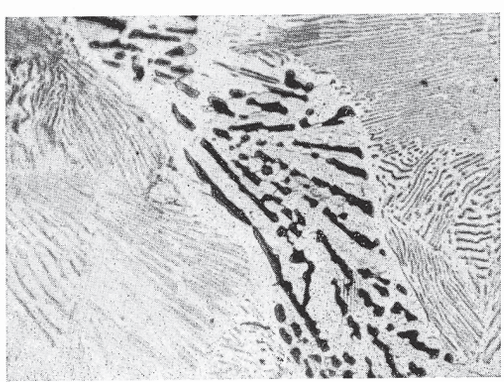
Att. Nital x 1.000

Fig. 360 - Eutettico fosforoso. Globuli chiari di ferrite su fondo di fosfuro eutettico e cementite.



Att. Reatt. Murakami x 500

Fig. 363 - Eutettico fosforoso pseudobinario (fosfuro di ferro nero, ferrite chiara).



Att. Picrato di sodio alcalino x 600

Fig. 361 - Eutettico fosforoso (cementite nera, fosfuro di ferro leggermente colorato, ferrite chiara).

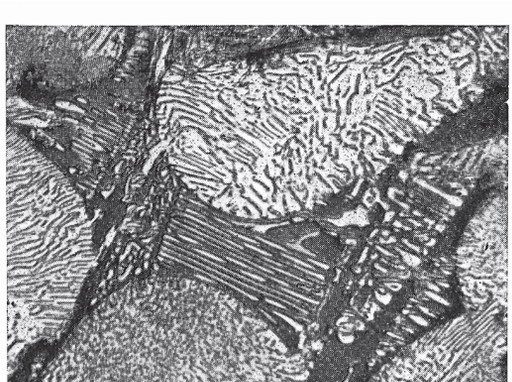
Nei cristalli di steadite sono, talvolta, presenti larghe zone di cementite che si alternano all'eutettico fosforoso (fig. 362). Questa configurazione dell'eutettico fosforoso favorita da un raffreddamento rapido e da presenza di cromo nella composizione chimica della ghisa. Nel caso di raffreddamento lento e di ghisa con tenore di carbonio equivalente elevato, la separazione del fosfuro di ferro avviene come miscela eutettica pseudo-binaria, composta da fosfuro di ferro e ferrite. La microstruttura di questo eutettico è messa in evidenza con il reattivo di Murakami che annerisce il fosfuro di ferro e non attacca la ferrite. Le fotomicrografie di figg. 363 e 364 mostrano questo particolare tipo di eutettico fosforoso.

Inclusioni di solfuro di manganese e di ferro

La ghisa grigia lamellare, generalmente, contiene zolfo per lo più proveniente dal coke di fusione. Questo elemento si combina con il manganese presente nella ghisa, formando solfuro di manganese. Se il tenore di manganese non è sufficiente per neutralizzare completa-

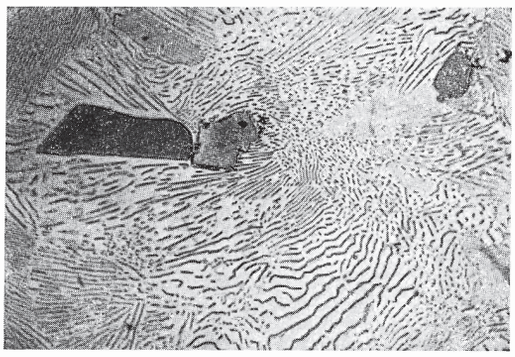
Att. Nital x 500

Fig. 362 - Cristallo misto di eutettico fosforoso e cementite. Le zone di eutettico si alternano con le zone chiare di cementite.



Att. Reatt. Murakami + Picral x 500

Fig. 364 - Eutettico fosforoso pseudobinario in matrice di perlite.



Att. Nital x 500

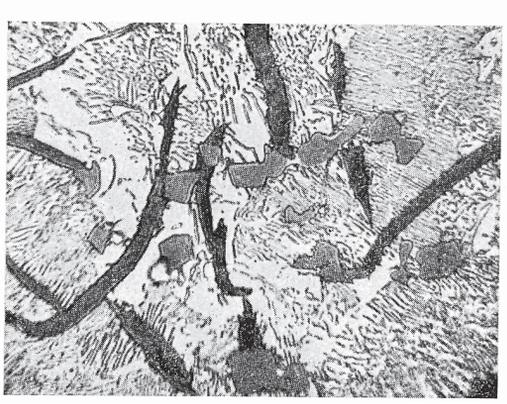
Fig. 365 - Cristallo di solfuro di manganese (scuro) e cristalli di solfuro di ferro (tinta più chiara). Matrice perlitica.

Att. Nital x 500

Fig. 367 - Cristalli di solfuro di manganese di diversa forma, con origine da un unico centro. Matrice perlitica.

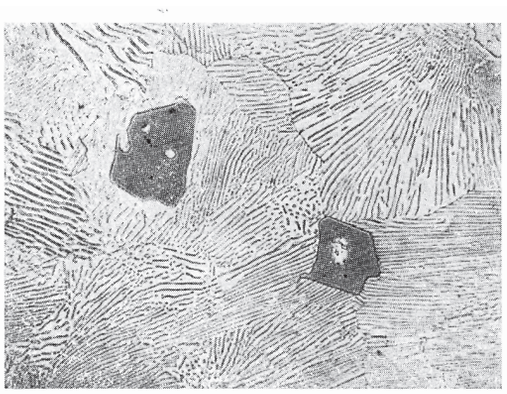
mente lo zolfo, questo si combina con il ferro dando solfuro di ferro. All'esame microscopico il solfuro di ferro si presenta di colore giallo rossastro ed il solfuro di manganese di colore grigio tortora. In fotomicrografia i due solfuri si distinguono per la diversa tonalità di grigio, leggermente più chiara per il solfuro di ferro, come si può rilevare dalla fig. 365. I cristalli di solfuro di manganese hanno spesso spigoli vivi (fig. 366) ma possono assumere anche forme molto diverse come mostra la fotomicrografia di fig. 367.

Avendo il solfuro di manganese un punto di fusione più elevato rispetto gli altri componenti metallici delle ghise ed una densità inferiore in caso di prolungata permanenza allo stato liquido si è notato uno spostamento verso l'alto dei cristalli. Nelle parti alte dei getti si possono creare, perciò, delle zone ristrette molto ricche di cristalli di solfuro di manganese, che formano nel loro complesso delle vere e proprie segregazioni come mostra la fig. 368. In fig. 369 è riprodotta un'altra segregazione composta di cristalli di solfuro di manganese e di solfuro di ferro. Queste segregazioni costituiscono delle discontinuità della matrice metallica e, talvolta, possono quindi compromettere la resistenza dei getti.



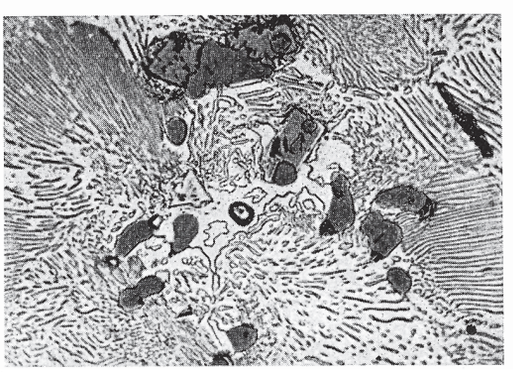
Att. Nital x 500

Fig. 368 - Segregazione di cristalli di solfuro di manganese, lamelle di grafite, matrice di perlite con piccole aree di ferrite.



Att. Nital x 500

Fig. 366 - Cristalli di solfuro di manganese in matrice di perlite.



Att. Nital x 500

Fig. 369 - Segregazione di cristalli di solfuro di manganese (grigio scuro) e di solfuro di ferro (grigio più chiaro). Tra i cristalli isola di cementite. Matrice di perlite in parte globulizzata.

Att. Nital x 500

Fig. 370 - Cristallo di carburo di titanio in matrice di perlite.

Costituenti contenenti titanio

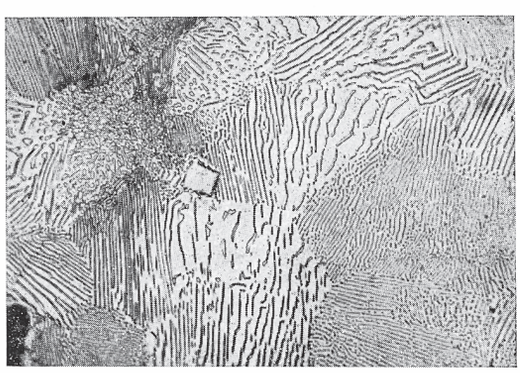
Le ghise lamellari contengono spesso piccole quantità di titanio proveniente dal minerale di ferro dal quale si ricava la ghisa di prima fusione. Nella ghisa il titanio forma un carburo i cui cristalli hanno un colore grigio biancastro e sono di forma caratteristica come si può vedere dalla fig. 370.

Tali cristalli sono molto duri perciò risultano in rilievo sulla superficie lucidata.

Talvolta si osservano anche cristalli di colore rosa chiaro contenenti titanio di forma analoga a quella del carburo. Si tratta, probabilmente, di cristalli misti di carburo di titanio e di nitruro di titanio che, in fotomicrografia, si distinguono dal carburo per la tonalità di grigio leggermente più scura, come si può rilevare confrontando le fotomicrografie sopracitate con quella di fig. 371.

Alcune strutture tipiche della ghisa grigia allo stato greggio di fusione

Fin qui si sono considerati i principali costituenti strutturali delle ghise grigie, prospettandone le caratteristiche morfologiche. Le figg. 372÷384 si riferiscono ad alcune microstrutture di ghisa grigia non trattata che più frequentemente si osservano nella pratica giornaliera. Tali microstrutture sono state scelte perché ritenute idonee a servire come prove di confronto e possono aiutare nella individuazione dei vari componenti cristallografici.



Att. Nital x 500

Fig. 371 - Cristallo misto di carburo di titanio e di solfuro di titanio. Matrice perlitica.

Att. Nital x 100

Fig. 372 - Ghisa grigia ipereutettica. Lamelle grossolane di grafite tipo C (grafite di schiuma) e piccole lamelle di grafite eutettica. Matrice totalmente perlitica.

Att. Nital x 100

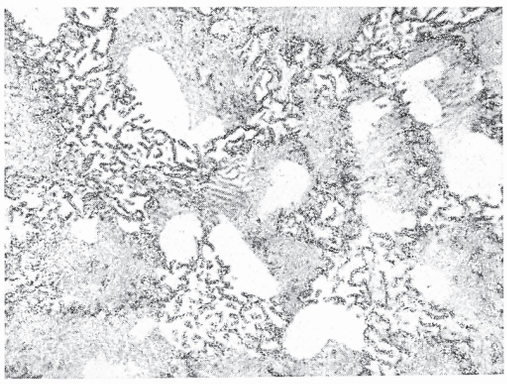
Fig. 373 - Ghisa grigia ipereucettica. Matrice di perlite; in prossimità delle lamelle di grafite tipo C aree di ferrite; presenza di numerosi cristalli di solfuro di manganese.

Att. Nital x 100

Fig. 374 - Ghisa grigia di composizione prossima all'eutettico. Lamelle di grafite tipo A in matrice interamente perlitica.

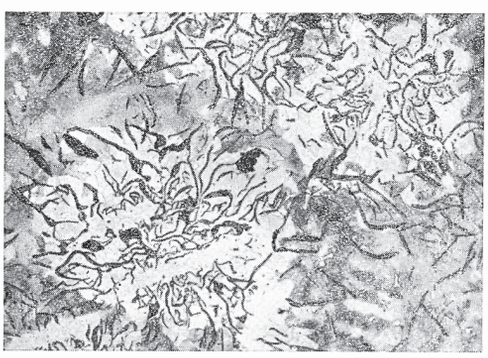
Att. Nital x 500

Fig. 375 - Ghisa grigia di composizione prossima all'eutettico. Lamelle di grafite in matrice di fine perlite lamellare. (Ingrandimento di fig. 374).



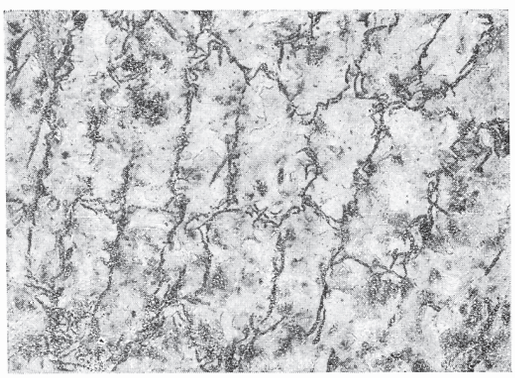
Att. Nital x 500

Fig. 378 - Ingrandimento di fig. 377.



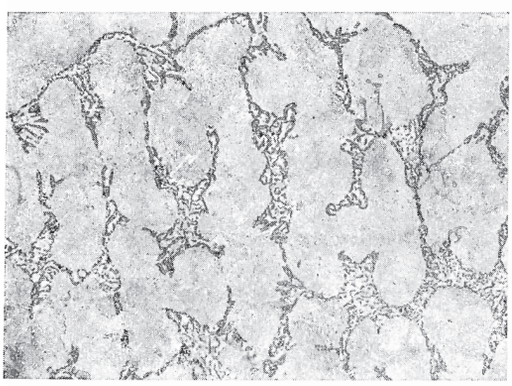
Att. Nital x 100

Fig. 376 - Ghisa grigia ipoeutettica. Grafite tipo B (rosette di grafite) associata a ferrite all'interno delle rosette. Matrice perlitica.



Att. Nital x 100

Fig. 379 - Ghisa grigia fortemente ipoeutettica. Grafite tipo E (interdendritica) in matrice perlitica con presenza di cristalli di cementite.

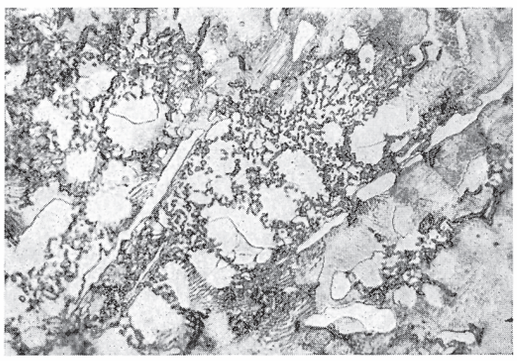


Att. Nital x 100

Fig. 377 - Ghisa grigia ipoeutettica. Grafite tipo D (di sopraffusione) in matrice di perlite; presenza di ferrite negli agglomerati di grafite.

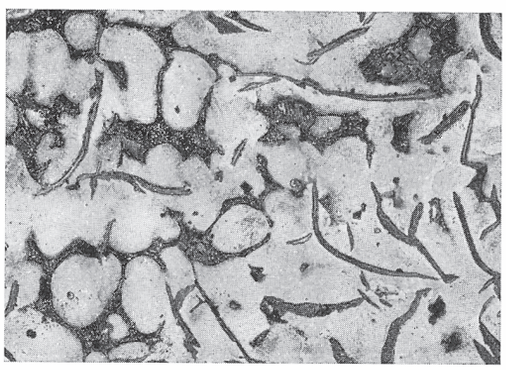
Att. Nital x 100

Fig. 380 - Ghisa grigia ipoeutettica. Grafite tipo E e cristalli di cementite e di ledeburite in matrice perlitica.



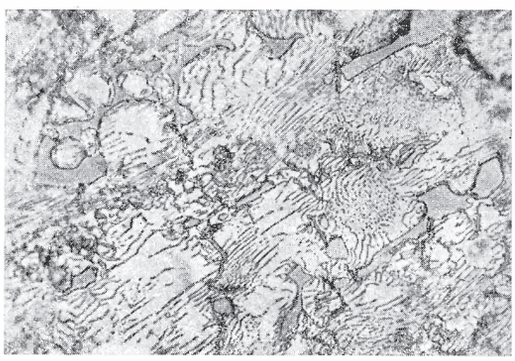
Att. Nital x 100

Fig. 381 - Ghisa grigia ipoeutettica. (spigolo di getto raffreddato rapidamente). Grafite tipo D: isole di ferrite all'interno ed in prossimità degli agglomerati di lamelle di grafite; cristalli di cementite; matrice perlitica.



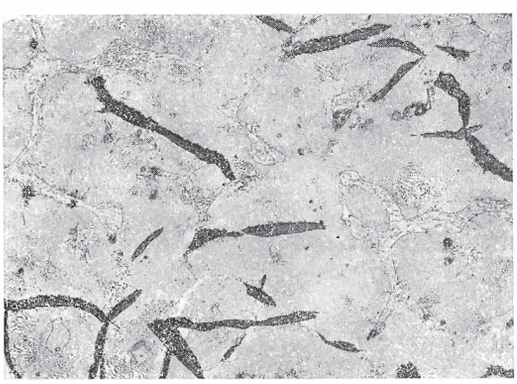
Att. Reatt. Murakami x 100

Fig. 384 - Ghisa grigia ipereutettica. Lamelle di grafite e cristalli di eutettico fosforoso (neri) in matrice di perlite poco attaccata; aree di ferrite in prossimità delle lamelle di grafite.



Att. Nital + Picrato di sodio alcalino x 100

Fig. 382 - Ghisa grigia ipoeutettica. Grafite tipo E, cristalli di cementite (scuri), matrice di perlite.



Att. Nital x 100

Fig. 383 - Ghisa grigia ipereutettica. Lamelle di grafite ed eutettico fosforoso in matrice di perlite. Piccole aree di ferrite in prossimità delle lamelle di grafite.

Strutture tipiche di ghise grigie sottoposte a trattamento termico

Ad eccezione del trattamento di distensione, tutti gli altri trattamenti termici provocano nei getti profonde trasformazioni della struttura. Conviene fornire una esemplificazione delle strutture che più frequentemente si possono osservare dopo determinati trattamenti termici.

Sotto la denominazione di *trattamento di ricottura* vanno tutti quei trattamenti intesi ad ottenere una struttura prevalentemente ferritica. Un esempio tipico è dato dalla fig. 385.

I trattamenti termici di indurimento, sia limitati agli strati superficiali che estesi a tutta la massa dei getti, hanno come risultato la formazione di una matrice costituita da aghi di martensite (figg. 386 e 387). Se la temperatura di trattamento è eccessivamente elevata, nella struttura può essere presente dell'austenite residua, come si può osservare nella fotomicrografia di fig. 388. Se, invece, la velocità di raffreddamento è di poco inferiore a quella critica, nella struttura appaiono dei noduli di troostite (fig. 389), che è un'altra conformazione particolare della perlite.

Nelle ghise bonificate, cioè sottoposte a rinvenimento dopo tempra, la struttura conserva l'aspetto aghiforme della martensite, pur con una sensibile riduzione della durezza. Questo tipo di martensite viene definita *martensite rinvenuta* e si distingue da quella di tempra per la colorazione più intensa assunta con l'attacco chimico (fig. 390).

Tipica delle ghise trattate isotermicamente è la struttura bainitica della matrice (fig. 391), nella quale può essere presente anche della sorbite (fig. 392).

Att. Nital x 100

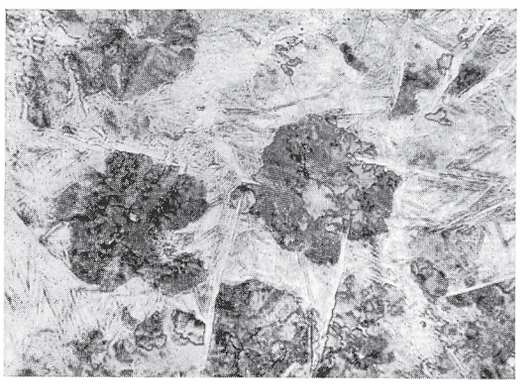
Fig. 385 - Ghisa grigia ipoeutettica ricotta. Lamelle di grafite tipo A in matrice totalmente ferritica.

Att. Nital x 600

Fig. 388 - Ghisa grigia ipoeutettica. Struttura di getto indurito superficialmente da temperatura troppo elevata. Aghi di martensite in matrice di austenite residua.

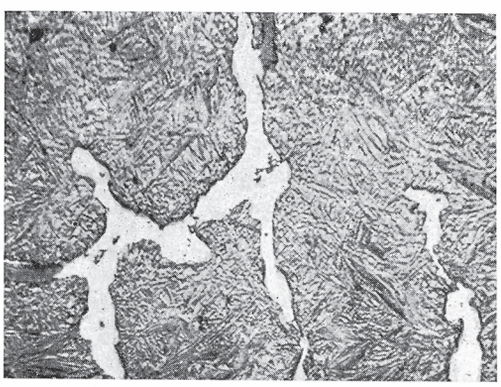
Att. Nital x 400

Fig. 386 - Ghisa grigia ipoeutettica temprata. Lamelle di grafite in matrice di martensite di tempra.



Att. Nital x 600

Fig. 389 - Ghisa grigia ipoeutettica. Noduli di troostite in matrice complessa di martensite ed austenite residua. (Ghisa raffreddata a velocità leggermente inferiore a quella critica).

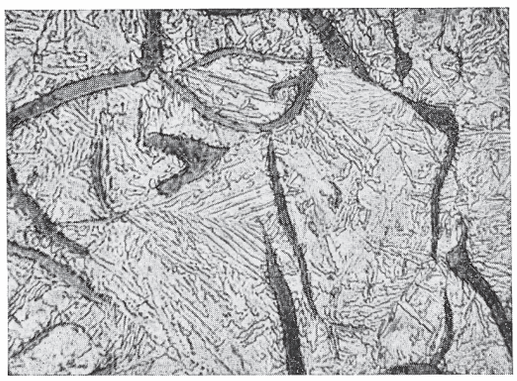


Att. Nital x 400

Fig. 387 - Ghisa grigia ipoeutettica. Struttura di getto conchigliato e indurito superficialmente: lamelle di grafite e cristalli di cementite in matrice martensitica.

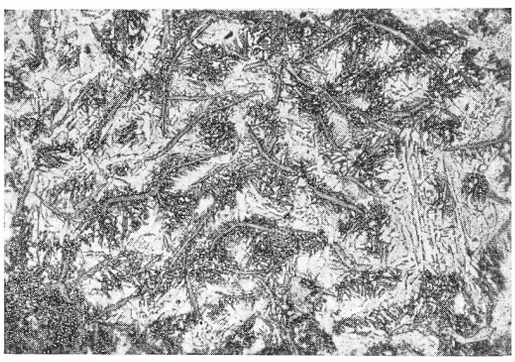
Att. Nital x 400

Fig. 390 - Ghisa grigia ipoeutettica. Lamelle di grafite in matrice di martensite di rinvenimento. Questo tipo di martensite si differenzia da quella di tempra per la colorazione più scura assunta con l'attacco.



Att. Nital x 500

Fig. 391 - Ghisa grigia ipoeutettica. Lamelle di grafite in matrice di bainite.



Att. Nital x 100

Fig. 392 - Ghisa grigia ipoeutettica. Lamelle di grafite, per lo più circondate da aree sorbitiche in matrice di bainite.

L'ANALISI CHIMICA E SPETTROCHIMICA

Introduzione

Scopo dell'analisi chimica è la determinazione percentuale di tutti gli elementi chimici, che compongono il materiale in esame; sia per la sua classificazione, sia per valutarne la rispondenza alle caratteristiche richieste.

Nelle fonderie l'analisi chimica va eseguita essenzialmente sul prodotto fuso, per verificare la condotta dei forni e l'effetto delle inoculazioni eseguite; ma anche sulle materie prime e sui rottami impiegati, per un corretto calcolo delle cariche fusorie.

Le analisi possono essere eseguite o mediante i procedimenti tradizionali per *via umida,* che forniscono però i risultati a produzione spesso conclusa, non permettendo all'operatore rapidi interventi; o con mezzi strumentali automatizzati, che forniscono risultati rapidi, fino al punto di poter seguire via via la composizione delle spillate.

L'analisi chimica può essere limitata solo ai componenti d'interesse principale, o può comprendere, con più delicate metodologie, la ricerca di componenti in tracce e di impurezze.

I risultati analitici, trasmessi dal laboratorio chimico al settore forni della fonderia, vengono validamente integrati da prove metallurgiche immediate, quali la determinazione del carbonio equivalente (*) e la esecuzione delle provette di tempra, di sensibilità allo spessore, di colabilità (**). L'esperienza permette già di ricavare da queste prove rapide elementi di valutazione, anche se approssimati, dell'andamento delle fusioni.

Per quanto riguarda le ghise comuni, l'analisi chimica consueta si limita alla determinazione degli elementi essenziali: carbonio totale, silicio, manganese, fosforo e zolfo. Le relative metodologie tradizionali d'analisi sono unificate; ma attualmente i più grandi laboratori preferiscono impiegare particolari apparecchiature spettrochimiche, che uniscono alla sufficiente precisione dei risultati, la necessaria tempestività d'analisi.

Nella trattazione che segue si esporranno i principi dei metodi delle determinazioni analitiche consuete, con le indicazioni delle apparecchiature da impiegare e con alcune avvertenze necessarie per il buon esito delle analisi. Non si parlerà delle operazioni analitiche generali, che sono alla base della determinazione degli elementi e che si avvalgono di tecniche molto specifiche, che rientrano nel vasto campo della chimica analitica. La dettagliata descrizione della preparazione dei reattivi chimici necessari e dei singoli procedimenti verrà trovata dagli interessati nei testi segnalati in bibliografia e nelle Norme UNI che verranno citate.

Prelevamento dei campioni

È molto importante che i campioni da analizzare vengano prelevati in modo corretto, per rispecchiare fedelmente la composizione del materiale in prova, che deve essere media per le partite eterogenee.

Il campione non deve contenere scorie e materiali estranei, provenienti eventualmente anche dall'impiego di attrezzi e tazze sporche.

Infine nella preparazione ultima dei provini da passare all'analisi, non devono intervenire fattori meccanici o termici, che comunque alterino la composizione, falsando i risultati analitici. Nelle operazioni di truciolatura va eliminato, fin dove possibile, l'impiego di oli lubrificanti e di acque emulsionate da taglio; in caso contrario bisogna procedere all'accurato sgrassaggio dei trucioli con alcool ed etere, prima d'iniziare l'analisi.

Per la preparazione dei provini da sottoporre all'analisi spettrochimica, che vengono colati in apposite conchiglie metalliche, bisogna porre particolari cure, in quan-

(*) Vedere l'indice ed il volume ASSOFOND « I forni fusori nella fonderia di ghisa » - Capitolo IX, pag. 226.

(**) Vedere il volume ASSOFOND « I forni fusori nella fonderia di ghisa » - Capitolo IX, pagg. 219-225.

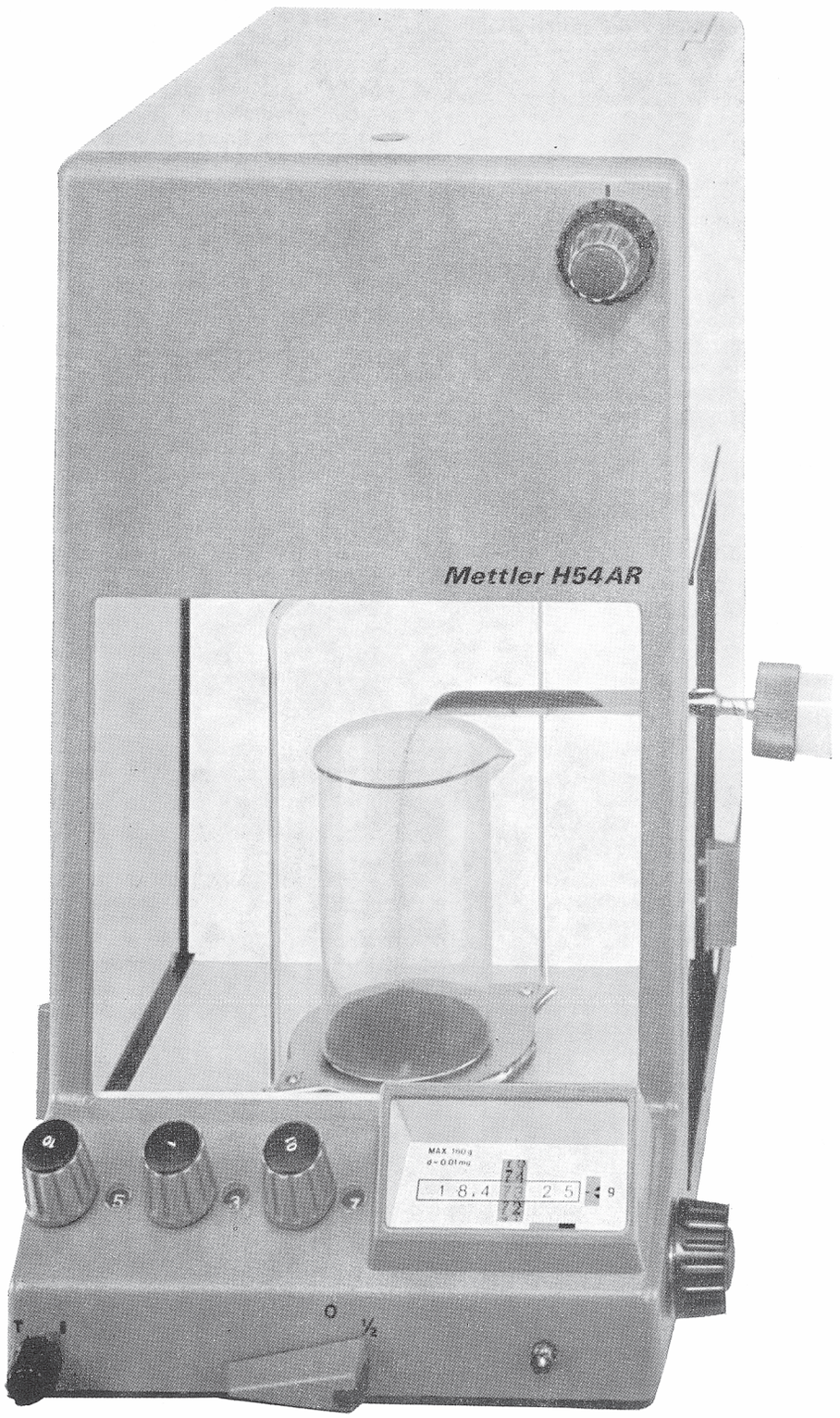


Fig. 393 - Bilancia analitica per dosatura rapida (Mettler).

to la stessa struttura metallografica del provino, se non idonea, altera sensibilmente l'esattezza dei dati percentuali.

Le tecniche di campionamento dei materiali d'interesse per le fonderie di ghisa sono descritte nelle Norme UNI 6453, per il campionamento dei metalli ferrosi, e 3457, per il campionamento delle ferroleghe.

La pesata

Le analisi vanno eseguite su una determinata quantità di campione, generalmente molto basso, da 0,5 a 2 g, con errori di pesata non superiore allo 0,1%. Pertanto le pesate della presa di campione da analizzare vanno eseguite sulla bilancia analitica, che è lo strumento essenziale di ogni laboratorio chimico. Velocità ed esattezza di pesata si ottengono con le bilance, cosiddette monopiatto, con caricamento automatico dei pesi dall'esterno e lettura diretta digitale della pesata nella apposita finestra frontale. La spatola vibrante permette l'immissione rapida e precisa di trucioli e polveri sul piatto della bilancia. In fig. 393 si vede il modello di bilancia analitica Mettler, completa di dosatore vibrante. Per evitare nocive vibrazioni nel corso della pesata, la bilancia analitica va poggiata su apposito tavolo antivibrante.

Per le pesate di campioni grossolani, e per la preparazione dei reagenti d'analisi comuni è preferibile impiegare le bilance tecniche monopiatto, di precisione, con lettura digitale della pesata (fig. 394).

Determinazione del carbonio totale

La determinazione classica del carbonio totale nelle ghise viene effettuata con il metodo gas-volumetrico, mediante combustione del campione pesato in corrente d'ossigeno.

La relativa Norma UNI 6455 descrive dettagliatamente il procedimento, l'apparecchiatura, l'espressione dei risultati, e riporta in appendice la tabella dei fattori di correzione della percentuale di carbonio totale determinato in funzione della temperatura e della pressione ambientale al momento della determinazione.

Principio del metodo è la trasformazione del carbonio, contenuto nella presa di campione pesata, in biossido di carbonio (CO_2), per effetto della combustione a 1.300 °C, in corrente di ossigeno. Il biossido di carbonio, con l'eccesso di ossigeno, viene raccolto in una buretta gradata e successivamente assorbito per gorgogliamento in soluzione di idrossido di potassio (KOH). L'eccesso di ossigeno viene poi richiamato nella stessa buretta gradauta. Dalla differenza tra i due volumi, prima e dopo l'assorbimento, si risale direttamente alla percentuale di carbonio totale della presa di campione analizzata, previa correzione, come si è detto, in funzione della temperatura e pressione ambientale.

Questo metodo, seppure impropriamente, è conosciuto nei laboratori siderurgici come: *secondo Ströhlein.*

L'apparecchiatura occorrente, visibile in fig. 395 nel modello Bicasa, è composta dal gruppo di lavaggio ed essiccamento dell'ossigeno (in bombola), dal fornetto autoregolato che contiene il tubo di combustione in por-

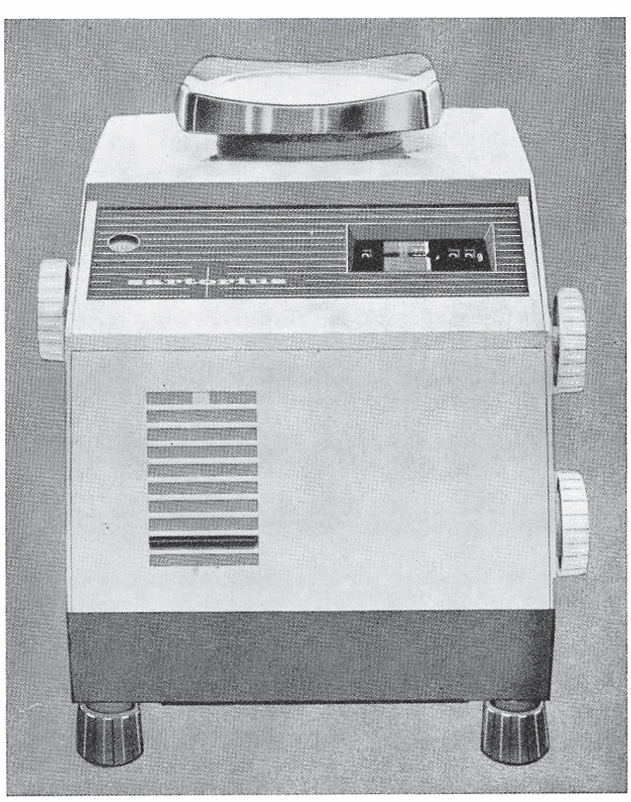


Fig. 394 - Bilancia tecnica di precisione (Sartorius).

cellana entro il quale si introduce la navicella in porcellana con la presa di campione pesata, e dal gruppo di assorbimento comprendente il polmone con la soluzione di idrossido di potassio e la buretta di misurazione con scala da 0 a 4,5% di carbonio.

Il campione per l'analisi deve essere sotto forma di trucioli corti e di piccolo spessore. Dato che i nuclei grafitici possono avere la possibilità di staccarsi, per azione meccanica della truciolatura, è necessario che si raccolga con cura l'intero provino, per poterlo rimescolare omogeneamente prima del prelievo della presa di campione per la pesata.

Eventuali difficoltà di combustione totale del carbonio, per difficile fusione dei trucioli, possono essere superate aggiungendo nella navicella di porcellana alla presa di campione piccoli pezzi di stagno purissimo.

Il metodo gravimetrico, descritto nella Norma UNI 6454 trova scarsa applicazione nei laboratori di fonderia.

Determinazioni molto rapide e precise del tenore di carbonio totale si ottengono impiegando apparecchi automatici, che sfruttano i principi fisici, applicati in vari analizzatori automatici di gas, che nel caso specifico si riconducono al biossido di carbonio. L'apparecchio tra i più noti è rappresentato in fig. 396, ed è composto dal fornetto ad induzione e dall'analizzatore automatico con lettura digitale diretta del tenore di carbonio; un apposito *treno purificatore* assicura la costanza del flusso purificato ed essiccato dell'ossigeno comburente.

Nel fornetto ad induzione viene combusto, in apposito crogiolino refrattario in corrente di ossigeno, la porzione pesata di campione e la miscela di gas di idrossido di carbonio e di ossigeno residuo viene automaticamente trasferita nel cilindro termostatato dell'analizzatore. La conduttività termica della miscela dei gas, contenuti nel cilindro, viene misurata da un termistore, di tipo appropriato. La corrente uscente dal termistore, mediante apposito circuito elettronico *a ponte,* precedentemente tarato con ossigeno puro e campioni standards con noti tenori di carbonio totale, si traduce direttamente in tempo brevissimo nel voltometro digitale di lettura, in valori numerici uguali al tenore di carbonio totale ricercato nel campione esaminato.

Il relativo manuale d'istruzione accompagna dettagliatamente l'operatore analista nella delicata messa a punto delle apparecchiature e nella condotta dell'analisi scrupolosa, ma facile nello stesso tempo.

Il provino per l'analisi è preferibile che abbia forma di cilindretto con diametro di circa 4 mm, che si ottiene per colata in apposita conchiglia di rame. Mediante speciale apparecchio aspirante con tubi di quarzo è possibile succhiare ghisa dallo stesso bagno fuso e formare il cilindretto per l'analisi.

Determinazione del carbonio combinato e del carbonio grafitico

Il carbonio totale, della cui determinazione si è parlato nel paragrafo precedente, è dato dalla somma del carbonio grafitico e del carbonio combinato presenti complessivamente nel provino. Onde chiarire alcuni aspetti metallurgici, in relazione alle strutture osservate nel materiale in prova, necessita talvolta distinguere le percentuali relativamente spettanti ai due tipi di carbonio presenti.

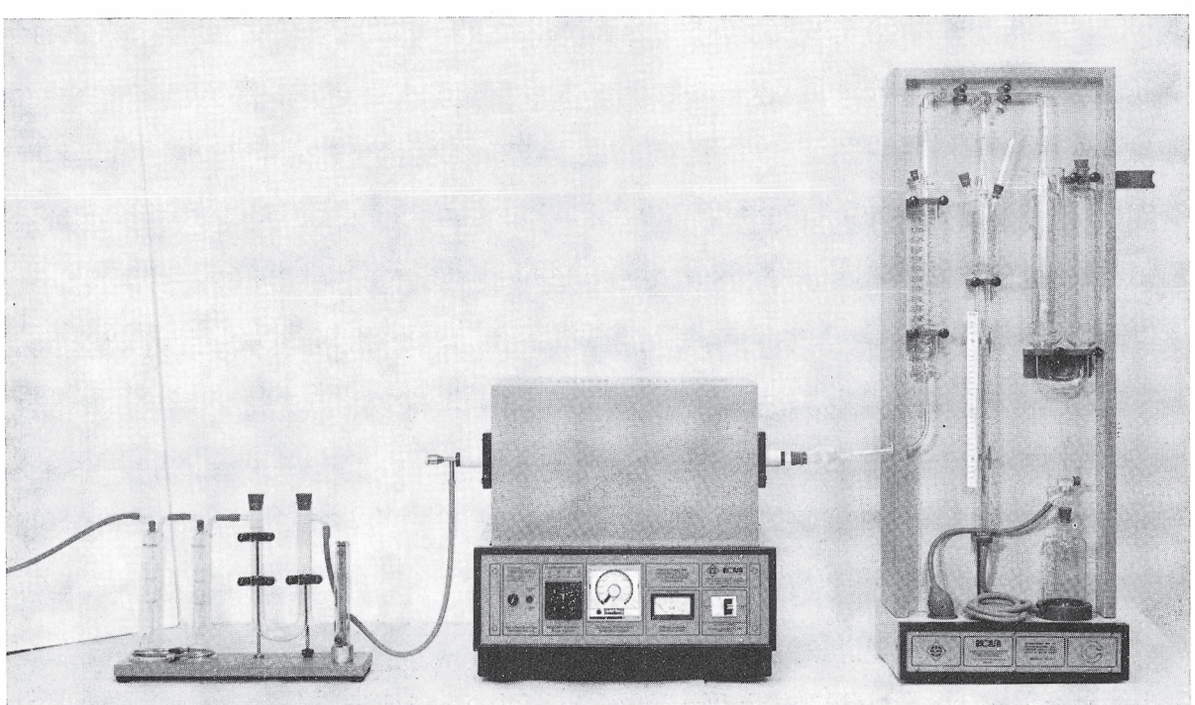


Fig. 395 - Apparecchio per la determinazione del carbonio totale (Bicasa).

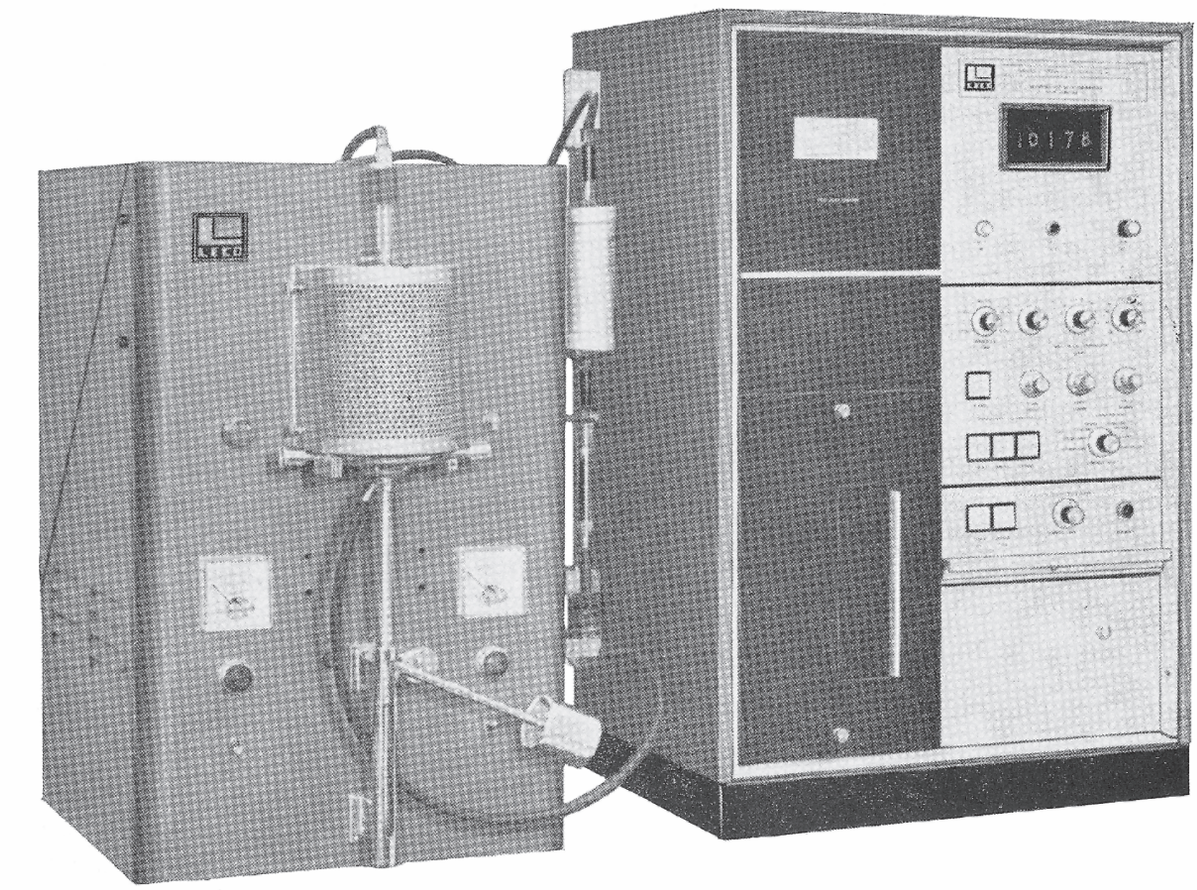


Fig. 396 - Apparecchio per la determinazione rapida del carbonio (LECO - WR - 12).

La Norma UNI 6456 descrive la metodologia abbinata con dissoluzione per attacco chimico del carbonio combinato (chiamato anche *carbonio di tempra*) e combustione del carbonio grafitico costituente la grafite.

Mediante attacco del campione pesato con acido nitrico diluito bollente, si portano in soluzione la cementite ed i carburi complessi. Filtrando attraverso un crogiolo poroso a ditale del materiale refrattario, si separa la grafite rimasta indisciolta. Il crogiolo essiccato viene introdotto nel tubo di combustione del fornetto di fig. 395, per la combustione in corrente d'ossigeno della grafite in esso contenuto. Si determina poi il carbonio, grafitico, con i metodi gas-volumetrico o gravimetrico sopra descritti per la determinazione del carbonio totale.

Sottraendo alla percentuale di carbonio totale, determinato sullo stesso campione, la percentuale trovata di carbonio grafitico, si ottiene per differenza la percentuale di carbonio combinato (o di tempra), che potrebbe essere anche direttamente determinato ricorrendo, con metodo non unificato, alla tecnica spettrofotometrica.

Determinazione del silicio

La determinazione del tenore di silicio, per via chimica, viene eseguita con il metodo gravimetrico, ricavandolo cioè dalla pesata del prodotto di reazione. La metodologia completa, dalla preparazione dei reattivi, al procedimento chimico, all'espressione dei risultati, è descritta nella Norma UNI 6457.

Il principio della determinazione si basa sulla trasformazione del silicio, dopo attacco acido della presa di campione pesata e insolubilizzazione, in silice idrata insolubilizzata, che viene separata dal liquido mediante filtrazione. La silice idrata filtrata, dopo calcinazione a 1.000 °C, viene pesata sotto forma di SiO_2, da convertire con apposito fattore in silicio (Si). L'acido perclorico impiegato assicura la insolubilizzazione totale della silice idrata, ma provoca una reazione molto energica, per cui l'analisi va accuratamente seguita, impiegando per l'attacco e la insolubilizzazione apparecchi riscaldanti idonei regolabili.

Dato che la SiO_2 ottenuta con la calcinazione è spesso impura, viene volatilizzata in crogiolo di platino con acido fluoridrico, in presenza di acido solforico. Si pesa poi il residuo delle impurezze calcinato, sottraendone il peso dalla SiO_2 sopra ricavata, prima della sua conversione in silicio.

Determinazione del manganese

Vari sono i metodi per la determinazione del tenore di manganese nelle ghise; presentano però tutti difficoltà di esecuzione, e richiedono l'addestramento specifico dell'operatore.

I metodi di analisi per via umida si basano sull'ossidazione del manganese, in soluzione nitrica, ad acido permanganico mediante bismutato sodico o persolfato ammonico. L'acido permanganico così formatosi viene determinato quantitativamente mediante l'impiego di opportune soluzioni titolate, con la tecnica particolare delle analisi dette volumetriche. Fattori analitici prestabiliti permettono il calcolo dei risultati percentuali di manganese.

La Norma UNI 6877 raccomanda il metodo fotometrico per la determinazione del manganese nelle ghise. Il manganese contenuto nel campione, dopo dissoluzione in miscela acida solfo-fosforica, viene ossidato mediante periodato di sodio, e successivamente sottoposto a misura fotometrica.

È evidente, che per l'applicazione pratica di questo metodo, necessita l'installazione di uno spettrofotometro, che nell'esecuzione più economica può essere un elettrofotometro a filtri, e la conoscenza della complessa tecnica spettrofotometrica nonché l'accurata preparazione delle relative curve di taratura.

Si ricorda altresì per inciso che con lo spettrofotometro, di cui in fig. 397 è visibile un modello del commercio, si possono eseguire molte accurate determinazioni analitiche d'interesse metallurgico. Per i più modesti elettrometri a filtri, le ditte costruttrici hanno messo a punto semplici metodologie specifiche, rapide e sufficientemente precise, per le più usuali leghe da analizzare.

Determinazione del fosforo

La Norma UNI 6459 raccomanda per la determinazione del fosforo nelle ghise, il metodo per titolazione, del tipo alcalinimetrico. Dopo dissoluzione e ossidazione del campione pesato, il fosforo si trasforma, reagendo con apposito reattivo molibdico acido, in fosfomolibdato ammonico, che a sua volta dissolto viene titolato e calcolato percentualmente.

Determinazione dello zolfo

Il metodo di determinazione dello zolfo, mediante combustione in corrente di ossigeno, raccomandato dalla Norma UNI 6460, è in parte analogo a quello descritto per la determinazione del carbonio totale, e si avvale dello stesso fornetto autoregolato, e delle stesse navicelle di porcellana. Il procedimento finale, che determina il tenore di zolfo, non è però l'assorbimento, come nel caso del carbonio totale, ma la titolazione in apposito dispositivo d'assorbimento.

L'apparecchio modello CS 44 della ditta LECO (U.S.A.), similare a quello illustrato in fig. 396 permette la determinazione simultanea automatico di carbonio e zolfo, con la durata di analisi di 50 sec. ed alta precisione, sfruttando l'infrarosso come metodo di rilevazione.

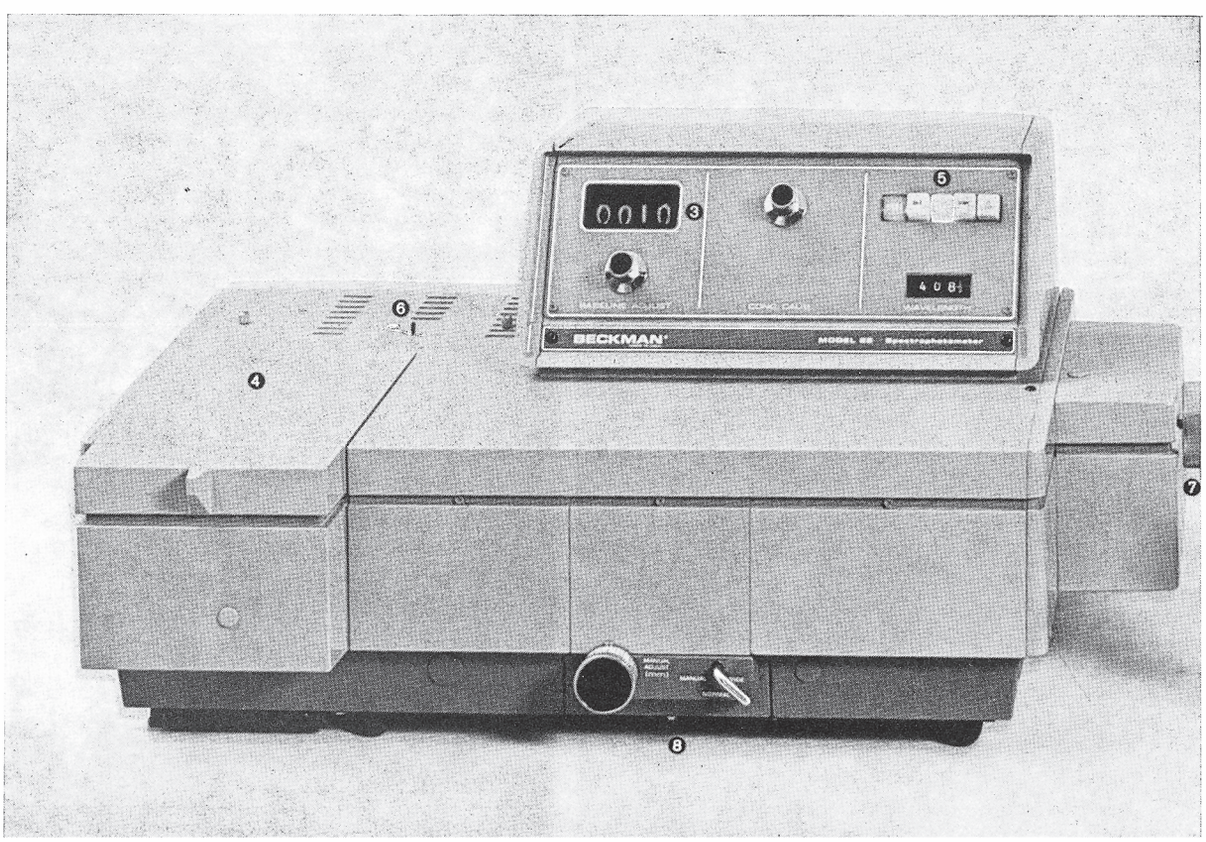


Fig. 397 - Spettrofotometro (Beckman).

Altre determinazioni

Componenti metallici in lega, qualificanti delle caratteristiche tecnologiche delle ghise per costruzioni meccaniche, sono il cromo, il nichel, il rame ed il molibdeno.

Per la determinazione del cromo è ancora valida la Norma UNI 3178 che raccomanda il metodo di ossidazione con persolfato ammonico e titolazione finale con soluzione titolata di potassio permanganato. La più recente Norma UNI 7331 descrive per la determinazione del cromo il metodo fotometrico.

Per la determinazione del nichel è valida la Norma UNI 3243, che raccomanda il metodo spettrofotometrico, in alternativa con l'ormai superatissimo metodo colorimetrico con i tubi di Nessler.

Per la determinazione del rame, qualora si possegga un apparecchio per elettrolisi con gli idonei elettrodi di platino, è consigliabile il metodo elettrolitico descritto nella Norma UNI 7089. Possedendo invece lo spettrofotometro o un elettrometro, è applicabile il metodo fotometrico raccomandato dalla Norma UNI 7330.

La determinazione del molibdeno nelle ghise non è unificata, i testi in bibliografia riportano la descrizione minuziosa di vari metodi gravimetrici e fotometrici.

Le impurezze, di cui più frequentemente si ricorre a controlli analitici, sono lo stagno, l'alluminio, il piombo. Le percentuali molto basse, spesso inferiori allo 0,01%, fino allo 0,005%, richiedono tecniche raffinate, eseguibili da un analista esperto. Per la determinazione delle impurezze di stagno la Norma UNI 7333-74 descrive il metodo spettrofotometrico. Per le altre determinazioni, utili informazioni operative si ricavano dai testi in bibliografia.

Si fa presente che vari metodi di analisi degli acciai possono essere adattati all'analisi delle ghise, tenendo conto però dei diversi intervalli percentuali e della presenza, talvolta disturbante, della massa di grafite.

Analisi chimica delle ferroleghe

L'analisi delle ferroleghe viene usualmente limitata all'elemento che determina, in lega con il ferro, la specifica ferrolega, e serve per le correzioni della composizione chimica e delle caratteristiche meccaniche della ghisa prodotta.

Le Norme UNI che interessano le principali ferroleghe sono le seguenti, con riferimento all'elemento determinante:

Cromo - UNI 3110: determinazione del cromo nel ferro-cromo.

Fosforo - UNI 3308: determinazione del fosforo nel ferro-fosforo.

Manganese - UNI 7338-74: determinazione del manganese nel ferro-manganese.

Molibdeno - UNI 2965: determinazione del molibdeno nel ferro-molibdeno.

Nichel - UNI 3306: determinazione del nichel nel ferro-nichel e nel nichel metallo.

Silicio - UNI 2963: determinazione del silicio totale nel ferro-silicio.

Espressione dei risultati ed affidabilità

Le citate Norme UNI ed i testi di analisi chimica riportano usualmente le espressioni matematiche, che permettono di calcolare la percentuale dell'elemento analizzato, sulla base di valori numerici significativi ricavati nel corso delle operazioni d'analisi.

È opportuno però che l'operatore abbia alcune cognizioni elementari di stechiometria, che è quel ramo della chimica che si occupa della determinazione dei rapporti quantitativi in peso con cui le sostanze partecipano alle reazioni chimiche.

Le note tabelle del Küster (in bibliografia), forniscono, già precalcolati, numerosi fattori analitici stechiometrici, con il rispettivo logaritmo per facilitare i calcoli.

La *affidabilità* dei risultati dipende direttamente dalla applicazione corretta dei rispettivi metodi di analisi, alla cui base troviamo le capacità operative dell'analista e la idoneità dei mezzi strumentali.

Pertanto è bene che ogni nuova determinazione analitica venga preceduta da una verifica della precisione dei risultati percentuali ottenibili, analizzando campioni standards con certificato d'analisi. I campioni standard, che possono interessare le fonderie di ghisa, sono forniti da Enti specializzati, dei quali citiamo i più noti: il Bureau of Standards a Washington (USA), il British Chemical Standards in Inghilterra, il Max Planck Institut a Düsseldorf (Germania Occ.) e la ČKD a Praga (Cecoslovacchia).

Analisi spettrochimica: spettrografia e quantometri

L'analisi chimica spettrale di emissione è un metodo rapido e preciso per determinare la percentuale degli elementi in lega. Pertanto nell'ampio campo di applicazioni analitica della spettrochimica, che si avvale di specifiche apparecchiature tra cui gli spettrofotometri di cui si è già parlato, la spettrografia assume una propria fisionomia con interessanti sviluppi nel campo delle analisi metallurgiche. Converrà quindi richiamare brevemente i principi fondamentali, per meglio comprendere il funzionamento degli analizzatori.

Un corpo metallico portato all'incandescenza emette uno spettro luminoso continuo, nel quale, sotto forma di colori visibili dal rosso al violetto ed invisibili nei campi rispettivi dell'infrarosso e dell'ultravioletto, sono presenti tutte le lunghezze d'onda possibili, senza soluzione di continuità. Eccitando invece il corpo metallico mediante scintilla od arco elettrico si provoca l'emissione di una nube gassosa fortemente riscaldata, che emette uno spettro luminoso non continuo, con raggi, detti anche righe, separati gli uni dagli altri, con ben determinate lunghezze d'onda dall'infrarosso all'ultravioletto.

Ogni elemento chimico emette il suo spettro caratteristico, composto da righe spettrali in numero molto variabile e collocate sempre rigorosamente con le proprie lunghezze d'onda nelle stesse posizioni dell'intero campo luminoso. Pertanto la presenza di righe di una determinata lunghezza d'onda nello spettro emesso da un corpo metallico, eccitato da energia elettrica, è segno della presenza qualitativa di uno specifico elemento che resta così facilmente individuabile. La successiva possibilità di misura dell'intensità luminosa della riga può

Tabella XXIV - Coppie di righe analitiche per determinazioni quantitative (da: Gabba e Molinari - Manuale del chimico, Vol. II).

Elemento base (B)	Elemento (A)	Righe impiegate (B)	Righe impiegate (A)	Concentrazioni in lega %
Ferro	Al	2813,3	2816,2	1-5
	Be	2664,6	2650,6	0,01-2
	C	2295,9	2296,9	0,2-1,2
	Co	2370,5	2378,6	3-15
	Cr	2689,2	2677,2	0,1-5
	Cr	2666,8	2677,2	0,6-1,2
	Cr	2730,7/31,0	2677,2	0,5-9
	Cr	5227,2	5206,1	0,1-6
	Cr	5324,4	5345,8	3-20
	Cu	3305,9	3273,9	0,01-0,15
	Mn	2926,6	2939,3	0,2-2
	Mn	4859,7	4823,5	0,2-2
	Mo	2828,8	2816,2	0,5-5
	Mo	3205,4	3170,3	0,1-2
	Ni	3009,6	3012,0	1-5
	Ni	3399,3	3414,8	0,1-1
	Ni	3465,9	3461,7	1-10
	Si	2518,1	2516,1	0,1-2
	V	3075,7	3110,7	0,1-0,5
	V	3083,7	3110,7	0,1-2
	V	3227,8	3276,1	0,4-9
	V	3222,1	3276,1	0,3-4,4
	V	4404,8	4379,2	0,2-8
	W	2623,5	2571,5	6-30
	W	4005,2	4008,8	0,6-20

permettere la determinazione della concentrazione percentuale dell'elemento individuato. Per separare le varie righe spettrali, che compongono l'insieme dell'emissione luminosa si ricorre a mezzi disperdenti ottici, quali il prisma o il reticolo.

Alcune righe spettrale dei vari elementi, che si distinguono per la loro nitidezza e per la riproducibilità della loro intensità luminosa in relazione alla concentrazione (fermo restando le condizioni di eccitazione) si chiamano *righe analitiche* per determinazioni quantitative; nella tab. XXIV sono riportate alcune di queste righe, che interessano l'analisi delle ghise, espresse in Angstrom (Å) [1 Å = 10^{-4} μ = 10^{-7} mm.]. Le righe analitiche di ogni elemento sono in tabella tutte accoppiate a una rispettiva riga dell'elemento base, il ferro, che si ritiene più idonea per i rapporti da eseguire nel procedimento d'analisi.

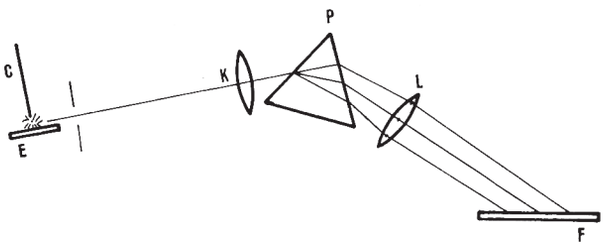


Fig. 398 - Schema ottico di uno spettrografo.
(E = provino da analizzare; C = controelettrodo di grafite; K = obiettivo collimatore; P = prisma di quarzo; L = lente dell'obiettivo; F = lastra fotografica).

L'apparecchio spettrale più semplice è lo spettroscopio, composto fondamentalmente dallo stativo di eccitazione a scintilla col generatore ad alta tensione, dall'apparato ottico che fa convergere il fascio luminoso sul dispositivo disperdente a prisma od a reticolo, e dall'oculare di osservazione o dal vetro smerigliato su cui si raccolgono ben distinte le righe delle varie lunghezze d'onda emesse dal rosso al violetto (8.000 ÷ 4.000 Å). Il metallo da analizzare che fa da elettrodo è generalmente sotto forma di piastrina, bastoncino o cilindretto; come controelettrodo, per ottenere la scintilla, si impiegano bastoncini di grafite pura.

Per individuare le righe di maggior interesse metallurgico, giacenti nell'ultravioletto (4.000 ÷ 2.000 Å) bisogna far ricorso alla registrazione fotografica sensibilizzando l'emulsione nelle zone ove le righe spettrali cadendo, provocano la reazione di annerimento. Il successivo processo di sviluppo e fissaggio fotografico fissa permanentemente lo spettrogramma risultante.

Così dallo spettroscopio deriva lo psettrografo, che si differenzia dal primo per avere un porta lastre fotografico al posto dell'oculare nel piano ove si proiettano a fuoco le varie righe spettrali. In fig. 398 è rappresentato lo schema di uno spettrografo con lastra fotografica. Un tipo di spettrografo per analisi metallurgiche è visibile in fig. 399.

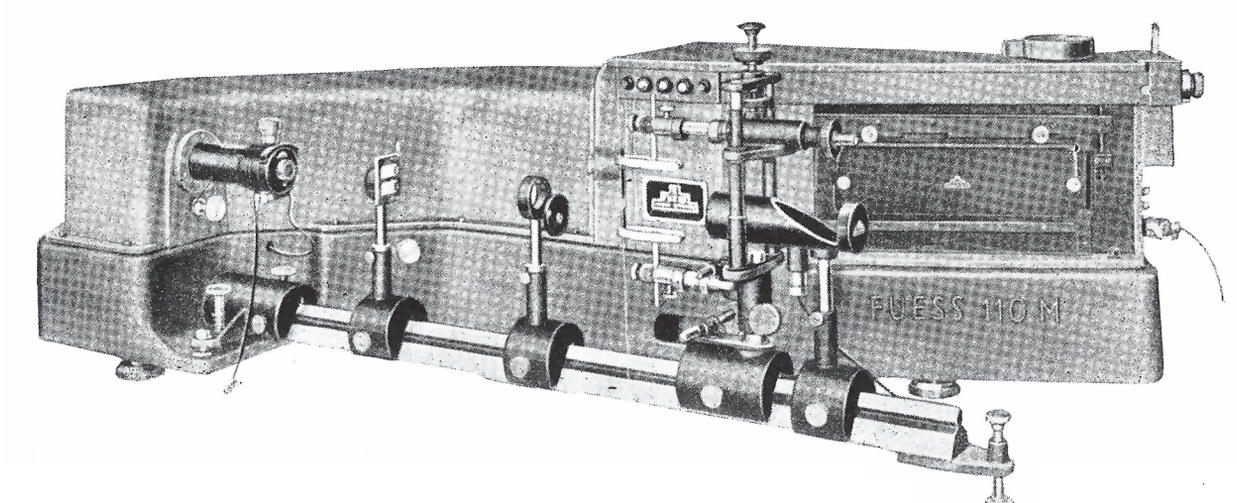
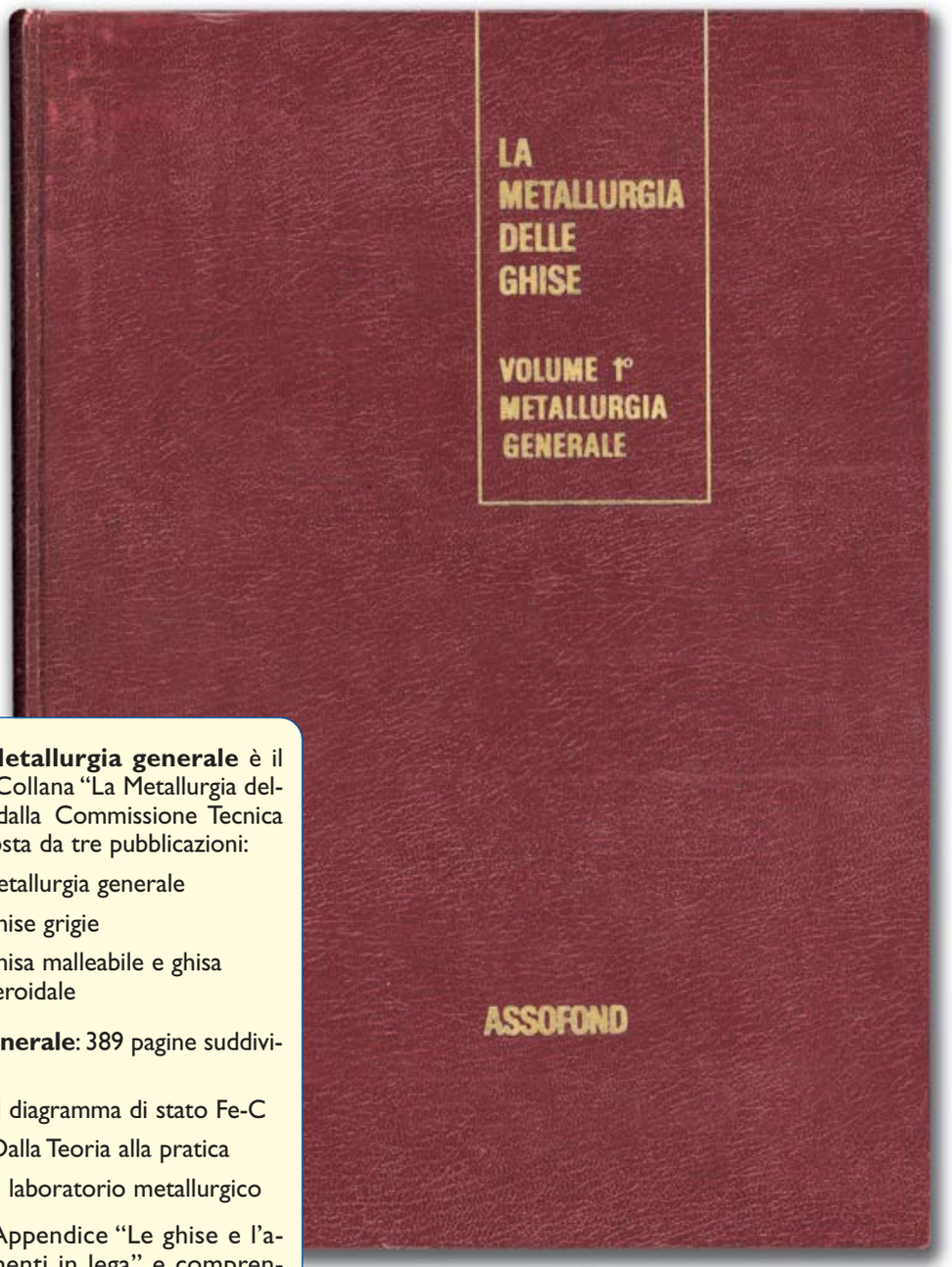


Fig. 399 - Spettrografo per analisi dei metalli (Fuess. - Mod. 110 M).

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventiseiesima 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.

Con appositi microfotometri è possibile la lettura quantitativa degli spettrogrammi, che si svolge in due fasi: ricerca della riga desiderata, sulla base della sua lunghezza d'onda e valutazione del grado di annerimento della riga fotografata, che è in diretta relazione con l'intensità luminosa della riga stessa, e pertanto della percentuale dell'elemento spettantegli.

La valutazione quantitativa degli spettrogrammi richiede preparazione specifica, e viene eseguita per interpolazione grafica, ricavando le percentuali dal relativo diagramma rettilineo, ottenuto con campioni standards, su carta logaritmica.

Le analisi spettrografiche di ghise richiedono ancora un tempo lungo, anche se molto più breve rispetto alla identica analisi per via chimica tradizionale. Bisogna infatti sviluppare la lastra fotografica impressionata, farla asciugare e procedere alla meticolosa misura fotometrica della densità di annerimento delle linee. La stessa elaborazione e lettura del diagramma richiede la supplementare impressione spettrografica di almeno 3 campioni standards (con valori percentuali degli elementi ben distribuiti sulla retta analitica) e il tedioso calcolo dei rapporti per determinare tutti i valori di interpolazione in ascissa, per risalire infine alle percentuali in ordinata.

Inoltre l'esattezza dei risultati è influenzata dalla sensibilità cromatica e dal grado di invecchiamento della emulsione fotografica, dalle incertezze dello sviluppo e da possibili errori nel corso della lettura fotometrica delle righe spettrali.

Per queste ragioni, negli ultimi anni, ha avuto notevole sviluppo l'impiego di analizzatori a lettura diretta, detti, usualmente *quantometri,* ma più propriamente *spettrometri.*

La spiegazione che segue del principio di funzionamento dei quantometri fa riferimento allo schema di fig. 400, relativo all'apparecchio di fig. 401. Una nutrita scarica elettrica, del tipo ad arco od a scintilla, tra il campione (elettrodo) ed un controelettrodo, di argento o di tungsteno, volatilizza una piccola parte del campione. Gli atomi eccitati emettono il fascio di luce policromatico che, dopo aver attraversato la lente condensatrice e la fenditura primaria viene disperso, nelle sue varie componenti spettrali monocromatiche, per diffrazione dal reticolo dello spettrometro. Lo spettro ottenuto è costituito dalle radiazioni spettrali emesse da tutti gli elementi presenti nella lega analizzata, con intensità luminosa proporzionale alle rispettive percentuali.

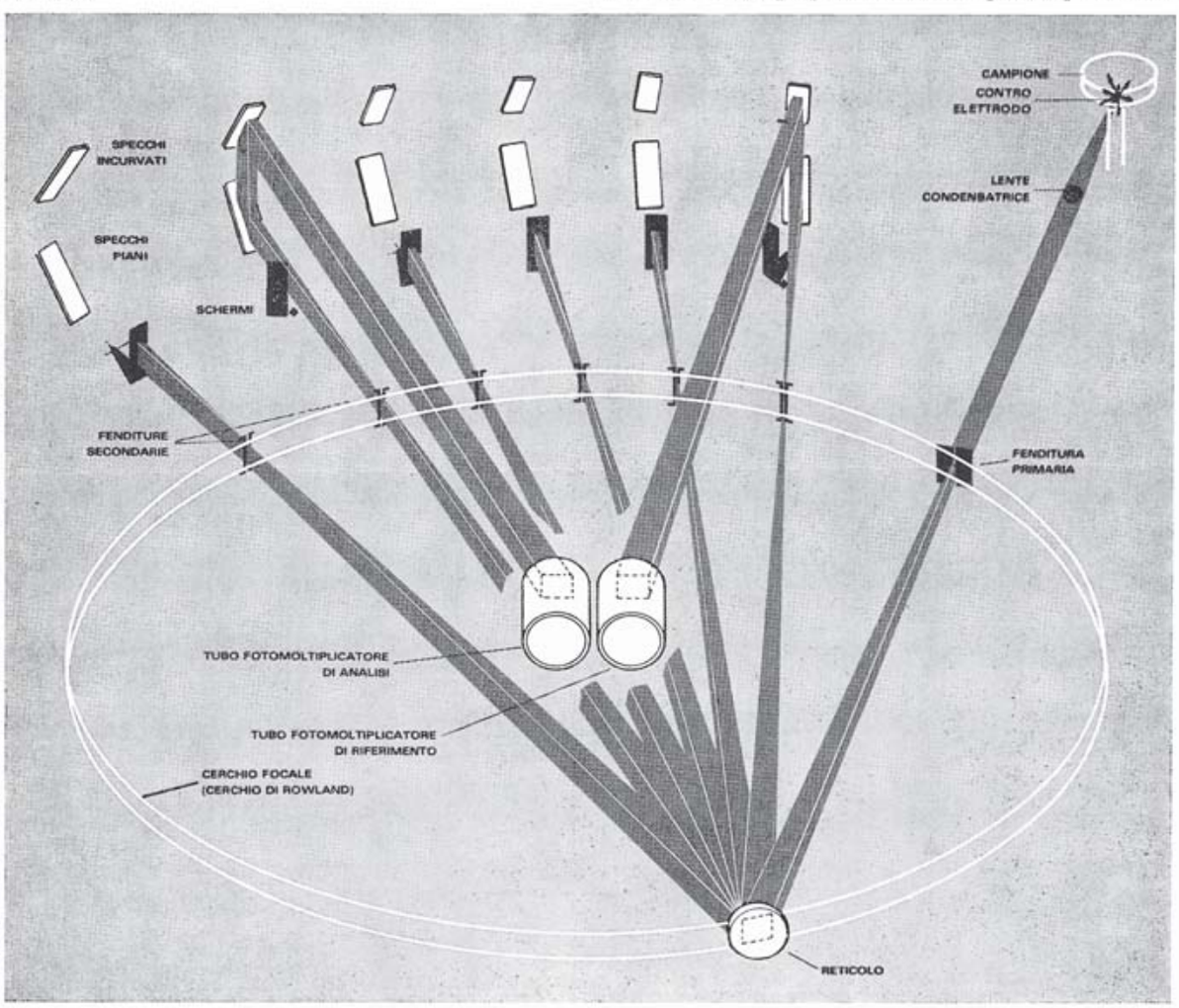


Fig. 400 - Schema ottico di apparecchio analizzatore a lettura diretta (ARL - Quantometro 33.000).

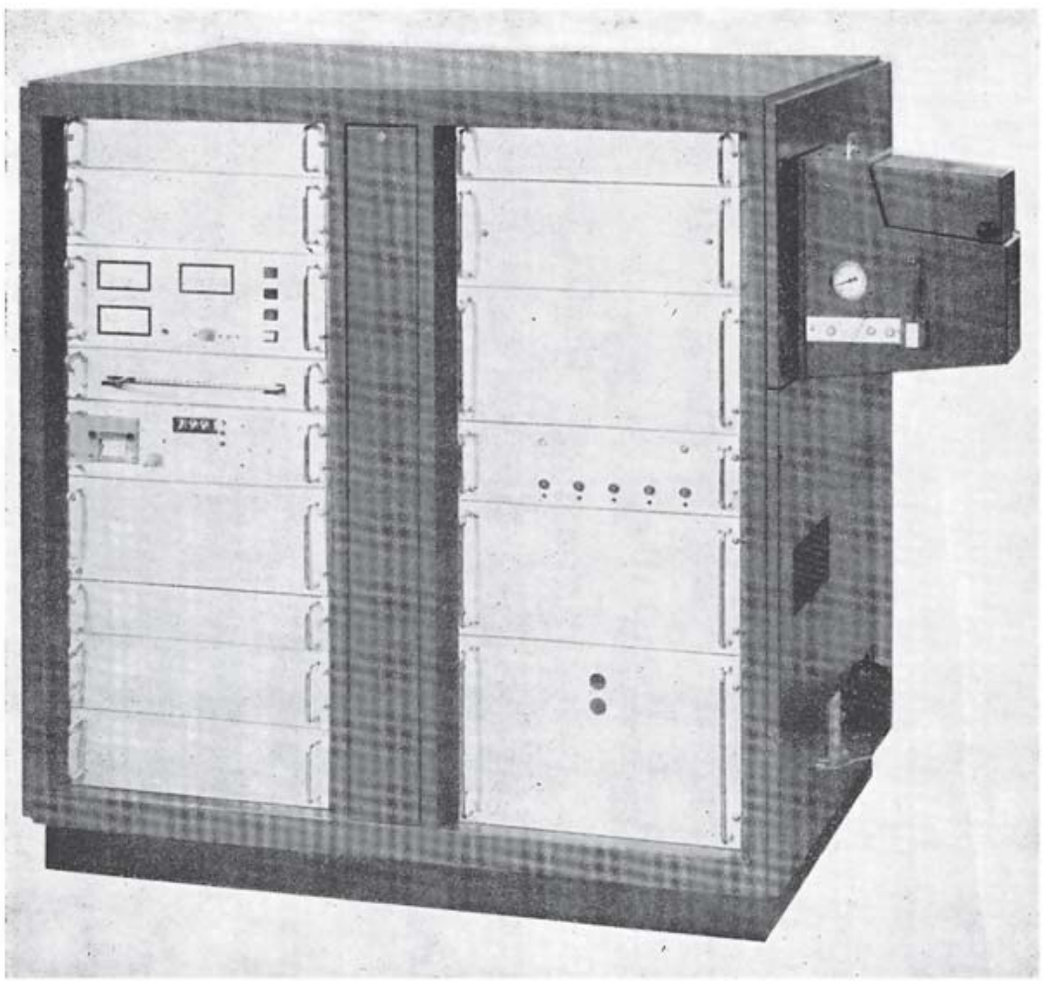


Fig. 401 - Quantometro ad emissione ARL, tipo 33.000

In corrispondenza dei raggi spettrali opportunamente scelti per soddisfare alle esigenze analitiche dell'utilizzatore, è collocata la serie di fenditure secondarie, attraverso le quali le radiazioni spettrali corrispondenti, dopo essere state riflesse da specchi, vanno a colpire, se lo schermo relativo è aperto, la parte sensibile del tubo fotomoltiplicatore d'analisi.

Gli schermi, comandati dal programmatore, permettono di inviare sul fototubo nella sequenza d'analisi prefissata solo la riga spettrale corrispondente all'elemento da analizzare nella fase del ciclo. L'altro fototubo è di riferimento, e viene eccitato solo dalle righe utilizzate come *standard interno*. In apparecchi più costosi ad ogni riga spettrale programmata corrisponde il suo fototubo, e pertanto mancano gli schermi.

I fototubi eccitati dalla radiazione che li ha colpiti, emettono una corrente elettrica proporzionale alla intensità luminosa del raggio spettrale. La corrente così emessa dai fototubi è integrata da condensatori, che si caricano anch'essi in modo proporzionale alla concentrazione degli elementi in analisi. Un voltometro digitale, alimentato da circuito elettronico, accoppiato ad un piccolo calcolatore di processo, permette di leggere direttamente in percentuali l'esito d'analisi dei vari elementi analizzati. L'intero ciclo d'analisi è programmabile con carte di programmazione, facilmente elaborabili in modo rapido dallo stesso operatore, che vengono introdotte nella fenditura frontale dell'apposito lettore.

Lo stativo di eccitazione del provino del tipo in atmosfera di argon puro, o meglio misto ad 1% di idrogeno, anziché in aria, permette la determinazione analitica anche del carbonio totale, del fosforo, dello zolfo.

I vantaggi offerti dagli spettrometri, per le esecuzioni di analisi, possono essere così riassunti:

— determinazione con rapida sequenza programmabile di diversi elementi;
— grande rapidità di esecuzione;
— alta sensibilità (caratteristica interessante per l'analisi delle tracce);
— possibilità di lettura digitale diretta in percentuali;
— addestramento del personale anche senza conoscenza di chimica analitica.

Unico svantaggio è il costo relativamente elevato degli apparecchi, che viene però rapidamente ammortizzato con un buon programma di controlli analitici della produzione.

Le tarature iniziali, ed i controlli quotidiani dell'efficienza dell'apparecchio e dell'affidabilità dei risultati vengono eseguiti con apposite serie di campioni standards. Per l'analisi delle ghise sono particolarmente idonei i campioni del Research Institute ČKD di Praga (Cecoslovacchia). Con una tecnica abile è possibile impiegare per le tarature di routine campioni standards secondari ricavati da economici spezzoni di acciai bonificati opportunamente scelti.

Molta cura deve essere posta nella preparazione dei provini da spettrografare, particolarmente qualora si debba determinare il carbonio totale in atmosfera di argon. Durante l'eccitazione del provino la quantità di materiale che viene trasformata in nube gassosa è piccolissima, eppure deve essere rappresentativa di tutti gli elementi presenti nella loro reale percentuale, anche se solo in tracce.

Pertanto la struttura del provino di ghisa deve essere totalmente *bianca* o lievemente trotata, per evitare la varia grossezza e irregolare distribuzione delle lamelle di grafite, e priva di scorie ed inclusioni varie. È consigliabile eseguire sempre l'analisi in doppio.

Il provino costituto da una piastrina, con spessore ottimale di 3 ÷ 4 mm, e di forma rettangolare o cilindrica va quindi ottenuto per colata in apposita conchiglia di rame fredda. La pelatura di una faccia fino alla profondità di 0,5 mm va fatta a secco, preferibilmente con mola a tazza di piccola grana montata su macchina rettificatrice ad asse verticale. Il provino si blocca automaticamente sul piano elettromagnetico della tavola girevole. L'impianto refrigerante della macchina va escluso. Non bisogna assolutamente impiegare mole a mano e sono sconsigliabili le molatrici a nastro. La superficie preparata non deve essere toccata con le dita. È consigliabile smagnetizzare il provino facendolo scorrere sul piano dell'apposito smagnetizzatore d'officina, e raffreddarlo prima dell'analisi poggiandolo su piastrone non ossidato di rame.

In fig. 402 si vedono un provino a piastrina rettangolare grezza di fusione per spettrografia colato in conchiglia unitamente ai cilindretti per il controllo del carbonio con l'apparecchio LECO (fig. 396) e lo stesso provino con le due impronte d'analisi dopo eccitazione.

Da quanto descritto per la preparazione dei provini, risulta evidente che non è assolutamente possibile impiegare per le analisi spettrografiche, e spettrometriche con i quantometri, gli spezzoni di ghisa ricavati per taglio da parti di getti o dai relativi dispositivi di colata. Tali spezzoni, se non vi sono altre possibilità di campionatura, devono essere rifusi in atmosfera di azoto o di argon e raffreddati rapidamente con l'impiego di fornetti ad arco o ad induzione appositamente costruiti.

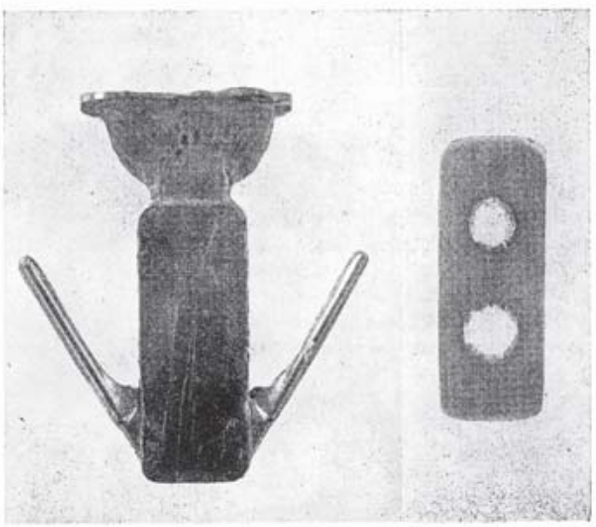


Fig. 402 - Provino rettangolare per quantometro.
(A = provino grezzo di fusione in conchiglia; B = provino dopo l'eccitazione in doppio per l'analisi).

LE PROVE MECCANICHE

Introduzione

Ogni organo meccanico, nel corso del suo impiego, è soggetto a sollecitazioni meccaniche esterne di vario tipo: trazione, compressione, torsione, urto e taglio che, oltre un certo limite, possono provocare deformazioni permanenti e rottura del pezzo.

Il limite di resistenza ad ogni tipo di sollecitazione dipende dal materiale con il quale è fabbricato il pezzo in impiego ed è in relazione sia alla sua composizione metallurgica, che alla sua struttura micrografica.

Le prove meccaniche, studiate per ogni tipo di sollecitazione, hanno lo scopo di misurare la resistenza dei materiali alle sollecitazioni esterne per determinarne i valori numerici caratteristici sulla base dei quali si può stabilire la massima sollecitazione ammissibile per il materiale in prova.

La verifica della conseguibilità di questi valori numerici, in fase di collaudo, assicura l'efficienza dei pezzi fabbricati alle esigenze d'impiego.

La resistenza meccanica dei getti di ghisa comune è ridotta a pochi tipi di sollecitazioni; pertanto, le prove di collaudo più ricorrenti riguardano 2 caratteristiche fondamentali: la durezza e la resistenza a trazione.

Delle 2 prove che ne derivano, la *prova di durezza,* non essendo distruttiva, può essere eseguita anche sulla intera produzione. Potendo inoltre essere eseguita su qualsiasi posizione del getto, permette anche controlli di lavorabilità, rilevando le zone eccessivamente dure. Dato che per ogni spessore di un getto di ghisa, la durezza relativa è strettamente in relazione con la composizione della lega e l'andamento del raffreddamento, con prove eseguite in zone accortamente scelte è possibile risalire al ciclo tecnologico di produzione.

La *prova di trazione,* invece, è una prova distruttiva, in quanto va eseguita strappando sotto carico traente un'apposita provetta ricavata dal getto, o meglio fusa a parte con la stessa lega. Questa prova richiede, inoltre, una attrezzatura molto costosa e maggior perizia da parte dell'operatore.

Apposite norme descrivono dettagliatamente le modalità di esecuzione delle prove e la valutazione dei risultati. Poi, le tabelle di produzione dei vari tipi di ghise prescrivono i valori di durezza e resistenza a trazione da ottenere nel corso delle prove di collaudo.

La Norma UNI 551 prescrive in particolare le norme fondamentali per il prelievo e la preparazione dei saggi e delle provette per le prove meccaniche dei materiali ferrosi. La Norma UNI 552 dà ampi chiarimenti delle denominazioni cui si fa riferimento nel corso delle prove meccaniche, riportandone a lato i simboli letterali e le relative unità di misura.

Prova di durezza

La durezza di un materiale metallico può essere definita come la resistenza opposta alla penetrazione nel materiale stesso da parte di un altro corpo più duro.

Pertanto, la prova per determinare la durezza di un particolare meccanico consiste nel comprimere con un determinato carico sulla superficie prescelta un penetratore di forma stabilita. Misurandone opportunamente la deformazione provocata, si può esprimere la *durezza* con serie di valori numerici proporzionali. Dato che il valore numerico è sempre ricavato da relazione matematica inversa alla deformazione, risulta che ad alti valori corrispondono durezze maggiori, con deformazioni da penetrazione minori.

Vari sono i tipi di penetratori impiegati nelle prove di durezza e ad essi corrispondono diversi metodi di prova, che trovano specifico impiego, spesso integrandosi.

Prova di durezza Brinell

Questo tipo di prova, proposto dall'ingegnere svedese J. A. Brinell nel 1900, trova ampia applicazione nel controllo dei getti di ghisa.

La Norma UNI 560 definisce nei dettagli l'esecuzione della prova e dà le formule per ricavare il valore di durezza, che si esprime con il simbolo HB.

Il penetratore caratteristico della prova con il metodo Brinell è la sfera di acciaio, che può avere diametri da 1 a 10 mm; per ogni diametro si applica una serie di carichi a norma espressi in kg. Per la ghisa comune le 3 coppie sfera-carico più usuali sono:

— Diametro della sfera 10 mm; carico 3.000 kg.
— Diametro della sfera 10 mm; carico 1.000 kg.
— Diametro della sfera 5 mm; carico 750 kg.

L'impronta lasciata dalla prova sulla superficie in esame ha forma di calotta sferica, con un dato diametro in superficie. Il valore della durezza HB, espresso con l'unità di misura kgf/mm², è uguale al rapporto fra il carico P applicato e la superficie S dell'impronta: $HB = \frac{P}{S}$ kgf/mm². La formula è alquanto complessa da calcolare, ma può essere risolta tutta in funzione del diametro in superficie, pertanto sono state calcolate pratiche tabelle, che abbracciano per ogni coppia sfera-carico un ampio campo di durezze Brinell, fino al massimo valore possibile di 400 HB, oltre il quale la sfera si deformerebbe.

Misurato il diametro dell'impronta con apposito lettore ottico, le tabelle permettono di valutare subito il valore della durezza HB. Nella tab. XXV è riportato, come esempio, una parte di tabella relativa alla sfera con diametro 10 mm di vari carichi x possibili da applicare. Alcune tabelle recano a lato per ogni valore di durezza Brinell corrispettivi valori di conversione in resistenza alla trazione; è bene ricordare che detta corrispondenza non è assolutamente valida per la ghisa, bensì con buona approssimazione per gli acciai.

Le macchine per la prova di durezza Brinell, dette anche *durometri,* possono essere notevolmente diverse, con applicazione del carico idraulico, meccanico a pesi o a molle, idromeccanico. I vari carichi, per le corrispettive sfere in azione, possono essere applicati a mano o mediante meccanismi semiautomatizzati. La misura dell'impronta può essere eseguita o fuori macchina con lettore ottico, o con il lettore incorporato, raccomandato particolarmente per la semplicità di esattezza di misura anche in pessime condizioni di luce.

In fig. 403 è rappresentato un apparecchio di tale tipo, con dispositivo incorporato di misura dell'impronta.

Per la prova di durezza su getti pesanti e di notevole grossezza sono utili i durometri portatili, composti (fig. 404) da un solido telaio che porta il vitone di bloccaggio e la testa con la sfera d'acciaio ed il sistema di pompaggio dell'olio per l'applicazione del carico, che è letto su manometro.

Per una corretta esecuzione della prova la superficie in esame va accuratamente lavorata con mole smeriglio a grana fina senza provocare ossidazioni; il diametro dell'impronta può essere misurato con precisione solo se la superficie è piana e liscia.

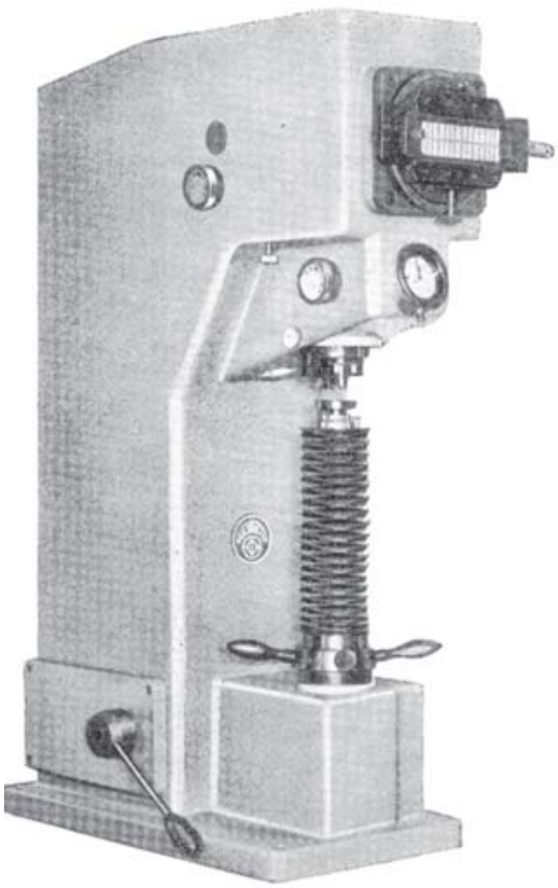
Pur non essendo caratteristica fondamentale, è bene che sia mantenuta costante per tutte le prove la durata di permanenza del carico, che comunque non deve essere inferiore a 20 sec; ciò per evitare variazioni elastiche dell'impronta.

Il risultato della prova di durezza può essere influenzato dai seguenti fattori:

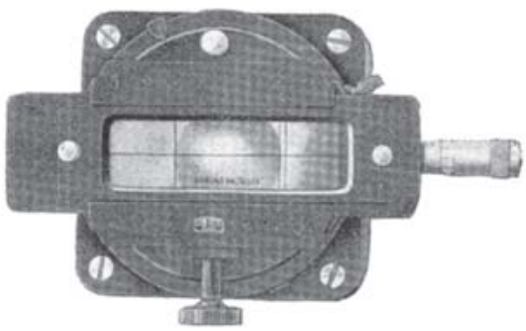
— Incrudimento per riscaldamento del pezzo durante la molatura della superficie.
— Presenza di scorie, inclusioni, microrisucchi nella zona interessata dall'impronta.
— Eventuale deformazione del penetratore.

Prove di durezza Rockwell e Vickers

Le prove di durezza Rockwell e Vickers, descritte rispettivamente dalle Norme UNI 562 e 1955, trovano scarsa applicazione nel controllo dei getti di ghisa comune.



A



B

Fig. 403 - Macchina semiautomatica per prove di durezza (Reicherter - Mod. Briviskop BVR).
(A = durometro; B = lettore d'impronta).

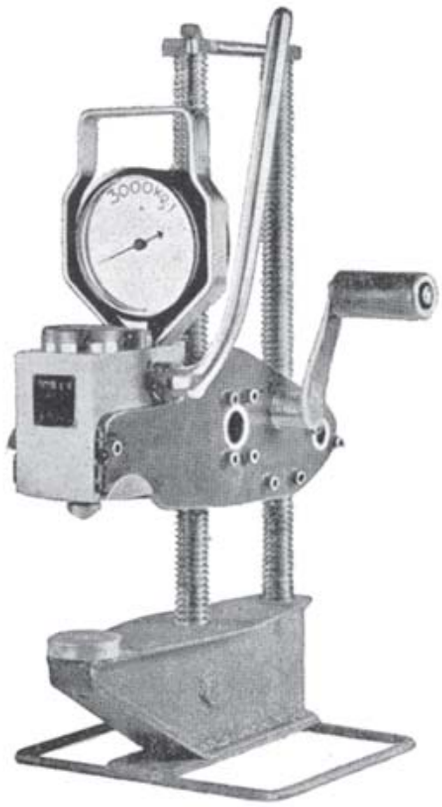


Fig. 404 - Durometro portatile (King).

Tabella XXV - Esempi di valori di durezza Brinell HB (D = diametro sfera; F = carichi applicati; d = diametro impronta).

D = 10 mm									
d (mm)	F (kgf)				d (mm)	F (kgf)			
	3.000	1.000	500	250		3.000	1.000	500	250
3,41	319	106	53,1	26,6	3,91	240	80,0	40,0	20,0
3,42	317	106	52,8	26,4	3,92	239	79,6	39,8	19,9
3,43	315	105	52,5	26,2	3,93	237	79,1	39,6	19,8
3,44	313	104	52,2	26,1	3,94	236	78,7	39,4	19,7
3,45	311	104	51,8	25,9	3,95	235	78,3	39,1	19,6
3,46	309	103	51,5	25,8	3,96	234	77,9	38,9	19,5
3,47	307	102	51,2	25,6	3,97	232	77,5	38,7	19,4
3,48	306	102	50,9	25,5	3,98	231	77,1	38,5	19,3
3,49	304	101	50,6	25,3	3,99	230	76,7	38,3	19,2
3,50	302	101	50,3	25,2	4,00	229	76,3	38,1	19,1
3,51	300	100	50,0	25,0	4,01	228	75,9	37,9	19,0
3,52	298	99,5	49,7	24,9	4,02	226	75,5	37,7	18,9
3,53	297	98,9	49,4	24,7	4,03	225	75,1	37,5	18,8
3,54	295	98,3	49,2	24,6	4,04	224	74,7	37,3	18,7
3,55	293	97,7	48,9	24,4	4,05	223	74,3	37,1	18,6
3,56	292	97,2	48,6	24,3	4,06	222	73,9	37,0	18,5
3,57	290	96,6	48,3	24,2	4,07	221	73,5	36,8	18,4
3,58	288	96,1	48,0	24,0	4,08	219	73,2	36,6	18,3
3,59	286	95,5	47,7	23,9	4,09	218	72,8	36,4	18,2
3,60	285	95,0	47,5	23,7	4,10	217	72,4	36,2	18,1
3,61	283	94,4	47,2	23,6	4,11	216	72,0	36,0	18,0
3,62	282	93,9	46,9	23,5	4,12	215	71,7	35,8	17,9
3,63	280	93,3	46,7	23,3	4,13	214	71,3	35,7	17,8
3,64	278	92,8	46,4	23,2	4,14	213	71,0	35,5	17,7
3,65	277	92,3	46,1	23,1	4,15	212	70,6	35,3	17,6
3,66	275	91,7	45,9	22,9	4,16	211	70,2	35,1	17,6
3,67	274	91,2	45,6	22,8	4,17	210	69,9	34,9	17,5
3,68	272	90,7	45,4	22,7	4,18	209	69,5	34,8	17,4
3,69	271	90,2	45,1	22,6	4,19	208	69,2	34,6	17,3
3,70	269	89,7	44,9	22,4	4,20	207	68,8	34,4	17,2
3,71	268	89,2	44,6	22,3	4,21	205	68,5	34,2	17,1
3,72	266	88,7	44,4	22,2	4,22	204	68,2	34,1	17,0
3,73	265	88,2	44,1	22,1	4,23	203	67,8	33,9	17,0
3,74	263	87,7	43,9	21,9	4,24	202	67,5	33,7	16,9
3,75	262	87,2	43,6	21,8	4,25	201	67,1	33,6	16,8
3,76	260	86,8	43,4	21,7	4,26	200	66,8	33,4	16,7
3,77	259	86,3	43,1	21,6	4,27	199	66,5	33,2	16,6
3,78	257	85,8	42,9	21,5	4,28	198	66,2	33,1	16,5
3,79	256	85,3	42,7	21,3	4,29	198	65,8	32,9	16,5
3,80	255	84,9	42,4	21,2	4,30	197	65,5	32,8	16,4
3,81	253	84,4	42,2	21,1	4,31	196	65,2	32,6	16,3
3,82	252	84,0	42,0	21,0	4,32	195	64,9	32,4	16,2
3,83	250	83,5	41,7	20,9	4,33	194	64,6	32,3	16,1
3,84	249	83,0	41,5	20,8	4,34	193	64,2	32,1	16,1
3,85	248	82,6	41,3	20,6	4,35	192	63,9	32,0	16,0
3,86	246	82,1	41,1	20,5	4,36	191	63,6	31,8	15,9
3,87	245	81,7	40,9	20,4	4,37	190	63,3	31,7	15,8
3,88	244	81,3	40,6	20,3	4,38	189	63,0	31,5	15,8
3,89	242	80,8	40,4	20,2	4,39	188	62,7	31,4	15,7
3,90	241	80,4	40,2	20,1	4,40	187	62,4	31,2	15,6

L'impronta, che si ottiene con queste prove, è molto piccola, pertanto, la prova non è significativa per materiali (come la ghisa) che hanno strutture poco uniformi, per di più con il tenero costituente grafitico distribuito in modo vario. Queste prove sono, invece, interessanti per l'esatta valutazione della durezza di punti duri e per la misura dell'estensione di bordi illavorabili per struttura bianca. La prova di durezza Rockell è poi di particolare importanza per l'esame dei trattamenti di indurimento superficiale di parti a disegno per getti di specifico impiego.

Nelle indagini micrografiche approfondite la durezza Vickers con carichi inferiori a 1 kg (microdurezza), eseguita con appositi microdurometri, permette di classificare esattamente la natura di costituenti cristallografici, non meglio determinabili con gli attacchi micrografici.

Nel metodo Rockwell si legge su apposito quadrante la profondità di penetrazione a fine ciclo di prova del penetratore, che può essere o di diamante di forma conica con angolo di apertura di 120°, sottoposto a carico di 150 kg (durezza HRC), o di acciaio di forma sferica con diametro 1/16", sottoposto a carico di 100 kg (durezza HRB).

Dato che la profondità di penetrazione è rapportata ad una misura convenzionale, il quadrante dell'apparecchio è di già tarato per letture dirette di HRC e HRB, secondo la coppia penetratore-carico impiegato per la prova. Per il controllo di zone dure si impiega la durezza HRC; mentre la durezza HRB è riservata a sezioni di piccolo spessore non dure.

I valori di durezza Rockwell si esprimono con numeri per lo più interi, da ricordare con facilità: HRC = da 20 a 65; HRB = da 50 a 100.

Nel metodo Vickers il penetratore di diamante ha forma di piramide retta a base quadrata con angolo al vertice di 136°. I carichi da utilizzare sono compresi tra 1 e 120 kg. L'impronta sulla superficie del pezzo in prova è di forma quadra; mediante microscopio con reticolo micrometrico accoppiato, coassiale al penetratore, si misura accuratamente in micron la diagonale dell'impronta, senza spostare il pezzo dalla macchina.

Come valore della durezza si assume il rapporto tra il carico P di prova e la superficie S dell'impronta, calcolata dalla diagonale: $HV = \frac{P}{S}$ kgf/mm². Apposite tabelle, per l'intera serie dei carichi applicabili, permettono la rapida conversione della misura della diagonale in valori di durezza HV.

È facile reperire tabelle di conversione reciproca dei valori dei vari metodi di durezza, ma non è consigliabile l'impiego per il caso specifico dei getti di ghisa grigia.

In fig. 405 si vede un apparecchio che permette, mediante comodo spostamento dei pesi e facile sostituzione del penetratore, la possibilità di eseguire prove di durezza Brinell, Rockwell e Vickers: la lettura del diametro o della diagonale delle impronte per durezze HB e HV avviene mediante dispositivo incorporato con vite micrometrica; mentre le durezze HRC e HRB sono valutate sull'apposito lettore con indice.

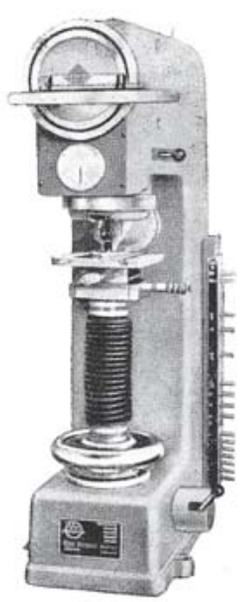


Fig. 405 - Macchina per prova Brinell, Rockwell e Vickers a comando manuale (Wolpert).

Altre prove di durezza

Godono fiducia presso molti fonditori, per la loro semplicità d'impiego ed il basso costo delle apparecchiature, metodi basati sulla reazione elastica del materiale, con rimbalzo di un apposito martelletto lasciato cadere, liberamente in un tubo, sul materiale in prova.

Gli errori di valutazione che ne conseguono, per la bassa elasticità della ghisa, sconsigliano l'impiego di dette apparecchiature.

Prova di trazione

La prova statica di trazione è la prova meccanica più comunemente impiegata per il controllo della resistenza dei materiali metallici.

Per resistenza alla trazione R si intende usualmente il carico unitario massimo (R_m) determinato nel corso della prova, ricavato eseguendo il rapporto tra il carico massimo (F_m) e la sezione (S_o) della provetta all'inizio della prova:

$$R = R_m = \frac{F_m}{S_o} \text{ kgf/mm}^2 \qquad [21]$$

La prova di trazione, descritta nella Norma UNI 556, consiste nel sottoporre una provetta, di determinate forme e dimensioni, ad uno sforzo di trazione fino a rottura.

A fine prova si legge sul quadrante della macchina il carico massimo in kg raggiunto nel corso della prova. Si esegue, infine, il rapporto [21], per la determinazione della resistenza alla trazione R.

Le provette per la prova di trazione della ghisa possono essere preparate in vario modo, ed ognuno ha vantaggi e svantaggi nei riguardi dell'attendibilità dei risultati.

La provetta tipica è descritta nella Norma UNI 5007, che riguarda la qualità e le prove dei tipi unificati di ghisa grigia per getti. Essa è ricavata (fig. 406) da saggi costituiti da barrette cilindriche, con diametro di 30 mm, colato a parte in forme di sabbia agglomerata con oli, indurite per cottura come per le normali anime. È importante che i saggi, da cui ricavare poi le provette, siano colati contemporaneamente ai getti cui si riferiscono, con ghisa della stessa spillata. Le condizioni di raffreddamento sono in realtà diverse da quelle dei getti corrispettivi; si ottengono però valori di resistenza alla trazione ripetibili e rapportabili alle norme unificate. Se la tecnica di fusione dei getti corrispettivi è buona, è garantita la rispondenza delle loro caratteristiche alle sollecitazioni d'impiego.

Particolarmente nel caso di collaudi esterni, le provette normalizzate possono essere ricavate da saggi colati in appendice ai getti stessi, modificando opportunamente il modello o ricavando successivamente la sede nella forma di terra. Questo sistema garantisce che il metallo del saggio è identico a quello del getto; però la sanità interna del saggio può essere compromessa da una alimentazione di ghisa cattiva o inadeguata. Montanti opportunamente sistemati e dimensionati possono evitare risucchi, che renderebbero inaccettabili le provette.

Il terzo sistema, per il ricavo della provetta di trazione, è distruttivo, in quanto la provetta è ricavata sezionando direttamente il getto nelle zone ritenute più adatte, assolutamente prive di difetti. Questo sistema non è

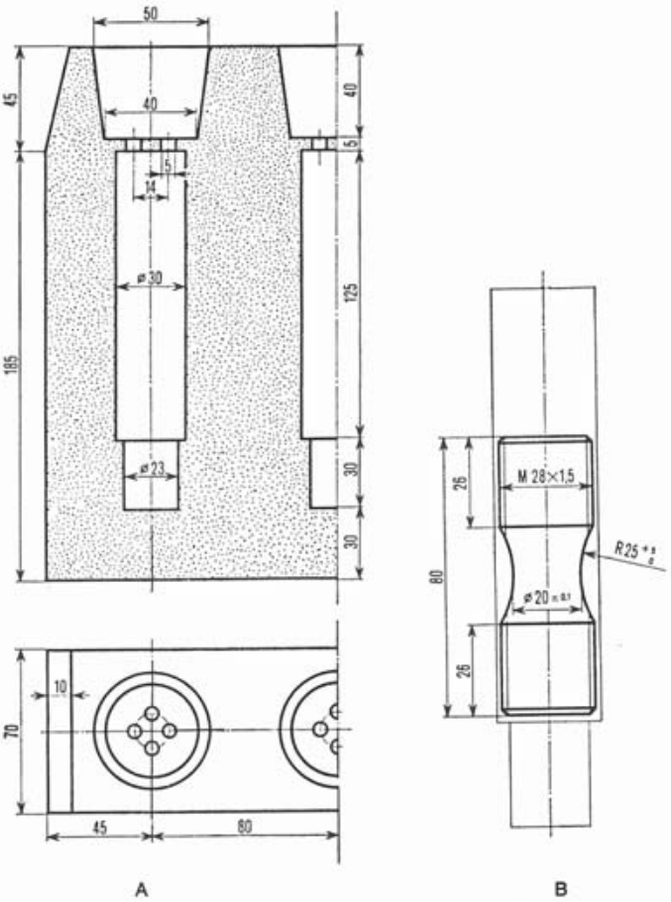


Fig. 406 - Forma cotta di sabbia agglomerata (A) e provetta (B) per la prova di trazione della ghisa grigia; dimensioni in mm (Da Norma UNI 5007-69).

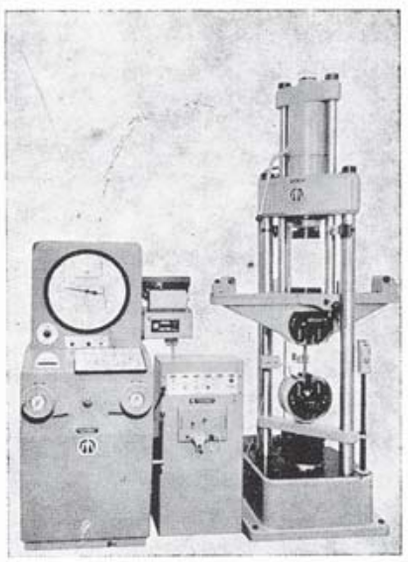


Fig. 407 - Macchina universale per prove meccaniche (M.F.L.).

sempre attuabile, sia per deficienze di dimensioni, sia per l'eventuale profilo del getto stesso; non è prudente ricorrere a provette ridotte. I valori di resistenza ricavati da siffatte provette, sempre con le dimensioni della citata Norma UNI, sono ritenuti per ricorrente convenzione uguali all'80% dei probabili valori ottenibili su provette colate a parte con la stessa ghisa.

Le macchine impiegate per la rottura a trazione delle provette sono di tipo *universale,* in quanto permettono anche prove di piega, flessione, taglio e compressione. I diversi tipi di macchine differiscono essenzialmente per il sistema di applicazione del carico e per il sistema di misura dello sforzo applicato. Le più usuali ed attuali hanno il comando oleodinamico dello sforzo, con lettura del carico in kg su indicatori a quadrante.

La fig. 407 mostra una macchina di tale tipo, costituita dalla macchina propriamente detta a destra, e dal quadro di comando per prove statiche alla sinistra. Come ben visibile nel disegno schematico di fig. 408, nella macchina propriamente detta, in basso, sotto il traversone orizzontale (per prove di compressione, piega, taglio e flessione), vi sono, coassiamente contrapposte, le 2 ganasce di afferraggio della provetta per la prova di trazione. Di queste quella inferiore E è fissa durante la prova, essendo solo regolabile in altezza in fase d'inserimento della provetta; l'altra ganascia superiore G, invece, è collegata al pistone M che, sotto la spinta dello olio proveniente dalla pompa, si sposta verso l'alto nel cilindro C.

Si provoca così l'azione meccanica di trazione sulla provetta serrata tra le 2 ganasce; il dinamometro del quadro di comando trasmette via via il carico in atto al quadrante di lettura. Il carico massimo (leggermente superiore a quello di fine prova alla rottura) è leggibile mediante l'apposito indice folle trascinato dall'indice collegato al dinamometro. Le provette di ghisa, che hanno le 2 teste estreme filettate, sono fissate nelle 2 ganasce mediante appositi attacchi con foro filettato.

Applicando al quadro di comando il *diagrammografo,* è possibile tracciare su carta il diagramma carichi-deformazioni, fino alla rottura della provetta.

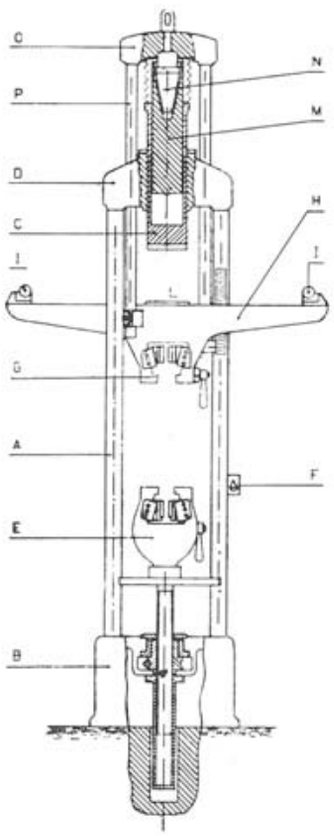


Fig. 408 - Schema di dispositivi per le prove meccaniche (macchina universale M.F.L.).

In macchine di recentissima produzione la misura del carico è effettuata per mezzo di molle tarate che sono deformate da un pistone collegato all'olio in pressione. Una bobina mobile, posta all'interno della molla, genera correnti indotte proporzionali al carico che permette la misura elettrica del carico stesso. Dato che le correnti indotte possono essere amplificate elettronicamente, con queste macchine è possibile registrare su appositi diagrammografi piccole variazioni di carico. Accessorio consigliabile per una graduale applicazione del carico sulla provetta, particolarmente utile nelle prove di materiali fragili quali la ghisa, è il dispositivo che consente l'applicazione del carico con incremento costante nel tempo della prova.

Dopo la rottura del provino, la superficie della frattura va accuratamente esaminata con lente, per rilevarne sia la grana cristallina sia l'eventuale presenza di inclusioni, risucchi ed altri difetti che possano invalidare i risultati.

Caratteristiche meccaniche prevedibili dei getti

Il carico di rottura a trazione ricavato dalla provetta tipica, da saggio di 30 mm di diametro colato a parte con la stessa ghisa dei getti corrispettivi, è utilizzabile solo come base di classificazione del tipo di ghisa grigia prodotta.

Le caratteristiche meccaniche riscontrabili sul getto dipendono però, oltre che dal tipo di lega impiegata, anche dalla tecnica e dal materiale di formatura, dalla forma e dalla massa del getto e, innanzitutto, dallo spessore delle pareti del getto.

Nella tab. XXVI si vede la correlazione teorica, ricavata dalla Norma UNI 5007, fra le caratteristiche meccaniche di durezza HB e resistenza Rm, e le dimensioni dei getti per vari tipi di ghisa grigia. Non essendovi, però, per la ghisa una relazione matematica valida tra i valori di durezza e di resistenza, come con buona approssimazione è possibile per gli acciai, ne risulta che i valori della tab. XXVI non possono essere valevoli ai fini dell'accettazione, ma costituiscono solo una base per la progettazione dei getti. Pertanto, si tratta di caratteristiche meccaniche prevedibili.

Tabella XXVI - Correlazioni fra caratteristiche meccaniche e dimensioni dei getti per vari tipi di ghisa grigia (UNI 5007).

Getti			Tipi di ghisa UNI 5007-62											
Categoria	Dimensioni		G 10		G 15		G 20		G 25		G 30		G 35	
	Diametro (mm)	Spessore (mm)	Rm	HB	Rm	HB	Rm	HB	Rm	HB	Rm	HB	Rm	HB
Getti leggeri	15	3,5 ÷ 7,5	16	215	21	225	26	235	31	250	—	—	—	—
Getti medi	30	> 7,5 ÷ 15	10	175	15	185	20	205	25	220	30	235	35	255
Getti pesanti	60	> 15 ÷ 30	—	—	13	165	15	175	21	195	27	215	32	235
Getti molto pesanti	90	> 30 ÷ 50	—	—	—	—	12	155	16	180	21	205	27	220

BIBLIOGRAFIA

LA METALLOGRAFIA

[1] AITCHISON L. - A. History of Metals Mac Donal & Evans LTD. - London 1960.

[2] BALDI E. - Microfotografia e macrofotografia - Ed. Hoepli, Milano 1946.

[3] B.C.I.R.A. - Typical Microstrutures of Cast-Iron - Birmingham 1951.

[4] BEAKERT M., KLEMM H. - Handbuck der Metallographischen Ätzverfahren - 2° Ed. VEB - Verlag für Grundstoffindustrie - Leipzig 1966.

[5] FERRY M., MARGERIE J. C. - La grosseur du grain dans la fonte. Fonderie No. 108 - gennaio 1955.

[6] GUILLET L. - Structures & Propriétés des Alliages Métalliques - Ed. Dunod Paris, 1948.

[7] Habroken L., De Brouwer J. L. - De Ferri - Metallographia vol. I - Ed. Presses Académiques Européennes & C. - Bruxelles 1966.

[8] HANEMANN H., SCHRADER A. - Atlas Metallographicus vol. II - Verlag Geb. Borntraeger - Berlin 1936.

[9] HENKE F. - Uber die Rolbe des Primäraustenits in Grauguss - Taschenbuch des Giesserei - Praxis - Berlin 1968.

[10] JÄNIG W. - Metallographie der Gusslegierungen - V.E.B. Deutscher verlag für Grundstoffindustrie - Leipzig 1971.

[11] MATTEOLI L. - Corso di metallografia - Ed. AIM - Milano 1954.

[12] QUEVRON L. et OUDINÉ L. - Cours de Métallurgie - Ed. Egtolles, Paris 1972.

[13] DE RÉAUMUR R.A.F. - L'art d'adoucir le fer fondu - M. Brunet - Paris 1722.

[14] RIELD F. - Die Entwieklung des Primär gefüges bei Gusseisen - Radese Rundschan Fortschritte in der Metallographie - Heft 3/4 - 1967.

[15] ROOS A. - Précis de Métallographie Appliquée (Acier et fontes) ed. Dunod - Paris 1957.

[16] GELAIN JEAN - Manuel élémentaire d'utilisation pratique des méthodes statistiques - Edition Techniques de la Fonderie - Paris - 1960.

ANALISI CHIMICA E SPETTROCHIMICA

CHIMICA ANALITICA GENERALE

[1] F. P. TREADWELL - Chimica analitica, vol. I e II - C. E. Vallardi, Milano.

[2] G. GAUDIANO - Lezioni di stechiometria - C. E. Politecnica Tamburini, Milano.

[3] F. W. KUSTER e A. THIEL - Tabelle logaritmiche per chimici - C. E. Hoepli - Milano.

[4] G. AMANDOLA e V. TERRENI - Analisi chimica strumentale e tecnica - C. E. Tamburini, Milano.

[5] G. L. CLARK - Encyclopedia of spectroscopy - C. E. Reinold Publishing Co, New York.

ANALISI CHIMICA SIDERURGICA

[1] G. V. VILLAVECCHIA - Trattato di chimica analitica applicata - C. E. Hoepli, Milano.

[2] G. GAVIOLI - Metodi analisi siderurgica - C. E. Allegretti - Milano.

[3] A.S.T.M. - Methods for chemical analysis of metals - presso U.N.I., Milano.

[4] U.N.I. - Selezione norme « Materiali metallici ferrosi » - U.N.I., Milano.

[5] BCIRA - Chemical analysis for ironfounders - C. E. Allen e Unwin Ltd, Londra.

[6] W. WESTWOOD e A. MAYER - Chemical analysis of cast iron and foundry materials - C. E. Allen e Unwin Ltd, Londra.

SPETTROCHIMICA

[1] A.I.M. - Atti seminari spettrochimici (varie raccolte) - A.I.M., Milano.

[2] V. GAZZI - Spettroscopia applicata all'analisi chimica - C. E. Zuffi - Bologna.

[3] GABBA e MOLINARI - Manuale del Chimico Vol. II, Cap. X - C. E. Hoepli - Milano.

[4] E. B. SANDELL - Colorimetric determination of traces of metals - C. E. Interscience Publishers Ltd, Londra.

[5] G. CHARLOT - Dosages colorimétriques des éléments minéraux - C. E. Masson, Parigi.

LE PROVE MECCANICHE

[1] E. LOTTI e E. SCHIAPPA - Laboratorio tecnologico, Vol. II - C. E. Cedam, Padova.

[2] A. SECCIANI e G. VILLANI - Durezza Metallurgica - Collana tecnica Cappelli, Bologna.

[3] A. SECCIANI e G. VILLANI - La prova di trazione - Collana tecnica Cappelli, Bologna.

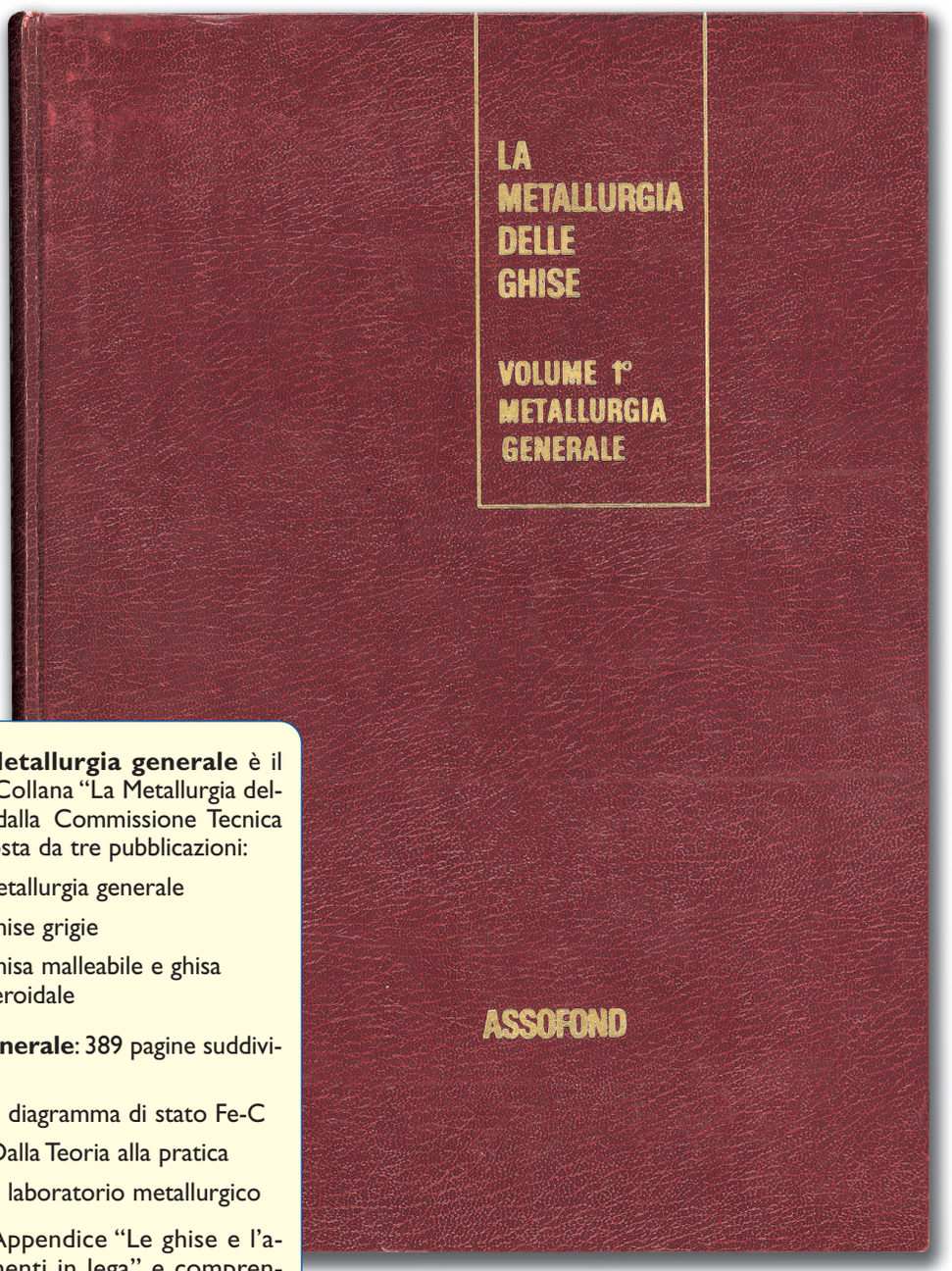
[4] LUEGER Enciclopedia della tecnica - Caratteristiche e prove dei materiali (Vol. 3) - C. E. PEM, Roma.

[5] U.N.I. - Selezione norme « Materiali metallici ferrosi » - U.N.I., Milano

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventisettesima 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 GHISE E L'AZIONE DEGLI ELEMENTI IN LEGA
APPENDICE

GUIDA ALLA CONSULTAZIONE DELL'APPENDICE

Un fonditore, dal punto di vista metallurgico, può trovarsi di fronte ai seguenti problemi:

1 - Diminuire la profondità della zona di tempra primaria (zona bianca della provetta a cuneo).
2 - Aumentare la zona di tempra primaria per ottenere una ghisa bianca.
3 - Perlitizzare completamente la matrice per ottenere più alti valori di resistenza a trazione e durezza.
4 - Ferritizzare la matrice per ottenere una ghisa più duttile.
5 - Ottenere una matrice aciculare.
6 - Ottenere una matrice austenitica.
7 - Ricuocere una ghisa bianca per ottenere la grafite flocculare (malleabilizzazione).
8 - Sferoidizzare la grafite.

Tutto ciò può essere realizzato aggiungendo o togliendo alle ghise determinati elementi chimici. In questa Appendice sono riportate le azioni caratteristiche di 42 elementi del Sistema Periodico, che possono interessare le ghise. Per rendere più facile la consultazione, riportiamo in questa *Guida,* per le 8 operazioni metallurgiche suaccennate, l'elenco degli elementi che agiscono in senso favorevole od in senso nocivo ai fini del raggiungimento dello scopo che ciascuna delle operazioni si prefigge.

Ogni elemento sarà contrassegnato o meno da un certo numero di asterischi, secondo la seguente leggenda:

*** elemento di primario interesse industriale
** elemento di secondario interesse industriale
* elemento di interesse per sviluppi futuri
elemento di irrilevante interesse industriale

Diminuzione della tempra primaria (per ghise grigie)

elementi favorevoli		elementi nocivi
a) perlitizzanti	b) ferritizzanti	Bismuto ***
Bario **	Alluminio **	Boro **
Calcio **	Cerio **	Cadmio
Cobalto **	Silicio ***	Cromo ***
Nichel **	Fosforo **	Idrogeno **
Rame ***	Titanio **	Magnesio **
Stronzio ***	Zirconio **	Manganese ***
		Molibdeno **
		Piombo **
		Selenio **
		Uranio
		Vanadio **
		Tellurio ***
		Zinco
		Zolfo ***

Aumento della tempra primaria (per ghise bianche)

elementi favorevoli		elementi nocivi
Antimonio	Molibdeno **	Alluminio **
Arsenico	Piombo **	Calcio **
Bismuto ***	Selenio **	Cobalto
Boro **	Tallio	Nichel **
Cromo ***	Tellurio ***	Rame ***
Magnesio **	Vanadio ***	Silicio ***
Manganese ***	Zolfo **	Stronzio **
		Titanio **
		Zirconio **

Perlitizzazione della matrice

elementi favorevoli			elementi nocivi
a) grafitizzanti alla solidificazione	b) carburigeni		
Nichel ***	Antimonio **		Silicio ***
Rame ***	Arsenico **		Titanio **
Stagno ***	Azoto **		Zirconio **
	Bismuto **		Alluminio **
	Boro **		
	Cromo ***		
	Manganese ***		
	Molibdeno **		
	Selenio **		
	Zolfo **		

Ferritizzazione della matrice

elementi favorevoli	elementi nocivi
Alluminio **	Antimonio **
Silicio ***	Arsenico **
Titanio **	Azoto **
Zirconio **	Bismuto **
	Cromo ***
	Manganese ***
	Molibdeno **
	Nichel **
	Rame ***
	Selenio **
	Stagno ***
	Zolfo ***

Matrice aciculare

Manganese ***
Molibdeno ***
Nichel ***
Tungsteno ***

Austenitizzazione

Manganese ***
Nichel ***
Rame ***

Grafitizzazione per ricottura (malleabilizzazione)

elementi favorevoli	elementi nocivi
Alluminio ***	Azoto ***
Bismuto **	Cromo ***
Boro ***	Manganese ***
Cobalto **	Ossigeno ***
Fosforo **	Silicio ***
Indio	Stagno ***
Litio	Vanadio ***
Rame ***	Zinco **
Titanio ***	Zolfo ***
Zirconio **	

Sferoidizzazione della grafite

elementi favorevoli	elementi nocivi	
Cerio **	Alluminio **	Ossigeno ***
Magnesio ***	Antimonio **	Piombo **
Tellurio *	Bismuto **	Rame **
	Boro **	Selenio **
	Cadmio **	Titanio **
	Calcio **	Zolfo ***
	Litio	

Ricordiamo, infine, che l'azione dei diversi elementi può essere esasperata od attenuata in funzione della velocità di raffreddamento.

Per ciascun elemento sono riportati i riferimenti bibliografici ad essi relativi, con particolare attenzione a quanto pubblicato negli ultimi anni.

INTRODUZIONE

Abbiamo più volte detto che le ghise sono leghe costituite dall'unione di più elementi chimici. Abbiamo anche detto che tra gli elementi, che determinano la composizione chimica di una generica ghisa, alcuni sono volutamente presenti al fine di garantire determinate proprietà, altri sono eredità (spesso indesiderata) dei materiali di carica e del processo di produzione. Sia per gli uni che per gli altri elementi è importante conoscere l'azione specifica da essi svolta all'interno di una ghisa. È quanto intendiamo appunto fare in questa Appendice.

A titolo indicativo diamo qualche esempio dell'importanza pratica dell'azione svolta da alcuni elementi presenti nelle ghise.

In fig. 409 sono riportati gli elementi del Sistema Periodico, corredati di un simbolo che permette di individuare l'azione carburigena, grafitizzante o neutra che ciascuno di essi svolge all'atto della solidificazione eutettica.

In fig. 410 è riportata l'azione di alcuni elementi sulla resistenza a trazione e sulla durezza Brinell di 3 ghise aventi analisi base diversa.

In fig. 411, dato un valore unitario di qualità ad una ghisa grigia non legata, è riportato il fattore di incremento qualitativo dovuto alla presenza di determinati elementi in lega. Ad esempio, una ghisa grigia comune, alla quale è aggiunto lo 0,5% di cromo e lo 0,5% di molibdeno, passa dal valore qualitativo 1 al valore 1,37. Grosso modo, cioè, la ghisa grigia comune migliora in questo caso le sue caratteristiche di impiego del 37%.

Questi esempi, ovviamente più qualitativi che quantitativi, sono utili per evidenziare l'importanza della Appendice. La successione degli elementi in ordine alfabetico renderà più agevole la consultazione.

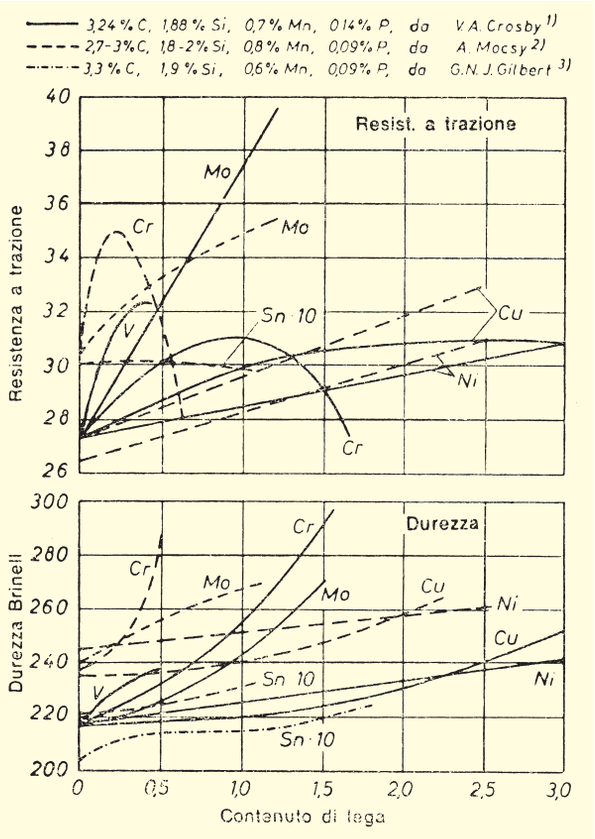


Fig. 410 - Effetto di alcuni elementi alliganti sulla resistenza a trazione e sulla durezza Brinell di ghise aventi 3 tipi di analisi base differenti [2].

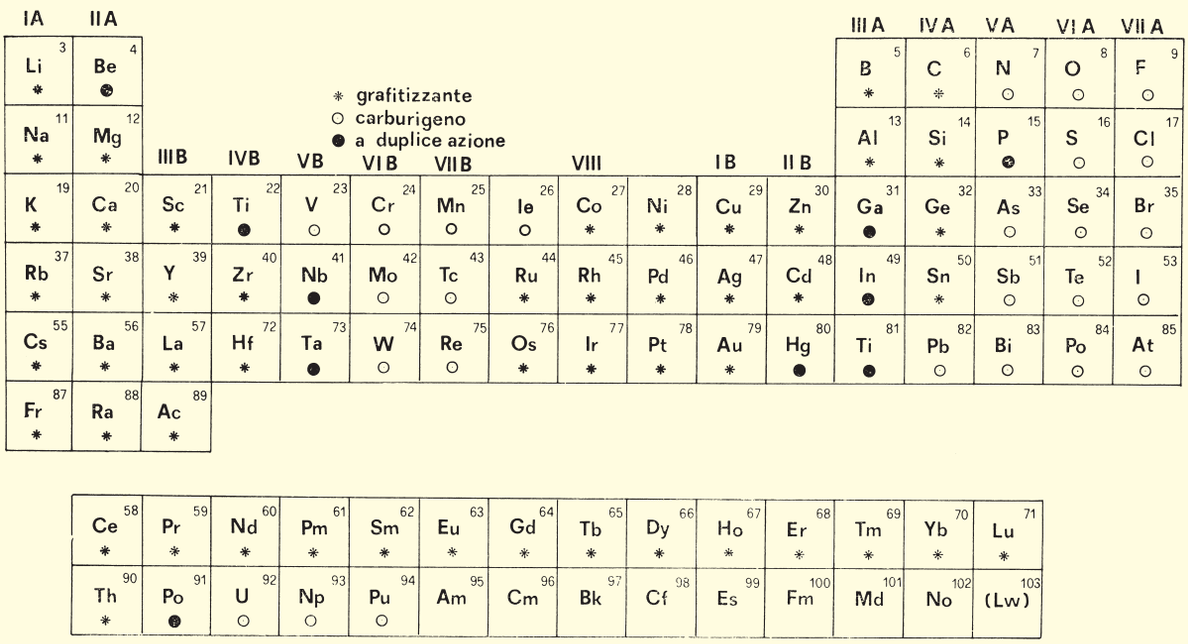


Fig. 409 - Elementi del Sistema Periodico contraddistinti dalla loro azione (grafitizzante, carburigena o neutra) sulla solidificazione eutettica delle ghise [1].

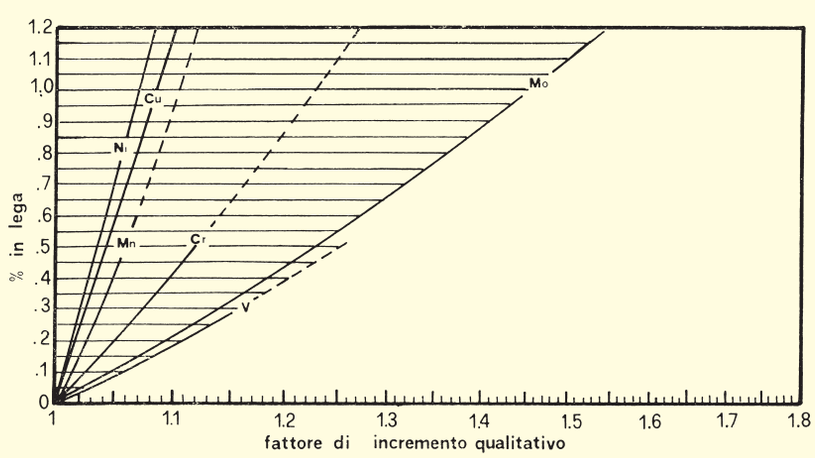


Fig. 411 - Incremento di qualità di ghise grigie comuni ottenibile mediante l'aggiunta di elementi alliganti [3].

BIBLIOGRAFIA A CARATTERE GENERALE

[1] R. L. NARO, J. F. WALLACE - Trace elements in cast iron - AFS Trans., 1969, pp. 311-322.

[2] K. RÖHRIG - Scelta economica dei leganti per la ghisa a grafite lamellare - Fonderia Italiana 1971, pp. 355-364.

[3] V. H. PATTERSON - Alloyng gray and ductile iron. Part. I: Foundry maggio 1973, pp. 54-56. Part. II: Foundry, giugno 1973, pp. 50-52.

[4] J. F. WALLACE, P. F. WIESEN - Trace elements in gray iron - Published by American Foundrymen's Society.

[5] H. W. LOWNIE - Use of pig iron in iron foundries - AFS Trans., 1956, pp. 104-124.

[6] J. W. BOYES, A. G. FULLER - Chill and mottle in cast iron - BCIRA J., 1964, pp. 424-472.

[7] R. L. NARO, J. F. WALLACE - Minor elements in gray iron - AFS Trans. 1970, pp. 229-238.

[8] H. MORROGH - The harmful influence of some residual elements in magnesium treated nodular cast irons and their neutralization by cerium. BCIRA J. 1951, pp. 292-314.

[9] R. D. SCHELLENG, P. D. MERICA - Effect of certain elements on the form of graphite in cast iron - AFS Trans., 1966, pp. 700-708.

[10] C. E. BATES, J. F. WALLACE - Trace elements in gray iron - AFS Trans., 1966, pp. 513-524.

FERRO

Simbolo chimico: Fe; N° atomico: 26; Peso atomico: 55,847; Densità: 7,86 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.538 °C; Temperatura di ebollizione: 3.000 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 84,6 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 3,67 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,10 microohms^{-1}; Conducibilità termica: 0,18 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,11 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,26 Å; Stato di ossidazione: 2, 3.

ALLUMINIO

Simbolo chimico: Al; N° atomico: 13; Peso atomico: 26,9815; Densità: 2,70 g/cm³; Temperatura di fusione: 660 °C; Temperatura di ebollizione: 2.450 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1,5; Calore di vaporizzazione: 67,9 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,55 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,382 microohms^{-1}; Conducibilità termica: 0,50 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,215 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,43 Å.

Nel Volume, dedicato alle ghise speciali, vi sarà un Capitolo specifico per le ghise all'alluminio (6 ÷ 34% Al). Rimandiamo, dunque, a quel Capitolo per ciò che riguarda l'azione dell'alluminio quando esso è presente in elevati tenori nelle ghise (leghe resistenti al calore, alla corrosione ed amagnetiche). In questo paragrafo tratteremo dell'azione dell'alluminio quando è presente come impurezza o con tenori sino al 2%.

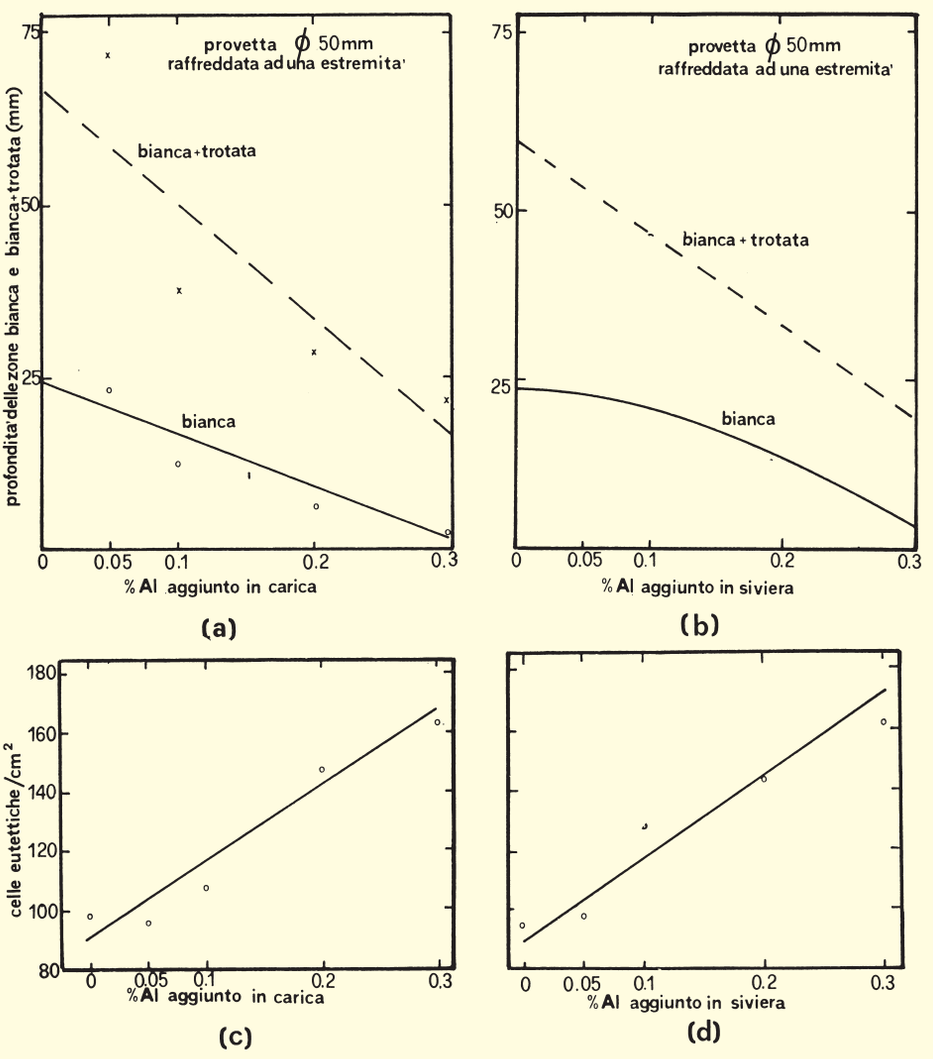


Fig. 412 - Azione dell'alluminio aggiunto in carica (a, c) od in siviera (b, d) sulla profondità di tempra e sul grado di nucleazione di una ghisa grigia ipoeutettica [1].

L'alluminio presente come impurezza nelle ghise può provenire da pistoni ancora presenti nei blocchi-motore usati come rottame, da acciaio calmato in maniera spinta e dagli inoculanti a base di ferro-silicio.

Ghise grigie

Bassi tenori di alluminio (sino allo 0,01%) provocano un effetto stabilizzatore dei carburi, con conseguente aumento della profondità della zona temprata in una provetta a cuneo. Al di sopra di questi valori l'alluminio ha un'azione grafitizzante che si estrinseca in un aumento del grado di nucleazione ed in una diminuzione della tempra primaria. L'azione grafitizzante dell'alluminio non dipende dalle sue modalità di aggiunta, per cui si ha all'incirca lo stesso effetto sia per addizioni effettuate in carica che per addizioni operate in siviera (fig. 412).

Occorre, inoltre, tenere presente che, perché un inoculante a base di ferro-silicio esplichi la sua azione grafitizzante, esso deve contenere all'incirca lo 0,5 ÷ 1% di alluminio. Molto probabilmente l'azione favorevole dell'alluminio, nei confronti della solidificazione stabile, si esplica sulla fase di nucleazione (formazione di alluminati).

Oltre all'azione nucleante, l'alluminio presente in basse concentrazioni non implica spiccate modificazioni nelle caratteristiche delle ghise. Alcuni Autori hanno imputato all'alluminio l'incremento di idrogeno disciolto che alcune ghise presentano quando sono colate in forme di terra a verde (fig. 413). L'alluminio disciolto dovrebbe scindere l'acqua presente nella forma, liberando idrogeno secondo la reazione:

$$3H_2O + 2Al \rightleftarrows Al_2O_3 + 3H_2$$

L'idrogeno così formatosi andrebbe a sciogliersi allo stato atomico nella ghisa:

$$3H_2 \rightleftarrows 6\underline{H}$$

L'incremento di idrogeno disciolto aumenterebbe la possibilità che i getti siano affetti da soffiature subcutanee (pinholes).

Ghise sferoidali

A partire da concentrazioni pari allo 0,1%, l'alluminio è responsabile della trasformazione di parte della grafite da sferoidale a vermiculare (o compatta o degenerata). Dallo 0,33% Al il fenomeno è così marcato che si ha la gran parte della grafite sotto forma vermiculare. È possibile annullare l'azione denodularizzante dell'alluminio con l'aggiunta di cerio (vi sono inoculanti che ne contengono piccole quantità o si può ricorrere direttamente al mischmetal). Lo 0,008% Ce riesce ad annullare l'effetto di 0,5% Al.

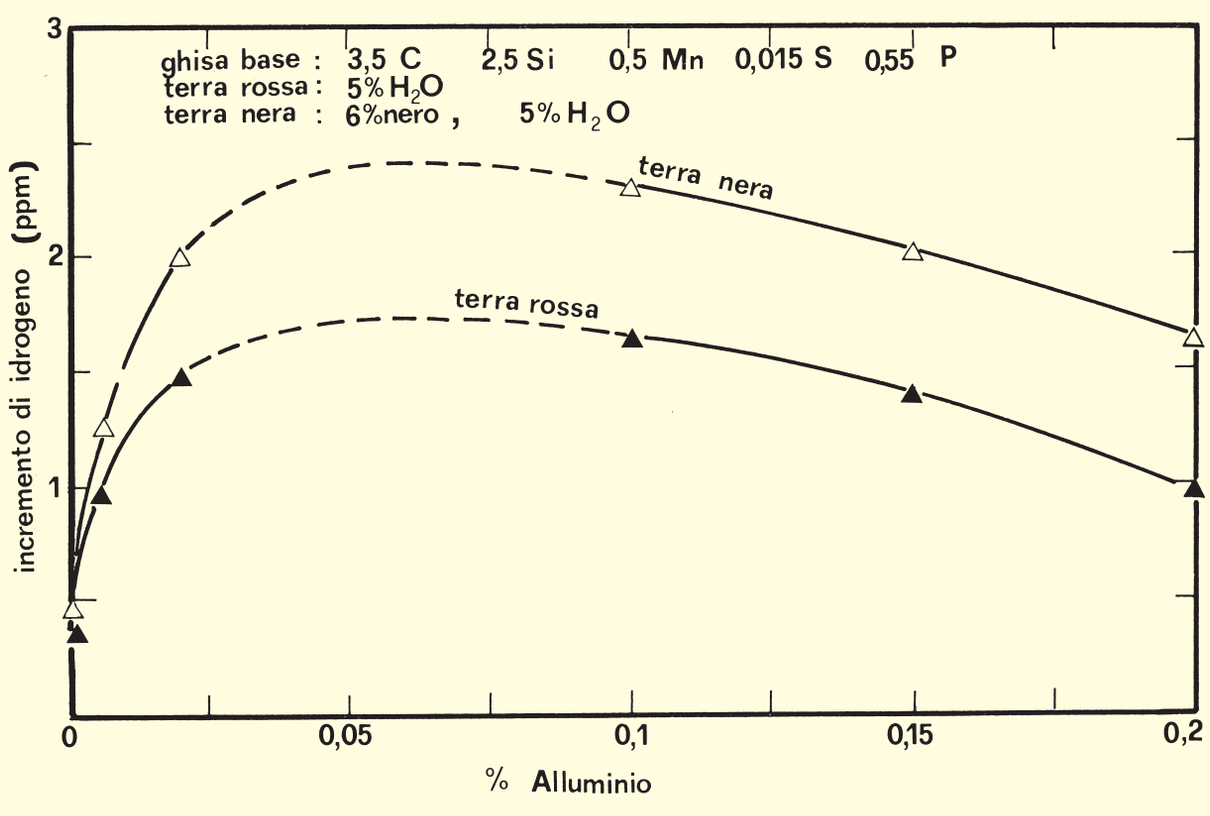


Fig. 413 - Effetto dell'alluminio presente in lega sull'incremento di idrogeno proveniente da terre di formatura con (nere) e senza (rosse) nero minerale.

Ghise malleabili

Si ritiene generalmente che l'ossigeno e l'azoto ritardino la decomposizione della cementite allungando così i tempi della ricottura di malleabilizzazione delle ghise bianche. L'aggiunta di alluminio (generalmente non oltre lo 0,02%) permette, come del resto anche nel caso delle ghise grigie, di annullare l'azione dell'azoto e dello ossigeno disciolti nella ghisa, attraverso la formazione di AlN ed Al_2O_3. Si riducono, quindi, i tempi di ricottura per l'ottenimento della grafite flocculare.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. A. FULLER: Effect of aluminium on chill and mottle formation - BCIRA J. 1964, pp. 111-119.

[2] E. NECHTELBERGER, R. HUMMER: Ghisa legata con alluminio a grafite vermiculare - Fonderia 1972, pp. 247-248.

[3] R. TODOROV, T. ALEKSIEVA, M. IONKOVA: The effect of modification with aluminium on graphite formation in tempered cast iron - Iron and Steel, 1969, aprile, pp. 135-138.

[4] E. U. PETIBON, J. F. WALLACE: Aluminium alloyed gray iron - Properties at room and elevated temperature - AFS Cast Metal Res. J. 1973, settembre, pp. 127-134.

[5] H. LAPLANCHE: Les fontes à l'aluminium - La mètallurgie 1970, pp. 499-513.

ANTIMONIO

Simbolo chimico: Sb; N° atomico: 51; Peso atomico: 121,75; Densità: 6,62 g/cm³; Temperatura di fusione: 630,5 °C; Temperatura di ebollizione: 1.380 °C; Struttura cristallina: romboedrica; Elettronegatività: 1,9; Calore di vaporizzazione: 46,6 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 4,74 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,026 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,05 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,049 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,59 Å.

L'antimonio può provenire nelle ghise da particolari tipi di rottame, soprattutto da materiali smaltati, da caratteri di stampa e da cuscinetti di metalli non ferrosi. Può essere aggiunto come ferrolega.

È solubile nella ghisa liquida e limitatamente in quella solida, per cui tende a concentrarsi al bordo delle celle eutettiche.

Ghise grigie

L'antimonio favorisce la solidificazione bianca dello eutettico (carburigeno) e stabilizza la perlite. Questo ultimo effetto è mostrato in fig. 414. Sino a concentrazioni pari a 0,02% non influenza in maniera sensibile le caratteristiche meccaniche delle ghise; per concentrazioni superiori provoca la degenerazione delle lamelle di grafite che assumono l'aspetto caratteristico che va sotto il nome di grafite di Widmanstätten (fig. 415). In fig. 416 è riportata l'azione dell'antimonio sulle principali caratteristiche meccaniche delle ghise grigie. Come si può notare, al crescere del contenuto di antimonio aumenta la durezza Brinell e diminuiscono la resistenza a trazione, la resilienza e la resistenza a flessione.

L'unico vantaggio, che comporta la presenza di antimonio nelle ghise grigie (0,09%), è una maggiore resistenza al ciclaggio termico. L'antimonio ritarda, infatti, la scissione della perlite in ferrite + grafite, grazie ad un rallentamento dei processi di diffusione. L'antimonio, inoltre, inibisce in parte l'aumento per fagocitosi (le grandi che mangiano le piccole) delle celle eutettiche durante il ciclaggio termico.

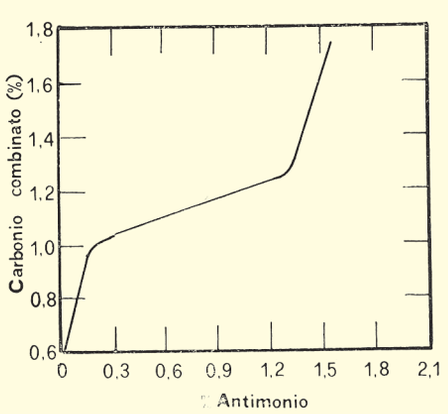


Fig. 414 - Effetto dell'antimonio sulla quantità di carbonio combinato come cementite.

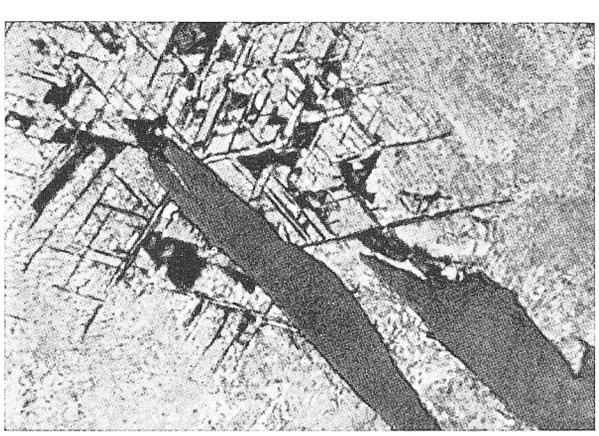


Fig. 415 - Grafite di Widmanstätten.

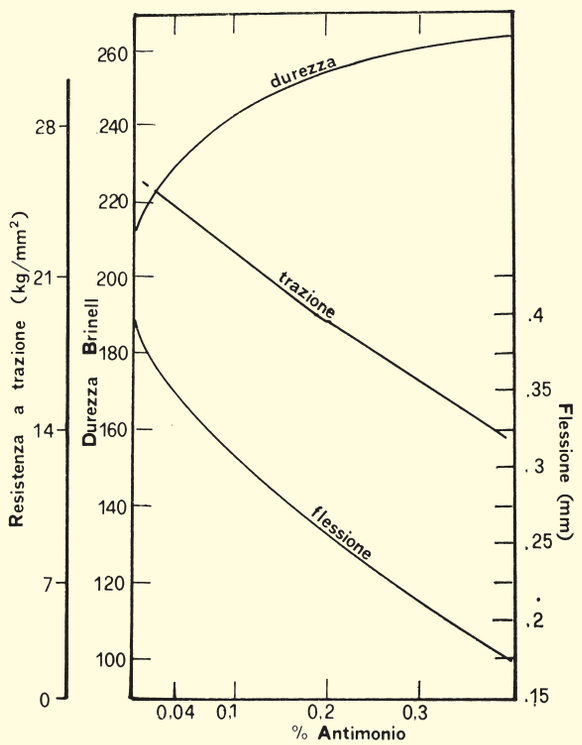


Fig. 416 - Effetto dell'antimonio sulle caratteristiche meccaniche di una ghisa grigia ipoeutettica (3,2% C), 2,77% Si, 0,78% Mn, 0,09% S, 0,12% P).

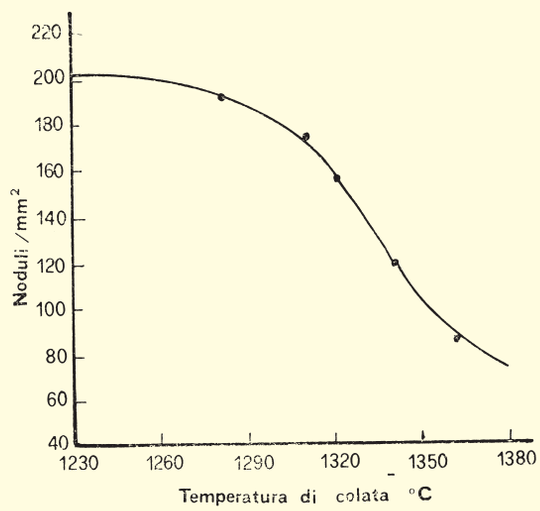


Fig. 418 - Influenza della temperatura di colata sul conteggio degli sferoidi per aggiunta di 50 p.p.m. di antimonio unitamente all'inoculante [1].

vole sulla sferoidizzazione, soprattutto se è aggiunto insieme all'inoculante. È stato notato un incremento massimo di noduli da 104 a 305 per mm².

Soprattutto nel caso di getti massicci di ghisa sferoidale, la presenza di concentrazioni di antimonio comprese tra 0,002 e 0,005% permette di evitare la degenerazione dei nuclei nelle zone più spesse e più lente

Ghise sferoidali

A partire da concentrazioni pari allo 0,01% si ritiene che l'antimonio svolga un'azione negativa sul grado di sferoidizzazione. L'antimonio è da alcuni addirittura ritenuto uno dei più drastici denodularizzanti. È stato tuttavia altresì accertato che, al di sotto di un valore critico (0,005%), l'antimonio svolge un'azione favore-

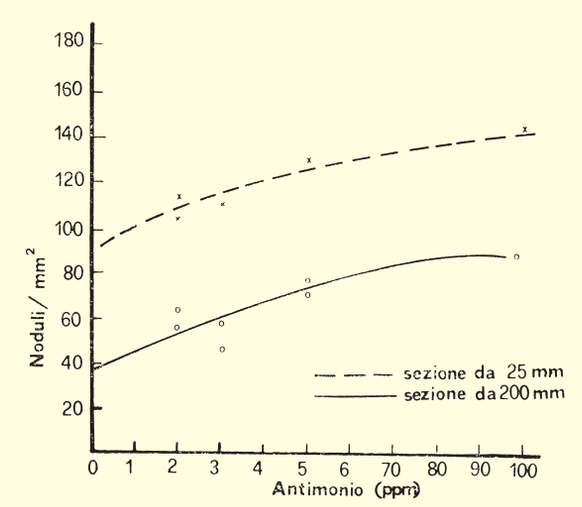


Fig. 417 - Conteggio degli sferoidi in funzione del contenuto di antimonio [1].

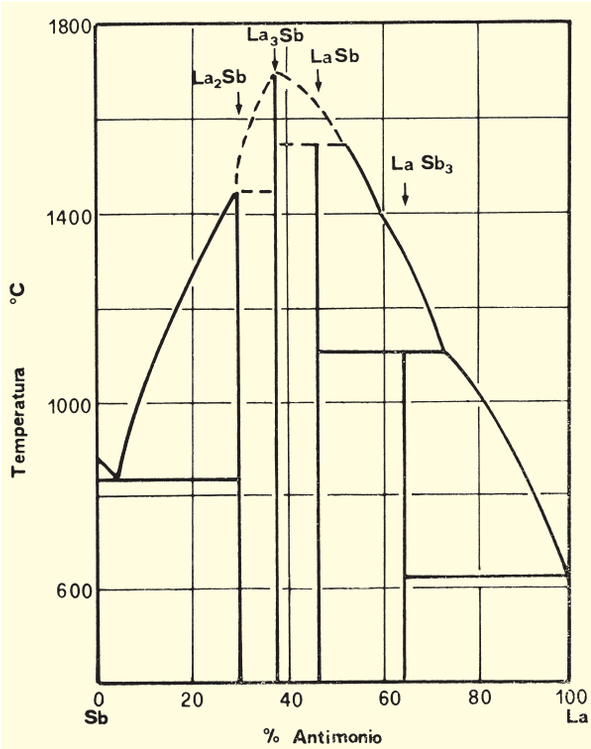


Fig. 419 - Diagramma di stato antimonio-lantanio.

a solidificare. In fig. 417 è riportato un conteggio di sferoidi per 2 tipi di spessori, in funzione del contenuto di antimonio. Occorre tener presente che, soprattutto per i getti massicci, l'azione stabilizzante dell'antimonio è legata alla temperatura di colata (fig. 418). Al di sopra di temperature di colata di 1.350 °C l'effetto dell'aggiunta di antimonio, in carica o con l'inoculante, tende a scomparire.

Anche le proprietà meccaniche delle ghise sferoidali con microquantità di antimonio, quali quelle suaccennate, risultano migliorate. Occorre, infine, tener presente che la massima quantità di antimonio tollerata diminuisce al crescere del magnesio residuo (per un valore di Mg residuo > 0,06%, la quantità di antimonio consentita è inferiore a 0,002%).

Eliminazione dell'antimonio

Quando si hanno concentrazioni di antimonio tali da arrecare danno al processo di sferoidizzazione od alle proprietà meccaniche dei getti, si rende necessario un trattamento che riduca il tenore dell'elemento nel metallo liquido.

Un trattamento particolarmente indicato è quello che prevede l'aggiunta in siviera di una miscela di terre rare (mischmetal). Soprattutto il lantanio (fig. 419) è in grado di dare con l'antimonio dei composti intermetallici a punto di fusione più elevato di quello della ghisa e quindi facilmente scorificabili.

Buoni risultati si ottengono con l'aggiunta di 0,1% di mischmetal. È per questa ragione che oggi, nel caso delle ghise sferoidali, si fa largo uso di inoculanti, a base di magnesio, contenenti almeno l'1% di cerio.

BIBLIOGRAFIA

[1] E. CAMPOMANES: Effect of minute addition of antimony on structure and properties of ductile iron. AFS Transaction, 1971, pp. 47-62.

[2] A. DE SY: Influence of lead and antimony on gray iron castings - Foundry, june 1963, pp. 60-63.

[3] I. A. VASHUKOV: Influence of antimony on the structure and properties of cast iron - Russian Castings Prod. 1973, pp. 202-203.

[4] Influence of Al, Bi, Sb on thermal cycling properties of cast iron - Russian Castings Prod. 1973, pp. 374-375.

[5] E. VOROS - Effect of antimony content on solidification sand properties of cast iron - 36° Int. Found. Congr. 1969 Belgrado, memoria n. 10.

ARGENTO

Simbolo chimico: Ag; N° atomico: 47; Peso atomico: 107,870; Densità: 10,5 g/cm³; Temperatura di fusione: 960,8 °C; Temperatura di ebollizione: 2.210 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1,9; Calore di vaporizzazione: 60,7 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,70 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,616 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,98 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,056 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,44 Å.

Dell'argento è nota l'azione denodularizzante delle ghise trattate con magnesio. Con 0,021% di Mg residuo e 0,28% Ag si ha una ghisa quasi completamente lamellare. Con 0,056% Mg residuo e 0,5% Ag si ha una ghisa solo parzialmente sferoidale.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. V. MOZHAROV, A. M. PETRICHENKO, A. P. LYUBCHENKO, S. I. SERKHOVETS: Microdistribution of Sb, Te, Sn, Te, Cd, In, Ag in cast iron. Steel in the URSS 1972, pp. 634-637.

ARSENICO

Simbolo chimico: As; N° atomico: 33; Peso atomico: 74,922; Densità: 5,72 g/cm³; Temperatura di fusione: 613 °C; Temperatura di ebollizione: 817 °C; Struttura cristallina: romboedrica; Elettronegatività: 2; Calore di vaporizzazione: 7,75 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 6,62 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,029 microohms⁻¹; Calore specifico: 0,082 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,39 Å.

L'arsenico presente nelle ghise proviene dai minerali impiegati per la produzione della ghisa in pani. Può essere aggiunto sotto forma di metallo granulato, ferrolega (32 ÷ 38% As) o anidride (As_2O_3). In quest'ultimo caso le rese sono inferiori al 75%.

Ghise grigie

Nelle figg. 420 e 421 è riportato l'andamento della resistenza a trazione e della durezza Brinell in funzione del tenore di arsenico. Questo elemento è essenzialmente un carburigeno (0,4% As abbassa di 20 °C la tem-

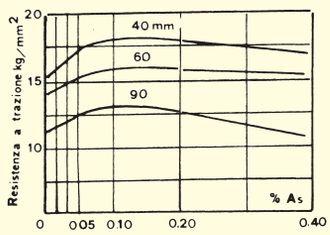


Fig. 420 - Resistenza a trazione in funzione del tenore di arsenico [2].

peratura dell'eutettico) ed un perlitizzante. Diminuisce la percentuale di ferrite libera ed aumenta la resistenza all'usura.

Ghise sferoidali

Per questo tipo di ghise le aggiunte di arsenico sono state studiate soprattutto al fine di trovare un elemento che potesse sostituire lo stagno come perlitizzante.

In fig. 422 è riportato l'effetto perlitizzante dell'arsenico in funzione del diametro delle provette.

Nei confronti dello stagno, l'azione perlitizzante dello arsenico ha i seguenti vantaggi:

— non determina una segregazione al bordo delle celle eutettiche;

— migliora la forma degli sferoidi (sono più regolari anche se di dimensioni maggiori);

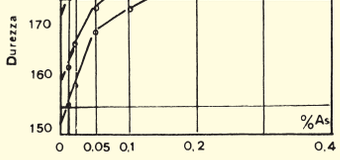


Fig. 421 - Durezza Brinell in funzione del tenore di arsenico [2].

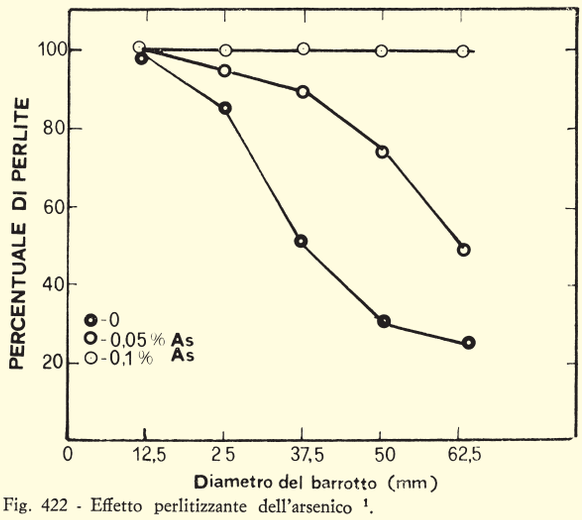


Fig. 422 - Effetto perlitizzante dell'arsenico [1].

ed i seguenti svantaggi:

— è più sensibile allo spessore: per barrotto da 25 mm il 100% di perlite si ha con 0,06% Sn o con 0,07% As, mentre con un barrotto di 60 mm la stessa matrice si ottiene con 0,07% Sn o con 0,105% As;

— facilita la precipitazione di carburi primari.

Tossicità

Per aggiunte di 0,05% As alla ghisa liquida sono stati ottenuti valori di analisi nell'atmosfera pari a 0,18 mg/m^3. Il limite di tolleranza previsto dalla legislazione americana è pari a 0,50 mg/m^3.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. J. LALICH, C. R. LOPER, R. W. HEINE - Arsenic in ductile iron. AFS Transaction 1972, pp. 401-420.

[2] V. N. DENISENKO, P. P. LUZAN, A. G. KOLESNICHENKO, V. A. BELICHENKO - Influence of arsenic on the solidification and properties of flake graphite irons - Russian Castings Prod. 1972, pp. 31-32.

AZOTO

Simbolo chimico: N; N° atomico: 7; Peso atomico: 14,0067; Densità: 0,81 g/cm^3 (per il liquido alla temperatura di ebollizione); Temperatura di ebollizione: —195,8 °C; Temperatura di fusione: —210 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 3; Calore di vaporizzazione: 0,666 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,086 kcal/g-atomo; Conducibilità termica: 0,00006 cal/cm^3/°C/sec; Calore specifico: 0,247 cal/g/°C; Raggio atomico: 0,92 Å; Stato di ossidazione: ± 3, 5, 4, 2.

L'azoto può disciogliersi nelle ghise solo allo stato atomico (azoto nascente) e non sotto forma di molecola biatomica:

$$N_2 \text{ (gas)} \rightleftarrows 2\,\underline{N}$$

Ne risulta che, attraverso il gorgogliamento di azoto nella ghisa, non aumenta la quantità di gas disciolto. Un incremento del tenore di azoto disciolto può essere solo ottenuto attraverso l'immissione di calciocianamide, ferrocromo altamente nitrurato, rottami di acciaio e dalla dissociazione di leganti organici azotati presenti nelle forme.

Di norma nelle ghise si trovano dalle 30 alle 70 p.p.m. di azoto. La solubilità di questo gas diminuisce al crescere del tenore di carbonio (fig. 423) e di quello di silicio (fig. 424); cresce all'aumentare della temperatura (fig. 425).

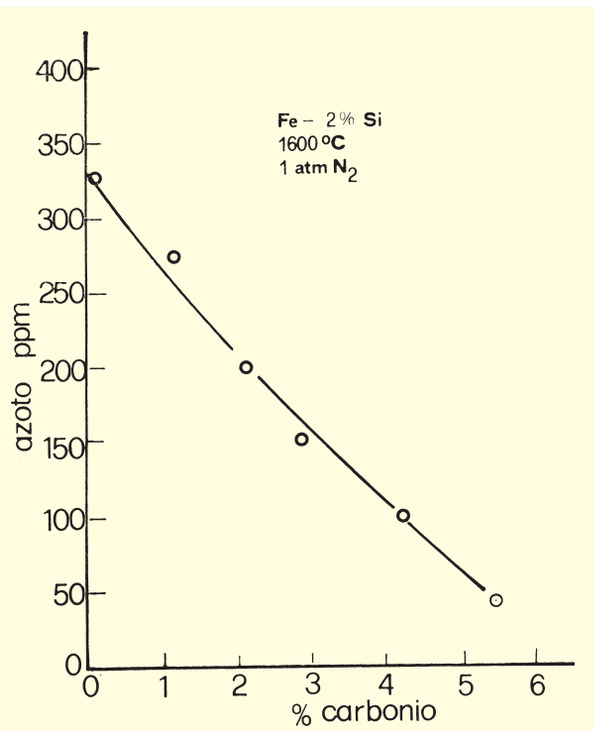


Fig. 423 - Solubilità (parti per milione) dell'azoto nelle ghise, in funzione del tenore di carbonio, a silicio costante (2% Si) [1].

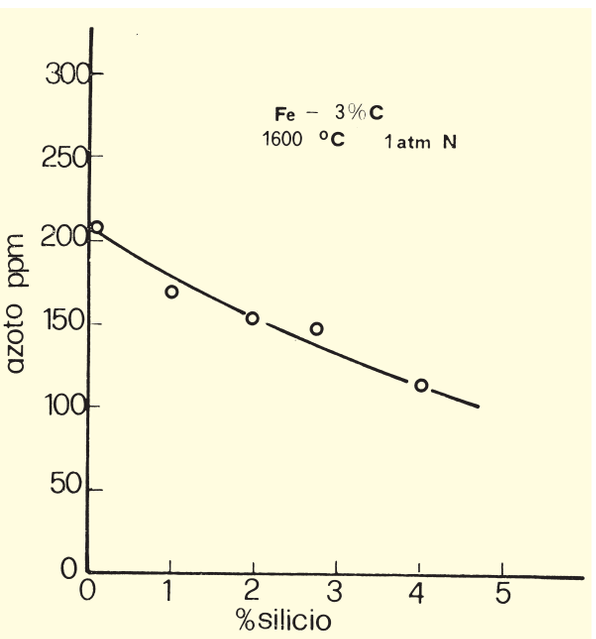


Fig. 424 - Solubilità dell'azoto nelle ghise in funzione del tenore di silicio, a carbonio costante (3% C) [1].

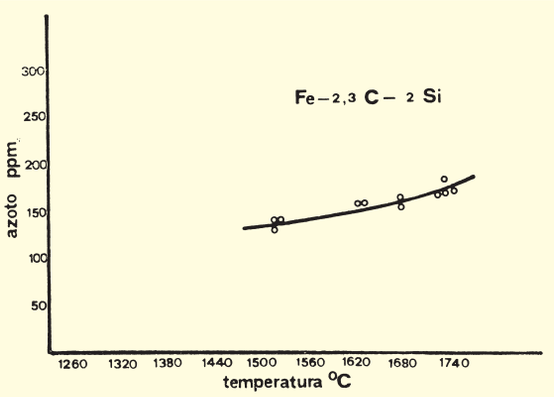


Fig. 425 - Effetto della temperatura sulla solubilità dell'azoto in una ghisa 2,8% C, 2% Si [1].

Ghise grigie

L'aumento del tenore di azoto è possibile attraverso l'insufflazione, con gas inerte compresso, di quantità di calciocianamide comprese tra 0,8 e 1,5%. La quantità optimum di azoto disciolto si aggira intorno alle 100 ÷ 150 p.p.m.; oltre, si corre il pericolo di avere delle soffiature. In fig. 426 è riportata la percentuale di calciocianamide (20% N_2) da aggiungere in funzione del tenore di carbonio equivalente, onde raggiungere delle concentrazioni di azoto sufficienti a modificare la struttura della ghisa.

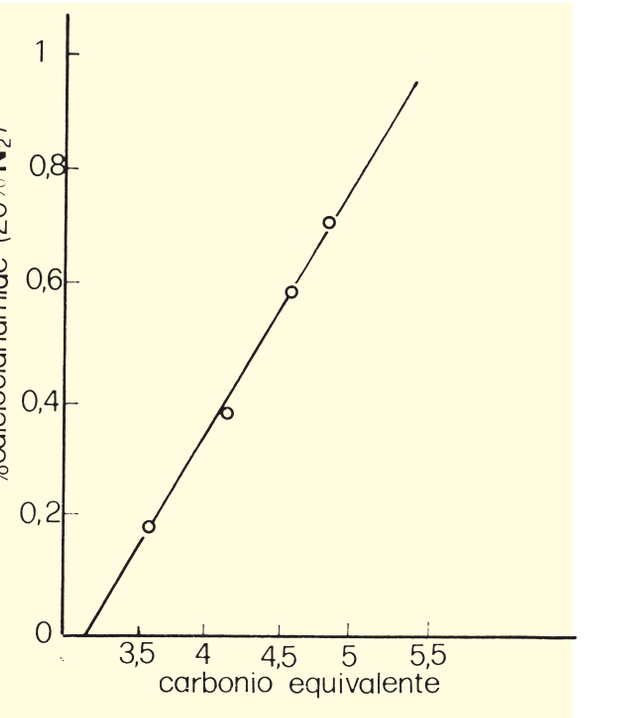


Fig. 426 - Percentuale di calciocianamide da aggiungere per modificare la struttura della ghisa, in funzione del valore di carbonio equivalente [2].

L'azoto risulta avere un forte effetto perlitizzante, riducendo al tempo stesso le dimensioni delle lamelle di grafite, rendendole più compatte e con le punte arrotondate. Dopo un trattamento con calciocianamide è possibile far passare la durezza Brinell da 190 a 230 HB ed aumentare del 50% la resistenza a trazione.

Anche il grado di nucleazione della ghisa è aumentato grazie al trattamento con calciocianamide, probabilmente a causa della formazione di particelle di carbonio localizzate:

$$CaCN_2 \rightleftarrows 2\underline{N} + C + Ca$$

Ghise malleabili

L'azoto ritarda il processo di malleabilizzazione, ostacolando la scissione della cementite. In fig. 427 è riportato l'aumentare del tempo di grafitizzazione primaria, durante la ricottura, in funzione del tenore di azoto.

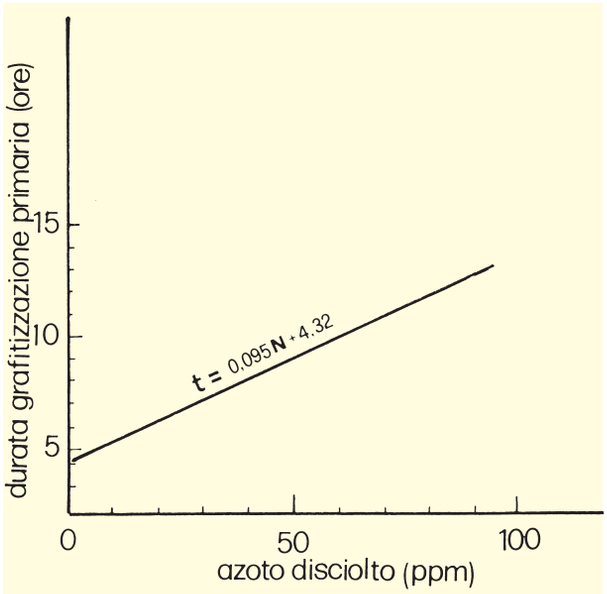


Fig. 427 - Relazione tra la concentrazione dell'azoto disciolto nella ghisa (p.p.m.) ed il tempo (ore) di durata della grafitizzazione primaria di ghise bianche destinate alla malleabilizzazione [3].

Questo andamento può essere espresso dalla relazione:

$$t = 0{,}095 \cdot N + 4{,}32$$

N = espresso in p.p.m.

t = tempo in ore.

Elementi in grado di neutralizzare l'azoto sono l'alluminio, il titanio, lo zirconio ed il boro, le cui modalità di impiego sono riportate alle rispettive *voci*.

Ghise sferoidali

Occorre ricordare il processo Gazal che prevede la desolforazione abbinata ad un'insufflazione di azoto attraverso un setto poroso situato sul fondo di una siviera. Un simile trattamento consente risparmi della lega madre sferoidizzante sino al 50%. In fig. 428 è riportato l'andamento dello zolfo durante un trattamento di desolforazione con calce-soda (9:1) abbinato al rimescolamento con azoto.

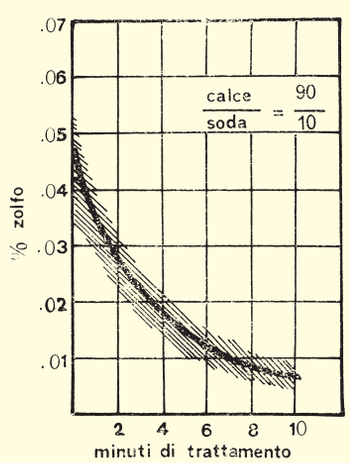


Fig. 428 - Andamento della desolforazione abbinata all'insufflaggio del desolforante con azoto [4].

BIBLIOGRAFIA

[1] M. UDA, R. D. PEHLKE - Solubility of nitrogen in cast iron - AFS Trans. 1971, Parte I, pp. 577-583. Parte II, pp. 584-588.

[2] N. VOLIANIK - Traitement de la fonte par l'azote - Mem. So. Rev. Métallurgie 1960, pp. 609-637.

[3] Y. UEDA - Influence du titane et de l'azote sur la graphitization de la fonte malleable - Imono, 1959, pp. 719-723. Traduction CTIF n. 3145.

[4] J. GALEY, J. FOULARD, M. LUTGEN - Traitement des métaux liquides par brassage à l'aide de gas neutres insufflés par éléments réfractaires perméables - Fonderie, 1969, pp. 415-425.

[5] K. I. VASHCHENKO, D. F. CHERNEGA, V. K. YARMOLENKO - Gases in high duty cast iron - Russian Castings Prod. 1971, pp. 477-479.

[6] D. W. GOMERSALL, A. McLEAN, R. G. WARD - The solubility of nitrogen in liquid iron and liquid iron-carbon alloys - Trans. Metallurgical Soc. AIME, 1968, pp. 1309-1315.

[7] L. FORMENTI - Circa la sferoidizzazione della ghisa ed i nuovi procedimenti gas-metallurgici. Fonderia, 1969, pp. 341-344.

[8] R. CATTANEO - Gas-metallurgia e produzione di ghisa sferoidale - Fonderia, 1967, pp. 521-525.

[9] P. AYLEN, J. FOULARD, J. GALEY - Refinement of the graphite structure of pig iron by injection of nitrogen in the ladle. AFS Trans., 1965, pp. 311-316.

BARIO

Simbolo chimico: Ba; N° atomico: 56; Peso atomico: 137,34; Densità: 3,5 g/cm³; Temperatura di fusione: 714 °C; Temperatura di ebollizione: 1.640 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Calore di vaporizzazione: 35,7 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,83 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,016 microohms⁻¹; Calore specifico: 0,068 cal/g/°C; Raggio atomico: 2,22 Å; Stato di ossidazione: 2.

Il bario è presente in alcuni inoculanti complessi impiegati nella produzione di ghise grigie e di ghise sferoidali.

Ghise grigie

Uno dei principali difetti degli inoculanti per ghisa grigia è quello della scomparsa o *fading* del loro effetto dopo alcuni minuti dall'aggiunta. L'uso di inoculanti a base di silicio (SiCa, FeSi) con concentrazioni di bario varianti dall'1 al 6% permette di allungare il tempo di efficacia dell'inoculazione, con contemporaneo incremento della resistenza a flessione, a trazione e riduzione della profondità di tempra. In fig. 429 è riportata l'azione di 2 inoculanti contenenti bario, confrontata con quella del normale ferro-silicio e del siliciuro di calcio.

Tipici inoculanti contenenti bario sono quelli della serie *Inoculoy*.

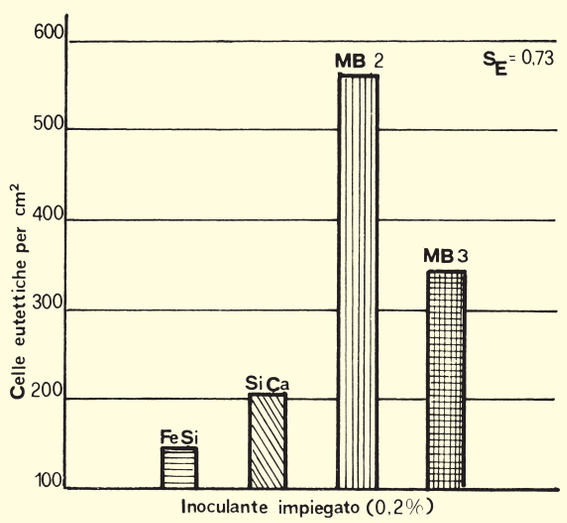


Fig. 429 - Confronto tra il potere nucleante di Fe-Si e Si-Ca con due inoculanti contenenti bario [1].
MB_2: Si (62÷66); Ca (10÷14); Ba (1÷3); Al (7÷12); Mg (1-2); Zr (0÷0,6); Fe (resto)
MB_3: Si (60÷65); Ca (18÷25); Ba (3÷7); Al (0÷1,5); Fe (resto).

Ghise sferoidali

Nella produzione di ghise sferoidali in genere, accanto al trattamento con magnesio, si opera anche una inoculazione tradizionale con ferro-silicio. Quest'inoculazione, che può essere contemporanea o successiva (postinoculazione) alla sferoidizzazione, è fatta per eliminare il pericolo di tempra primaria e per aumentare il numero di noduli.

La postinoculazione con ferro-silicio contenente bario (1 ÷ 2%) consente di ottenere un numero molto più elevato di noduli rispetto a quella operata con ferro-silicio comune: 202 noduli/mm² contro 73 noduli/mm². Il partire da un più elevato numero di noduli permette di effettuare la colata con un margine di tempo superiore, senza che scompaia l'effetto sferoidizzante.

BIBLIOGRAFIA

[1] D. M. STEFANESCU, G. BOLINTINEANU - Recherches concernent l'inoculation des fontes grises avec des agents inoculants au barium - Fonderie, 1970, pp. 299-307.
[2] Inoculov 63 - Modern Casting, 1963, n. 2. p. 130.
[3] D. M. STEFANESCU - Inoculation of ductile iron with barium and cerium alloys - AFS Cast Metals Res. J. 1973, marzo, pp. 8-13.

BERILLIO

Simbolo chimico: Be; N° atomico: 4; Peso atomico: 9,0122; Densità: 1,85 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.277 °C; Temperatura di ebollizione: 2.770 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,5; Calore di vaporizzazione: 73,9 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,8 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,25 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,38 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,45 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,12 Å; Stato di ossidazione: 2.

Non è molto facile trovare del berillio nelle ghise. L'unica fonte di questo elemento può essere costituita da leghe a base di rame che ne possono contenere sino al 4%.

Il berillio è un disossidante del tipo del magnesio e del calcio e, come si può rilevare dai grafici di fig. 430, svolge un'azione favorevole su tutte le caratteristiche delle ghise grigie.

BIBLIOGRAFIA

[1] K. E. ROSE, C. H. LORIG - Effect of copper addition contaminants on mechanical properties of gray cast iron - AFS Trans., 1947, vol. 55, pp. 89-101.

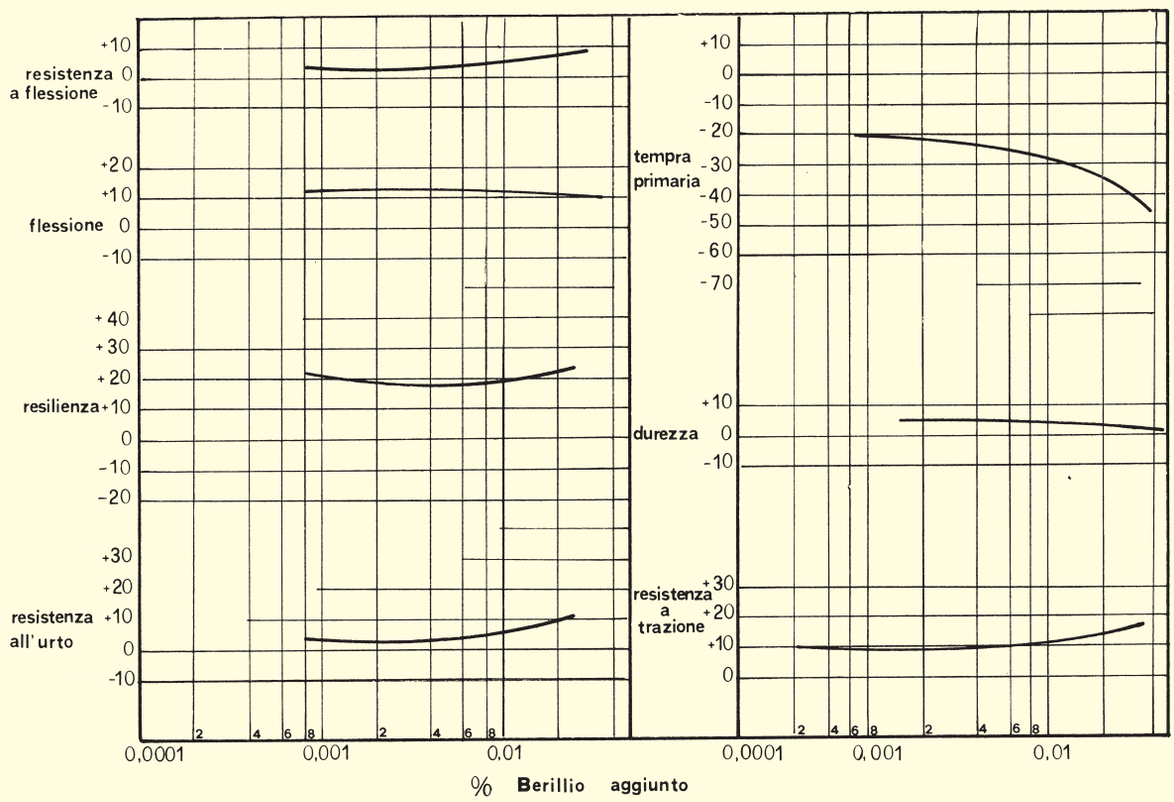


Fig. 430 - Variazione percentuale delle caratteristiche meccaniche di una ghisa grigia base alla quale viene aggiunto il berillio [1].

BISMUTO

Simbolo chimico: Bi; N° atomico: 83; Peso atomico: 208,980; Densità: 9,8 g/cm³; Temperatura di fusione: 271,3 °C; Temperatura di ebollizione: 1.560 °C; Struttura cristallina: romboedrica; Elettronegatività: 1,9; Calore di vaporizzazione: 42,7 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,6 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,009 micro-ohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,02 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,034 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,70 Å; Stato di ossidazione: 3, 5.

Negli ultimi anni è molto aumentata la percentuale di bismuto che si può trovare indesideratamente nelle ghise. Ciò è dovuto all'estendersi della pratica di aggiungere il bismuto per garantire l'assenza di parti grigie o trotate in ghise bianche destinate alla malleabilizzazione. Altre sorgenti di bismuto sono i cuscinetti a sfere e le saldature presenti nel rottame.

Le aggiunte volute di bismuto sono effettuate usando il metallo chimicamente puro e, possibilmente, una campana di immersione.

Ghise grigie

Il bismuto sottoraffredda la trasformazione eutettica e provoca cambiamenti strutturali nella grafite, peggiorandone generalmente le qualità.

In fig. 431 è riportato l'effetto del bismuto su resistenza a trazione, a flessione e durezza Brinell per 3 tipi di ghise grigie (ipo, iper ed eutettiche). Il massimo dell'azione negativa del bismuto si ha in corrispondenza di una concentrazione pari a 0,006% Bi. In concomitanza del deteriorarsi delle caratteristiche meccaniche delle ghise al crescere del contenuto di bismuto, si ha la comparsa di tutta una serie di forme degenerate di grafite che vanno da quella a maglie a quella di Widmanstätten. Il miglioramento che si ha oltre lo 0,01% Bi è dovuto al prevalere di una forma compatta di grafite. Occorre però fare attenzione che oltre questa concentrazione comincia a divenire probabile la formazione di ghisa bianca.

Il bismuto aumenta la perlitizzazione della matrice.

Ghise sferoidali

Già da livelli molto bassi (0,003%) il bismuto ha un'azione deleteria sulla percentuale di sferoidizzazione della grafite. Lo 0,005% Bi impedisce pressocché completamente la sferoidizzazione. Questo effetto denodularizzante del bismuto è esaltato dalla presenza di titanio. È possibile annullare l'effetto negativo del bismuto con un'aggiunta di 0,03% Ce.

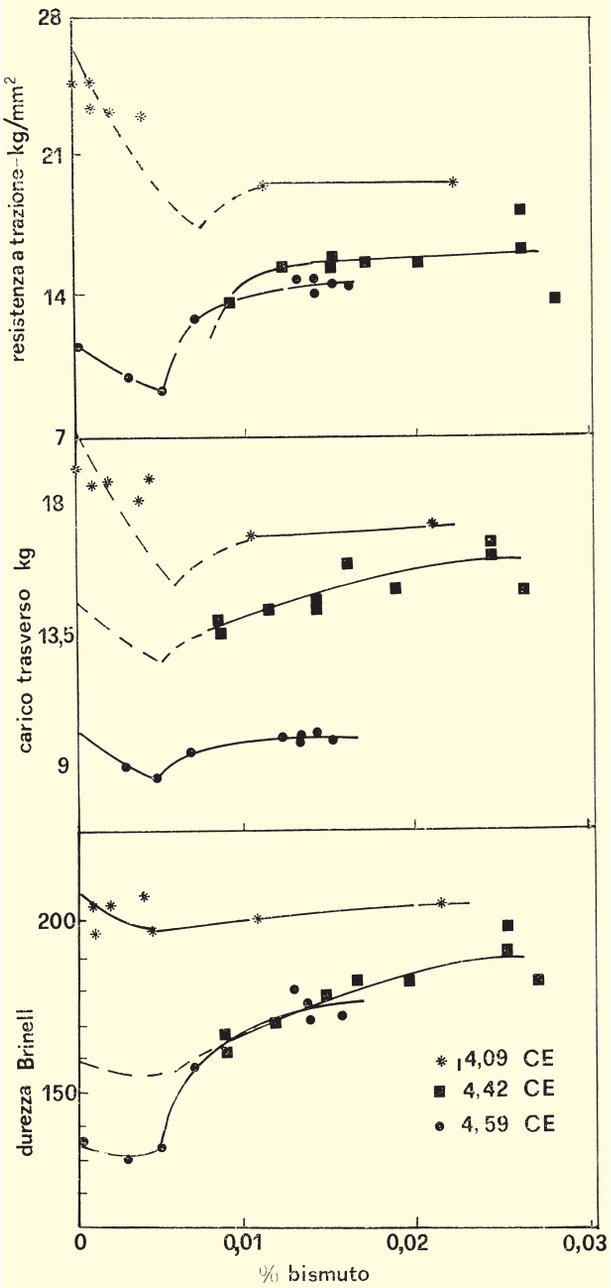


Fig. 431 - Azione del bismuto sulle proprietà meccaniche di ghise grigie a diverso contenuto di carbonio equivalente [1].

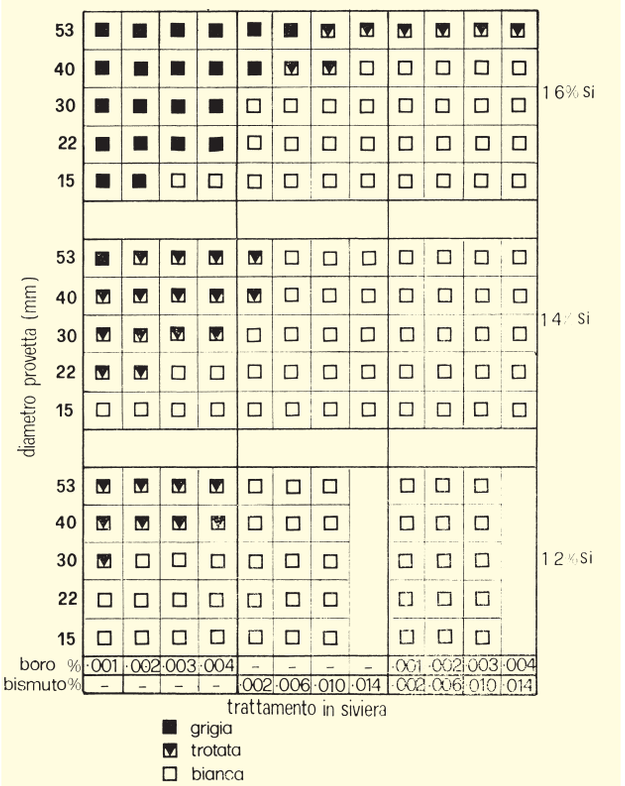


Fig. 432 - Effetto temprante primario di bismuto e boro [2].

Ghise malleabili

Nel caso delle ghise malleabili è molto importante aggiungere elementi che, pur favorendo nettamente la solidificazione bianca, non stabilizzino eccessivamente la cementite al punto da rendere troppo lungo il trattamento termico di malleabilizzazione. A tali requisiti risponde, oltre al boro ed al tellurio, anche il bismuto. Da qui è derivata la pratica di aggiungere in siviera, prima della colata, piccole quantità di bismuto (0,001 ÷ 0,01%) sovente abbinato al tellurio (carburigeno) ed al boro o alluminio (elementi che neutralizzano l'azoto, il quale ritarda la scissione della cementite durante il trattamento termico).

Il bismuto si fa preferire al tellurio, perché questo ultimo, a meno che non sia impiegato come vernice, provoca con i suoi vapori dei disturbi di alitosi (alito cattivo) negli operatori che li ingeriscono.

In fig. 432 è riportato l'andamento della tempra primaria in ghise aventi differenti tenori di silicio e colate in spessori diversi, in funzione del tenore di aggiunte di bismuto e di boro, anche abbinate.

Per ottenere l'effetto sbiancante con il bismuto, occorre tenere presente che l'aggiunta deve essere fatta a temperature superiori a quella di ebollizione del prodotto commerciale (circa 1.450 °C).

L'impiego del bismuto permette di avere, a parità di tempra primaria, un'analisi della ghisa con più alto silicio, il che torna utile per abbreviare i tempi di malleabilizzazione.

Eliminazione del bismuto

L'impiego del bismuto nella produzione di ghisa malleabile ha fatto sì che negli ultimi anni si sia verificata la possibilità della presenza di questo elemento nelle cariche destinate alla produzione di ghisa grigia e di

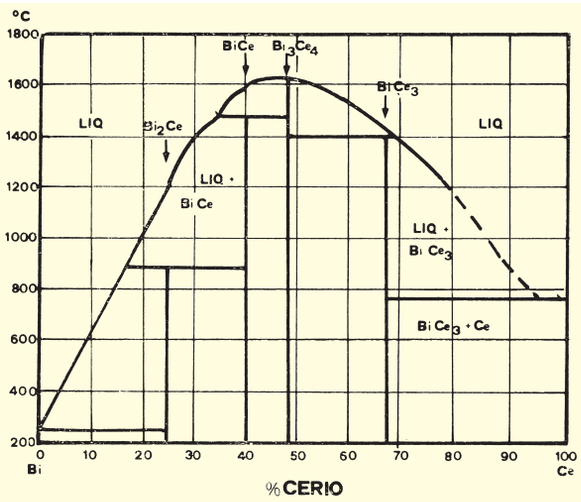


Fig. 433 - Diagramma di stato bismuto-cerio.

ghisa sferoidale. Soprattutto nel caso della ghisa sferoidale si può presentare la necessità di neutralizzarlo perché sia consentita la nodularizzazione.

Il bismuto ha la proprietà di dare con il cerio dei composti altofondenti (fig. 433), per cui è possibile eliminarlo facendolo passare nella scoria. La caratteristica del cerio e delle terre rare di reagire con elementi dannosi per la sferoidizzazione, quali piombo, antimonio, bismuto, alluminio, ha fatto sì che oggi gran parte degli sferoidizzanti, oltre al magnesio, contengano anche piccole quantità di cerio.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. PELLEG - Influence of bismuth on mechanical properties of cast irons. AFS Trans., 1964, pp. 25-35.

[2] C. T. MOORE - Bismuth or tellurium additions to suppress mottle in black-hearth malleable iron. BCIRA J. 1962, pp. 683-690.

BORO

Simbolo chimico: B; N° atomico: 5; Peso atomico: 10,811; Densità: 2,348 g/cm³; Temperatura di fusione: 2.030 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 2; Calore di vaporizzazione: 75 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 5,3 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 10^{-12} microohms^{-1}; Calore specifico: 0,309 cal/g/°C; Raggio atomico: 0,98 Å; Stato di ossidazione: 3.

Il boro proviene come impurezza da rottami di acciai smaltati. Può essere aggiunto come ferro-boro o come borace (in quest'ultimo caso il rendimento è del 18% del contenuto in boro).

Ghise grigie

Il boro è uno degli elementi a più elevato potere temprante primario. In fig. 434 è riportato l'andamento della percentuale di ghisa bianca in una provetta piatta dello spessore di 12,5 mm in funzione del tenore di boro. In fig. 435 è riportato l'andamento della resistenza a flessione, della flessione e della durezza in una ghisa grigia al crescere del tenore di boro. L'aumento dei carburi liberi incrementa la durezza e deprime le altre caratteristiche meccaniche.

La presenza di boro comporta un sottoraffreddamento della solidificazione dell'austenite primaria e dell'eutettico, come riportato in fig. 436. D'altro canto il boro innalza la temperatura eutettoidica.

Ghise sferoidali

Anche nei confronti delle ghise sferoidali il boro esplica un'azione carburigena molto marcata. Per di più i carburi, che si formano, sono difficilmente eliminabili per ricottura, essendo essi resi più stabili dal boro disciolto.

Oltre lo 0,1 ÷ 0,2% di boro si ha anche l'alterazione dei noduli di grafite che tendono a presentarsi sotto forma di lamelle. Si ritiene che l'azione negativa del boro sia dovuta al rallentamento della diffusione del carbonio attraverso il guscio di austenite che circonda gli sferoidi appena formati.

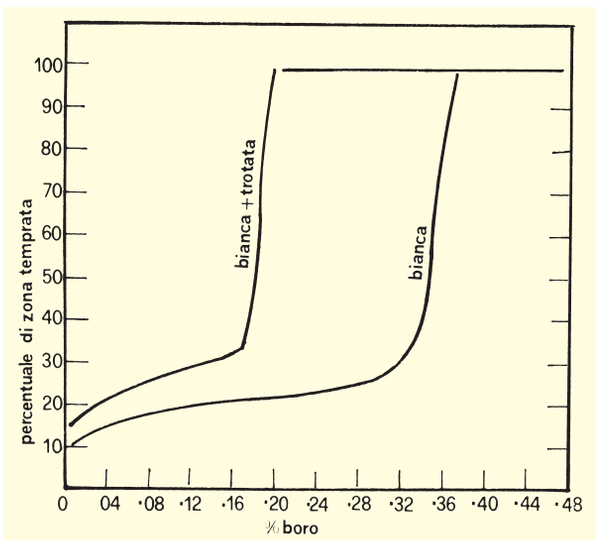


Fig. 434 - Potere temprante primario del boro in una provetta piatta da 12,5 mm di spessore, raffreddata ad una estremità.

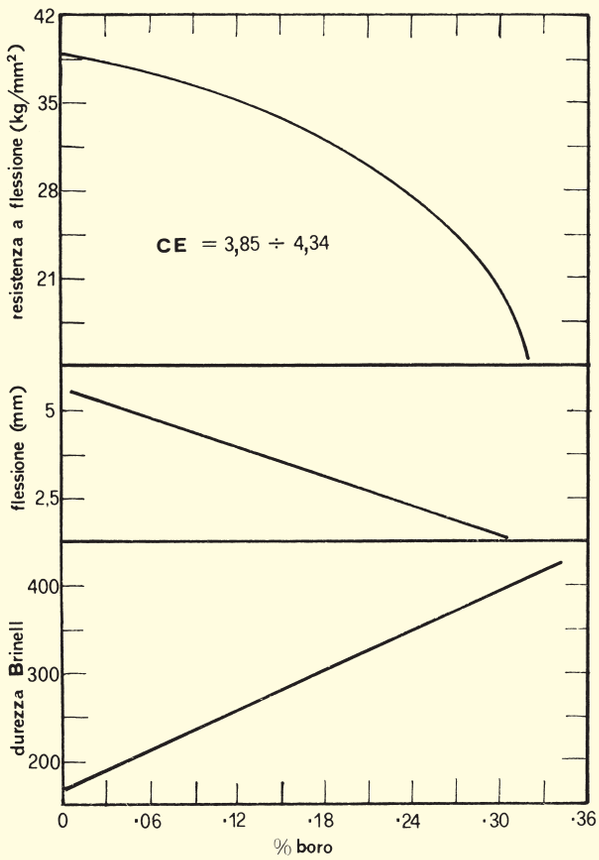


Fig. 435 - Caratteristiche meccaniche di ghise grigie ipoeutettiche in funzione del tenore di boro.

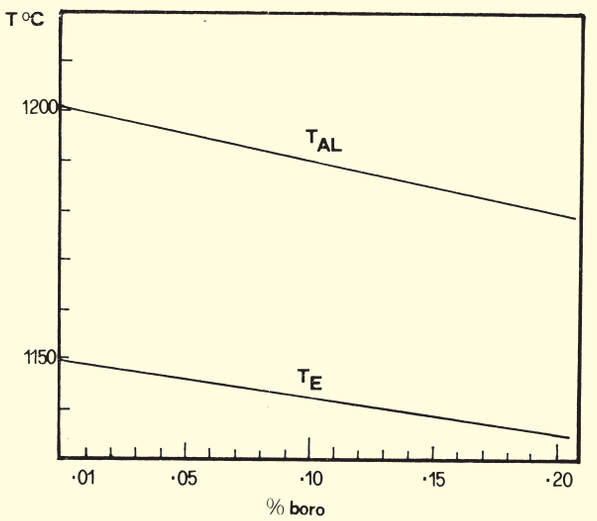


Fig. 436 - Azione del boro sulla temperatura di liquidus dell'austenite (T_{AL}) e su quella di solidificazione dell'eutettico (T_E) in una ghisa 2,8% C, 2,5% Si [1].

Ghise malleabili

Come l'alluminio, anche il boro presenta un'elevata reattività nei confronti dell'azoto disciolto nella ghisa. Il prodotto della reazione è l'azoturo BN.

L'eliminazione dell'azoto disciolto interstizialmente nella matrice ferrosa permette di accelerare la formazione della grafite flocculare per ricottura. Occorre però fare molta attenzione a non superare nell'aggiunta di boro il quantitativo stechiometricamente necessario a formare il composto BN. La presenza di boro libero di disciogliersi nella cementite ne provocherebbe la stabilizzazione e quindi la difficoltà di scissione per dare luogo alla grafite flocculare. Per quantitativi di azoto disciolto nella ghisa dell'ordine di 80 ÷ 90 p.p.m., dovrebbero essere sufficienti 60 ÷ 80 p.p.m. di boro per provocarne la neutralizzazione (1 p.p.m. = 0,0001%).

BIBLIOGRAFIA

[1] A. BURDESE, M. LUCCO BORLERA, G. PRADELLI - Il boro nelle ghise, Fonderia Italiana, 1969, pp. 281-292.

[2] G. JOLLEY - Solidification of nodular cast iron containing boron. British Foundryman, 1971, pp. 230-235.

CADMIO

Simbolo chimico: Cd; N° atomico: 48; Peso atomico: 112,40; Densità: 8,65 g/cm³; Temperatura di fusione: 320,9 °C; Temperatura di ebollizione: 765 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,7; Calore di vaporizzazione: 7,9 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,46 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,146 micro-ohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,22 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,055 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,54 Å; Stato di ossidazione: 2.

Il cadmio non si incontra molto di frequente nelle ghise, solo in alcuni casi la ghisa in pani ne può contenere lo 0,005% o più. Basta comunque questa bassa concentrazione per aumentare la profondità di tempra e per diminuire notevolmente la resistenza a trazione. L'1% di cadmio può essere anche contenuto in alcune leghe di rame usate nella carica.

In fig. 437 è mostrata la variazione percentuale di alcune caratteristiche di una ghisa grigia alla quale è aggiunto, unitamente al rame, anche del cadmio.

Il cadmio presenta anche un'azione denodularizzante nei confronti delle ghise destinate alla sferoidizzazione (0,01% Cd).

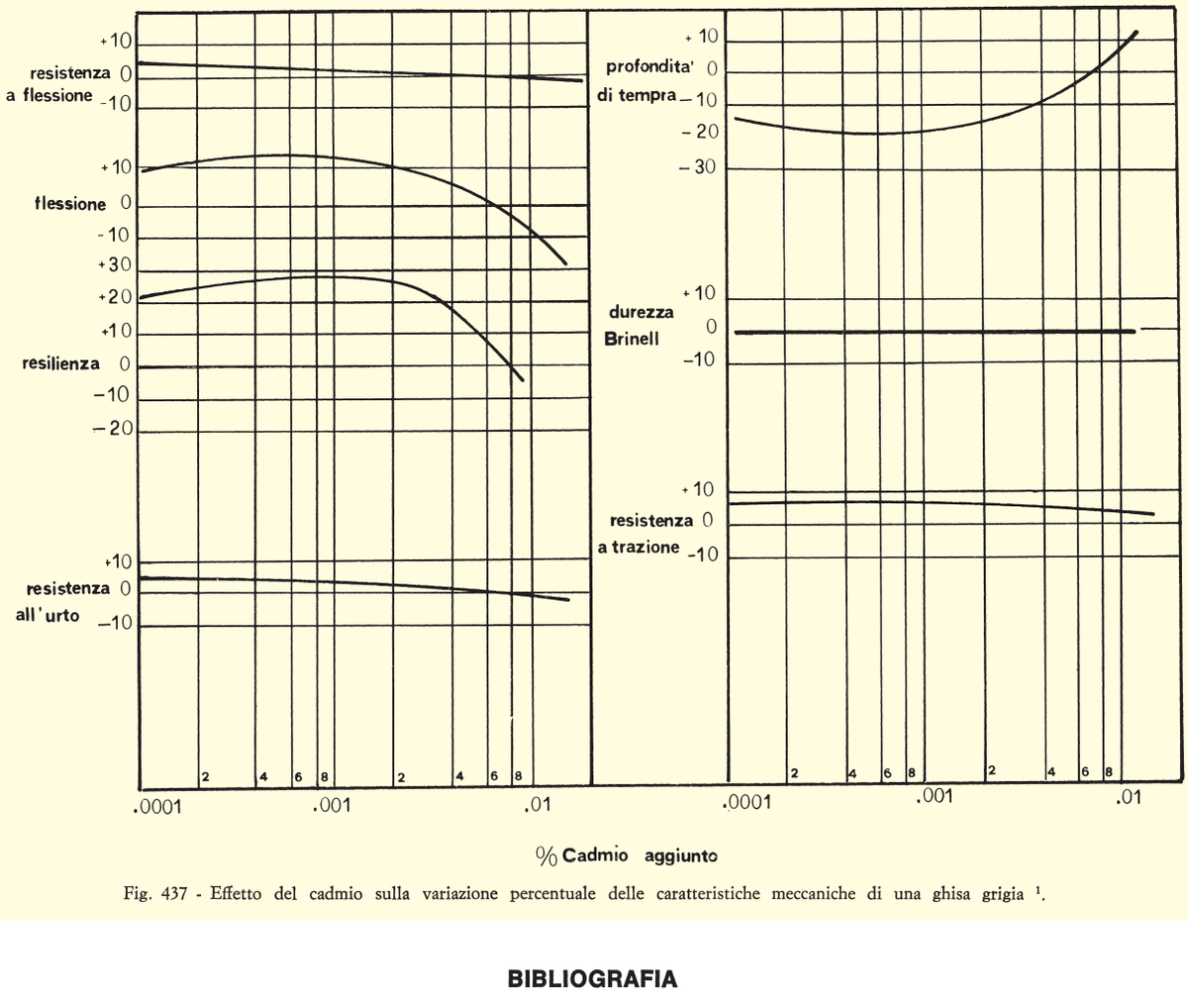


Fig. 437 - Effetto del cadmio sulla variazione percentuale delle caratteristiche meccaniche di una ghisa grigia [1].

BIBLIOGRAFIA

[1] K. E. ROSE, C. H. LORIG - Effect of copper addition contaminants on mechanical properties of gray iron. AFS Trans. 1947, 55, pp. 89-101.

[2] H. W. LOWNIE, Use of pig iron in iron foundries - AFS Trans., 1956, 65, pp. 104-124.

CALCIO

Simbolo chimico: Ca; N° atomico: 20; Peso atomico: 40,08; Densità: 1,55 g/cm³; Temperatura di fusione: 838 °C; Temperatura di ebollizione: 1.440 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1; Calore di vaporizzazione: 36,74 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,1 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,218 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,3 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,149 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,97 Å; Stato di ossidazione: 2.

Il calcio giunge nelle ghise essenzialmente dai prodotti inoculanti che lo contengono in percentuali variabili.

Nella tab. XXVII è riportata l'analisi di alcuni prodotti inoculanti contenenti calcio.

Tabella XXVII - Contenuti in calcio di alcuni tipi di inoculanti.

Inoculante	% Si	% Ca	% Al	% Ti	% Mn	% Ba
Siliciuro di calcio	62,5	32	1,10	—	—	—
Ca/Si	57,5	14	1,00	—	—	—
Ca/Si/Ti . . .	52,5	6	1,10	10	—	—
Si/Mn/Ca/Ba .	62,5	2,1	1,25	—	10	5
Fe/Si	75	0,5÷1,5	1,30	—	—	—

Ghise grigie

Risalgono al 1920 le prime aggiunte di inoculanti a ghise aventi un contenuto di acciaio tale che in con-

dizioni normali avrebbero avuto una notevole tendenza alla solidificazione bianca. A. F. Mehan (Brevetto USA N. 1.499.068) impiegò il siliciuro di calcio come additivo nel canale di colata, dando così origine, insieme ad una tecnica di preparazione delle cariche, fusoria e di progettazione dei getti, ad una nuova famiglia di ghise che in suo onore prese il nome di *Meehanite*.

Successivamente il siliciuro di calcio è stato largamente soppiantato dal ferro-silicio, il quale provoca meno fumi ed una minore quantità di scoria facilmente intrappolabile nei getti, anche se, purtroppo, non è dotato dell'azione desolforante che poteva vantare il siliciuro di calcio.

Il ferro-silicio, per svolgere un'adeguata azione inoculante, ha bisogno di contenere piccole quantità di calcio e di alluminio. In fig. 438 è mostrato come la profondità di tempra vada riducendosi al crescere del contenuto di calcio presente in ferro-silicio aventi 3 diversi livelli di alluminio. Da questi dati si deduce che un buon inoculante deve avere circa lo 0,5% di calcio. Quantità superiori non provocano ulteriori vantaggi. Anzi oltre un certo contenuto di calcio (fig. 439) si ha una diminuzione del conteggio di celle eutettiche.

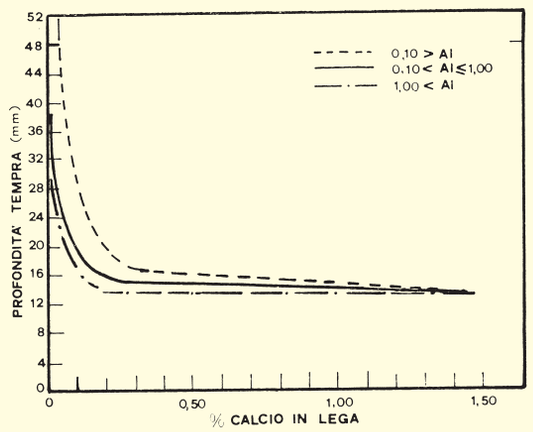


Fig. 438 - Effetto, sulla profondità di tempra, del calcio contenuto in inoculanti a tenori diversi di alluminio (ghisa 3,60 CE) [1].

Ghise sferoidali

Al contrario di ciò che avviene per le ghise grigie, il calcio contenuto nel ferro-silicio usato come inoculante per ghise sferoidali non ha un effetto favorevole: le migliori caratteristiche meccaniche si ottengono con ferro-silicio a basso contenuto di calcio. Nel caso di getti massicci si è addirittura notato che il calcio è responsabile della stabilizzazione della grafite vermicolare. In questo caso è più utile aggiungere il ferro-silicio contenente calcio nella carica iniziale, a meno dello stretto necessario per l'inoculazione. Se ciò è impossibile, è bene aggiungere il ferro-silicio di correzione dell'analisi in un eventuale forno di attesa e surriscaldare a 1.550 °C per 10 min. Poi, in siviera, può essere aggiunta insieme allo sferoidizzante la giusta quantità di ferro-silicio necessaria a garantire l'inoculazione.

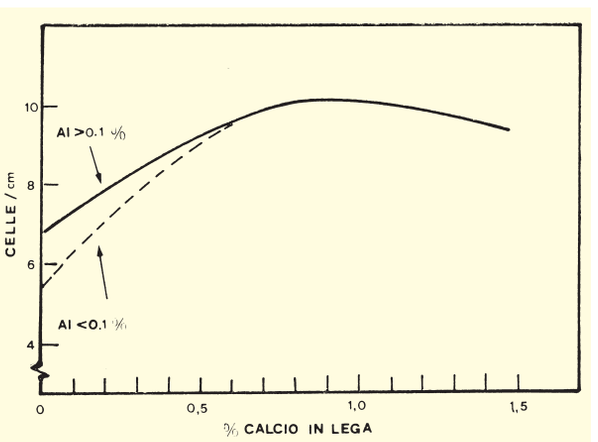


Fig. 439 - Effetto del calcio sul conteggio delle celle eutettiche [1].

BIBLIOGRAFIA

[1] P. J. BILEK - The roles of Ca and Al in inoculation of gray iron - AFS Trans. 1972, pp. 183-188.

[2] N. L. CHURCH - Detrimental effect of calcium on graphite structure in heavy section ductile iron - Modern Casting, 1970 n. 1, pp. 5-8.

[3] C. LONGARETTI - Le ghise inoculate - Fonderia Italiana - 1967, pp. 376-398.

[4] P. APPENDINO - Inoculazione delle ghise: influenza dei metalli alcalino terrosi. Fonderia Italiana, 1969, pp. 89-99.

CARBONIO

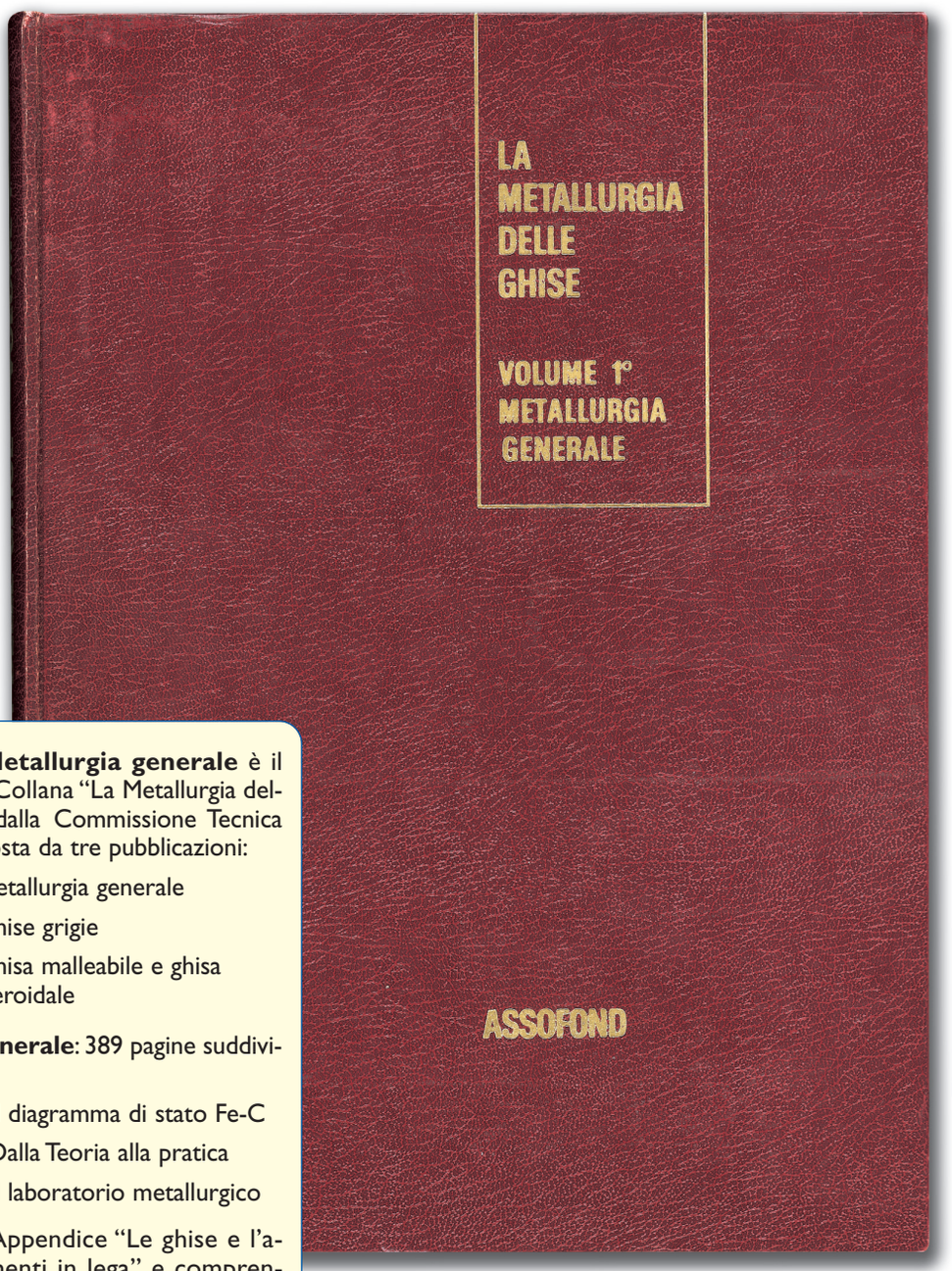
Simbolo chimico: C; N° atomico: 6; Peso atomico: 12,01111; Densità: 2,26 g/cm³; Temperatura di fusione: 3.727 °C; Temperatura di ebollizione: 4.830 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 2,5; Calore di vaporizzazione: 171,7 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,0007 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,057 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,165 cal/g/°C; Raggio atomico: 0,914 Å; Stato di ossidazione: ± 4, 2.

L'azione di questo elemento nelle ghise è così ampiamente trattata lungo l'arco dell'intera opera, che risulta superfluo riprenderla in questa sede.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Ventottesima 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.

CERIO

Simbolo chimico: Ce; N° atomico: 58; Peso atomico: 140,12; Densità: 6,67 g/cm³; Temperatura di fusione: 795 °C; Temperatura di ebollizione: 3.468 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1,1; Calore di vaporizzazione: 95 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,2 kcal/g-atomo; Conducibilità termica: 0,026 cal/cm³/°C/sec; Conducibilità elettrica: 0,013 microohms⁻¹; Calore specifico: 0,042 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,81 Å; Stato di ossidazione: 3, 4.

Il cerio fa parte dei lantanidi o terre rare, elementi chimici aventi proprietà molto simili e quindi difficilmente separabili gli uni dagli altri. Il cerio è aggiunto alle ghise essenzialmente come inoculante o coadiutore di inoculanti. Le analisi di alcuni prodotti contenenti cerio sono riportati in tab. XXVIII.

La principale caratteristica del cerio è quella di reagire vistosamente con ossigeno e zolfo.

Tabella XXVIII - Analisi di alcuni prodotti contenenti cerio.

Composto	% Ce	% altre terre rare	% Si	% Mg
Mischmetal	50	50	—	—
Ce/ferro-silicio	10	3	38	—
NiMgCe	1	—	—	15
Siliciuro di terre rare . .	25	7	33	—

Ghise grigie

L'uso di cerio ferro-silicio aggiunto in siviera si è rivelato molto utile al fine di inoculare le ghise grigie. Esso riduce la profondità di tempra alla stregua degli altri inoculanti, senza tuttavia aumentare il numero di celle eutettiche (l'aumento di celle eutettiche può essere causa di ritiro).

Una cosa importantissima, da tenere presente quando si inocula con prodotti a base di cerio, consiste nel proporzionare l'aggiunta di questo elemento al contenuto di zolfo della ghisa. Il cerio, infatti, agisce da inoculante attraverso la formazione di nuclei di solfuro di cerio. Se la quantità di cerio eccede quella stechiometricamente necessaria a reagire con lo zolfo, il cerio che resta libero agisce da freno alla crescita delle celle eutettiche con conseguente sottoraffreddamento e stabilizzazione della solidificazione bianca. Con lo 0,01% di zolfo presente basta aggiungere una quantità di inoculante tale da contenere lo 0,01% Ce. Si ottiene così un aumento della temperatura eutettica di 3 °C. Se si aggiungesse uno 0,05% Ce in più, si avrebbe invece un sottoraffreddamento di 30 °C con formazione di cementite e di qualche raro nodulo di grafite. La struttura a grafite lamellare di tipo A potrebbe essere ripristinata, in questo caso, solo con un'ulteriore aggiunta di 0,02% S. Con questo procedimento, però, si avrebbe una quadruplicazione del numero di celle eutettiche.

Ghise sferoidali

Già nel 1948, uno dei 2 brevetti per l'ottenimento di ghise a grafite sferoidale, presentati contemporaneamente al Congresso dell'American Foundrymen's Society, prevedeva l'inoculazione con cerio. Il minore costo e la maggiore affidabilità del magnesio hanno, però, fatto sì che il brevetto che prevedeva il suo uso avesse una maggior diffusione. Negli ultimi anni, un ribaltamento nei costi dei 2 tipi di leghe ha fatto tornare di attualità il procedimento di sferoidizzazione con cerio. Bisogna, inoltre, tenere presente che si prevede per i prossimi anni una produzione di magnesio inferiore alla domanda.

Con l'inoculazione al cerio è possibile solo la sferoidizzazione di ghise ipereutettiche (meglio se CE è superiore a 4,4), il che comunque non costituisce un grosso problema, essendo generalmente di questo tipo le ghise destinate alla sferoidizzazione. La temperatura di trattamento va da 1.370 a 1.550 °C.

I vantaggi dell'inoculazione con cerio risiedono soprattutto nell'assenza di fumi e di effetti piroforici. Gli svantaggi sono costituiti dalla necessità assoluta di una postinoculazione, possibilmente in staffa, con almeno 0,5% di ferro-silicio. Questa postinoculazione è necessaria per ovviare alla presenza di carburi e per aumentare

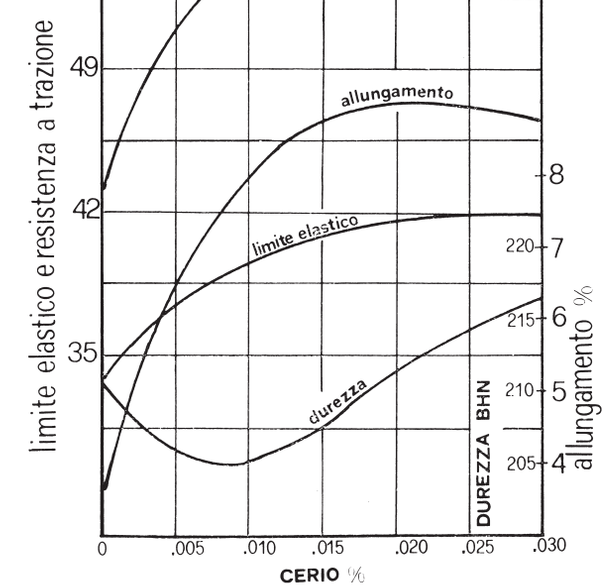


Fig. 440 - Effetto del cerio sulle caratteristiche meccaniche di una ghisa sferoidale as-cast CE = 4,50 [3].

il grado di sferoidizzazione. Anche in questo caso le addizioni di cerio sono legate al quantitativo di zolfo presente nella ghisa da trattare:

0,03 ÷ 0,13% Ce	per	0,01% S
0,05 ÷ 0,16% Ce	per	0,02% S
0,16 ÷ 0,19% Ce	per	0,03 ÷ 0,04% S

Si ottengono in questa maniera ghise sferoidali esenti da carburi nelle cartelle sottili, per contenuti di cerio residuo compresi tra 0,15 ÷ 0,20%.

Indipendentemente dalla sua azione sferoidizzante, il cerio ha trovato un larghissimo impiego come inibitore di alcuni elementi che hanno una marcata azione denodularizzante. Uno 0,005% di cerio residuo è in grado di bloccare l'azione negativa esercitata sul grado di sferoidizzazione da titanio, alluminio, rame, antimonio, piombo e bismuto. È per tale ragione che oggi quasi tutti gli inoculanti a base di magnesio contengono almeno 1% Ce.

In fig. 440 è riportato il miglioramento delle caratteristiche di una ghisa sferoidale in funzione del contenuto di cerio residuo.

BIBLIOGRAFIA

[1] V. H. PATTERSON - Inoculants for gray and spheroidal graphite iron: their use and effect - Foundry Trade J., luglio 1973, pp. 91-104.

[2] R. L. NARO - Minor elements in gray iron - AFS Trans., 1970, pp. 229-238.

[3] T. WATMOUGH, W. F. SHAW, F. C. BACK - Combined effect of selected elements on properties of ductile iron - AFS Trans., 1971, pp. 225-246.

[4] A. P. LYUBCHENKO, M. V. MOZHAROV - Microdistribution of cerium in cast iron - Russian Castings Prod. 1972, pp. 224-226.

[5] D. M. STEFANESCU - Inoculation of ductile iron with barium and cerium alloys - AFS Cast Metals Res. J. marzo 1973, pp. 8-13.

[6] R. L. MICHELSON - Experiments in making cerium ductile iron - Modern Casting, 1968, settembre, pp. 95-102.

[7] T. K. McCLHAN - The effect of cerium on carbides in thin section ductile iron - Modern Casting, 1967, dicembre, pp. 80-83.

CLORO

Simbolo chimico: Cl; N° atomico: 17; Peso atomico: 35,43; Densità: 1,56 g/cm³ (per il liquido alla temperatura di ebollizione); Temperatura di fusione: —101 °C; Temperatura di ebollizione: —34,7 °C; Struttura cristallina: tetragonale; Elettronegatività: 3; Calore di vaporizzazione: 2,44 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,77 kcal/g-atomo; Conducibilità termica: 0,00002 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,116 cal/g/°C; Stato di ossidazione: ± 1, 4, 5, 6, 7.

Il cloro interessa le ghise per i trattamenti cui possono essere sottoposte con questo gas. I trattamenti con cloro possono essere fatti direttamente con l'elemento gassoso o con composti che lo contengono (ad esempio esacloroetano, C_2Cl_6).

Le energie libere di formazione dei cloruri di alcune impurezze contenute nelle ghise (fig. 441) sono così negative da permettere la loro eliminazione con trattamento clorurante.

In fig. 442 sono riportate le cinetiche di eliminazione di piombo, alluminio, manganese, titanio, stagno attraverso gorgogliamento di cloro nella ghisa liquida. Soprattutto l'eliminazione di manganese, da ghise di prima fusione che lo contengono in quantitativi troppo elevati per essere destinate alla produzione di ghisa sferoidale ferritica, può presentare un notevole interesse.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. E. BATES, J. F. WALLACE - Trace elements in gray iron - AFS Trans. 1966, pp. 513-524.

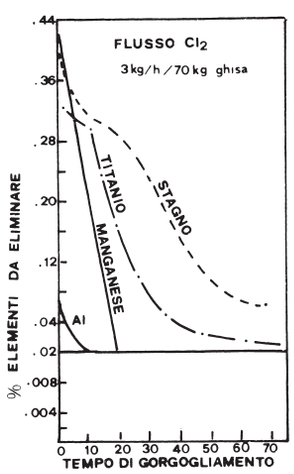


Fig. 442 - Cinetiche di eliminazione con cloro di alcuni elementi indesiderati nelle ghise [1].

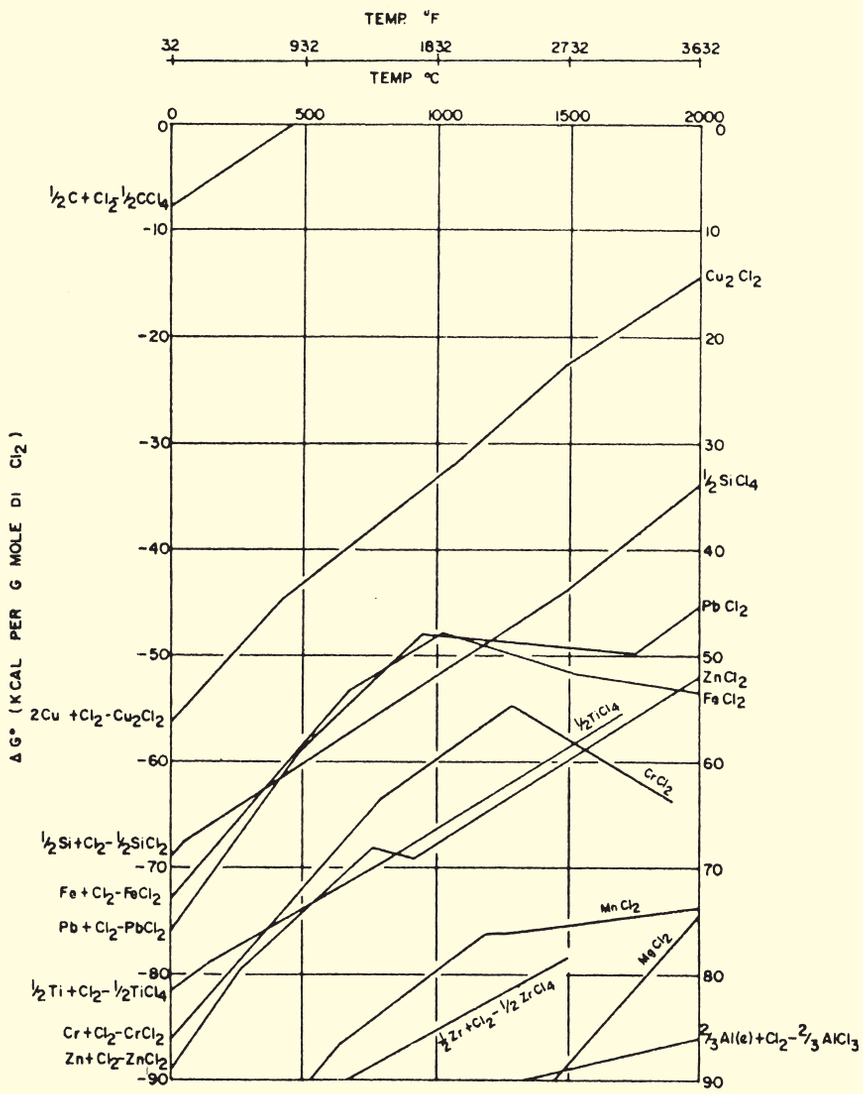


Fig. 441 - Energie libere standard di formazione dei cloruri di alcuni elementi presenti nelle ghise [1].

COBALTO

Simbolo chimico: Co; N° atomico: 27; Peso atomico: 58,933; Densità: 8,9 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.495 °C; Temperatura di ebollizione: 2.900 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 98 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 3,64 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,16 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,16 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,099 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,25 Å; Stato di ossidazione: 2, 3.

Il cobalto può essere presente sino allo 0,02% nella ghisa in pani. La sua posizione nel sistema periodico, come omologo del ferro, lo rende molto simile nel suo comportamento al componente base delle ghise. Grazie a questa sua caratteristica, il cobalto ha trovato impiego come nucleante delle dendriti di austenite primaria. Rivestendo le pareti della forma con una vernice a base di cobalto ossido o metallico, è possibile provocare la nucleazione copiosa delle dendriti di austenite primaria in ghise ipoeutettiche. Ciò torna utile soprattutto nel caso di ghise a basso carbonio equivalente (malleabili), per le quali è facile la solidificazione esogena colonnare delle dendriti di austenite, con conseguenti cricche a caldo (hot checking).

Il cobalto riduce anche leggermente la profondità di tempra delle ghise grigie (4,5% per ogni 0,1% di cobalto) ed il tempo di grafitizzazione delle ghise malleabili.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. D. BRYANT, A. MOORE - Mould coatings of zinc/ground coke or cobalt to prevent hot cecking in malleable iron castings - British Foundryman, 1971, pp. 215-229.

[2] D. E. KRAUSH - Chill test and metallurgy of gray iron - AFS Trans., 1951, pp. 79-91.

[3] J. W. BOYES - A. G. FULLER - Chill and mottle formation in cast iron - BCIRA J. 1964, pp. 424-472.

CROMO

Simbolo chimico: Cr; N° atomico: 24; Peso atomico: 51,996; Densità: 7,19 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.875 °C; Temperatura di ebollizione: 2.665 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Elettronegatività: 1,6; Calore di vaporizzazione: 72,97 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 3,3 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,078 microohms^{-1}; Conducibilità termica: 0,16 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,11 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,27 Å; Stato di ossidazione: 6, 3, 2.

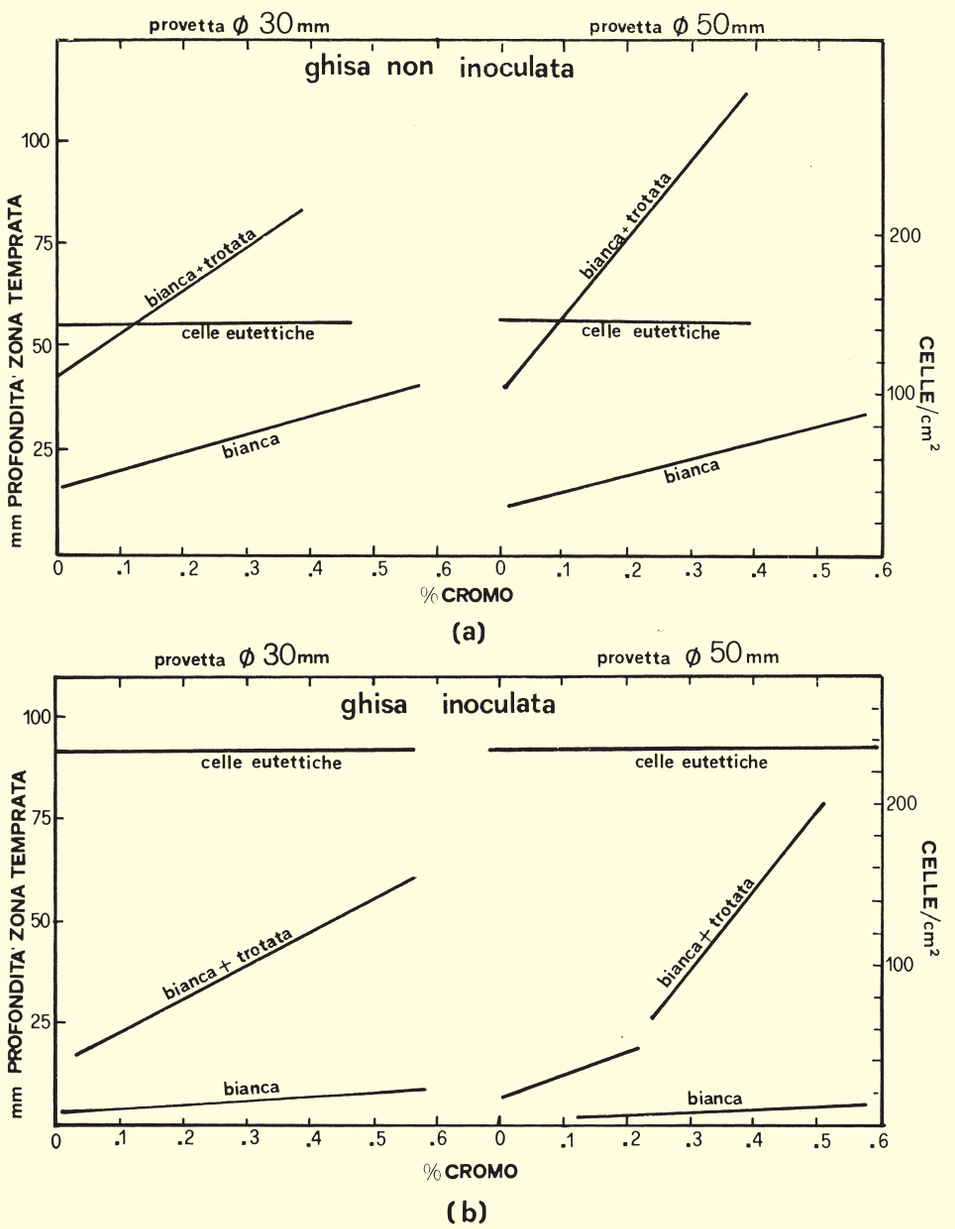


Fig. 443 - Provette cilindriche temprate ad un'estremità contro un piatto di rame raffreddato ad acqua. Effetto del cromo sulla profondità di tempra primaria e sul numero di celle eutettiche in ghise inoculate (b) e non (a) [1].

Anche nel caso del cromo faremo riferimento allo impiego di questo elemento come legante a basse concentrazioni (sino a 2 ÷ 2,5%), rimandando al successivo Volume per quella classe di ghise che, con tenori di cromo sino al 33%, prendono appunto il nome di *ghise al cromo*. Come punto di confine tra le ghise comuni contenenti cromo e le ghise speciali al cromo si può prendere il passaggio dalla presenza di cementite (durezza 900 Vickers) a quella di carburo di cromo Cr_7C_3 (durezza 1.400 Vickers).

Da un punto di vista generale il cromo aumenta la resistenza a trazione (sino a 0,8% Cr, di norma 0,2 ÷ 0,4%) agendo da perlitizzante, la durezza (1,5% Cr) come stabilizzatore dei carburi liberi, la resistenza allo scorrimento a caldo (1% Cr), la resistenza al rigonfiamento ed alla scagliatura (2% Cr) durante il ciclaggio termico, la resistenza alla corrosione in ambiente acido (2% Cr).

Ghise grigie

Il cromo è un potente stabilizzatore dei carburi (vedere fig. 116, Capitolo I), e, come tale, va tenuto sotto controllo per ovviare all'ottenimento di ghisa bianca nelle cartelle più sottili; quindi può essere usato entro certi limiti come stabilizzatore della perlite. Contenuti di cromo dell'ordine di 0,1 ÷ 0,3% possono garantire la perlitizzazione di una ghisa grigia a lamelle di tipo A, mentre per una ghisa con grafite di tipo D il contenuto di cromo deve essere aumentato sino a 0,4 ÷ 0,6%. Come mostrato in fig. 443a, quando è presente il cromo occorre sempre tenere sotto controllo l'andamento della profondità di tempra nella provetta a cuneo. Naturalmente l'inoculazione permette di avere margini operativi abbastanza ampi (fig. 443b).

Ghise sferoidali

Il cromo è un forte stabilizzatore dei carburi anche nei confronti delle ghise sferoidali e per tale ragione, avendo anche da controllare l'effetto carburigeno del magnesio, si cerca di mantenerlo a valori alquanto bassi (0,07%).

BIBLIOGRAFIA

[1] J. W. BOYES, Influence of chromium content on chill and mottle formation. BCIRA J. 1961, pp. 499-505.

[2] G. N. J. GILBERT, Effects of tin and chromium added separately and in combination on the chilling properties of gray irons. BCIRA J. 1964, pp. 774-786.

[3] R. S. JACKSON - Metallurgical and production aspects of high chromium cast iron for abrasion resisting applications - British Foundryman, 1974, pp. 34-41.

[4] W. OLDFIELD - Chilling mechanism of Chromium in cast iron - BCIRA J., 1961, pp. 506-518.

FLUORO

Simbolo chimico: F; N° atomico: 9; Peso atomico: 18,9984; Densità: 1,11 g/cm³ (liquido alla temperatura di ebollizione); Temperatura di fusione: —219,6 °C; Temperatura di ebollizione: —188,2 °C; Elettronegatività: 4; Calore di vaporizzazione: 0,755 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,061 kcal/g-atomo; Calore specifico: 0,18 cal/g/°C; Stato di ossidazione: —1.

Il fluoro può dare fluoruri stabili con alcuni elementi dannosi presenti nelle ghise, a temperature di interesse per il trattamento del metallo liquido (1.500 °C). Come sorgente di fluoro possono essere presi dei cascami di teflon (fluoruro di carbonio), posti nel fondo della siviera in cui si cola la ghisa.

Qui di seguito sono elencati in funzione della loro stabilità (energia libera standard di formazione più negativa) alcuni fluoruri di elementi presenti nella ghisa:

Fluoruro	Energia libera standard di formazione a 1.500 °C
AlF_3	— 329.000 cal
SiF_4	— 315.000 cal
CrF_2	— 136.000 cal
FeF_2	— 118.000 cal
PbF_2	— 112.000 cal
CuF_2	— 39.000 cal

Come si vede, un grosso ostacolo all'impiego del fluoro è costituito dall'elevata stabilità del tetrafluoruro di silicio, la cui formazione procede oltretutto con reattività esplosiva. Solo l'alluminio potrebbe essere eliminato con il fluoro, ma con perdita contemporanea di parte del silicio (data la sua elevata concentrazione). Il piombo, per esempio, non è assolutamente eliminabile perché il suo fluoruro si forma addirittura dopo di quello del ferro.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. E. BATES - Trace elements in gray iron - Trans. AFS 1966, pp. 513-524.

FOSFORO

Simbolo chimico: P; N° atomico: 15; Peso atomico: 30,9738; Densità: 1,82; Temperatura di fusione: 44,1 °C; Temperatura di ebollizione: 280 °C; Struttura cristallina: cubica; Calore di vaporizzazione: 2,97 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,15 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 10^{-17} microohms^{-1}; Calore specifico: 0,177 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,28 Å; Stato di ossidazione: ± 3, 5, 4.

Il contenuto in fosforo dei getti dipende dalle materie prime impiegate nell'altoforno per produrre la ghisa in pani. Poiché vi è scarsità di minerali a basso contenuto di fosforo, le ghise madri povere in questo elemento sono più costose. Soprattutto nella produzione di ghise grigie comuni, il fosforo non costituisce dei grossi problemi, essendo maggiori i benefici che non gli effetti deleteri che esso comporta.

Nel Capitolo I è stato ampiamente discusso degli eutettici bassofondenti cui dà luogo il fosforo insieme a ferro e carbonio. Il più importante di essi, la steadite (γ-Fe + Fe_3C + Fe_3P), solidifica a 950 °C.

Ghise grigie

Il fosforo aumenta il grado di nucleazione endogena dell'eutettico stabile e quindi diminuisce la profondità di tempra primaria (per ogni 0,1% P la zona temprata diminuisce del 7%).

Sino allo 0,8% il fosforo aumenta leggermente la durezza e la resistenza a trazione della ghisa grigia, poi la quantità eccessiva di steadite segregata al bordo esterno delle celle eutettiche ne diminuisce la coesione e provoca la caduta delle proprietà meccaniche.

Già a partire dallo 0,08% P, grazie alla segregazione diretta, è possibile notare la presenza di steadite (2,5% P). Con lo 0,2% P l'eutettico fosforoso occupa il 2% della superficie di una qualsiasi sezione del getto; porzione che sale all'8% quando si ha 0,078% P.

La presenza di notevoli quantità di liquido a solidificazione ritardata provoca difetti di risucchio interno e di scarsa tenuta alle prove idrauliche. Questi fenomeni cominciano ad essere sensibili oltre lo 0,25% P (fig. 444). Per concentrazioni più basse il fosforo provoca un rigonfiamento durante la solidificazione ed una conseguente penetrazione di ghisa nelle forme.

Il fosforo conferisce alle ghise grigie elevate proprietà di resistenza all'usura. L'eutettico fosforoso è, infatti, molto più duro della matrice; inoltre, per il suo basso punto di fusione, può fondere in severe condizioni di attrito e creare un film superficiale continuo e molto resistente. Come mostrato in fig. 445 (perdita in peso per usura in funzione del tenore di fosforo) i migliori risultati si ottengono per tenori di fosforo dell'ordine di 0,7 ÷ 0,9%. Andare oltre non comporta alcun vantaggio ai fini della resistenza all'usura e molti sono gli svantaggi dal punto di vista dell'infragilimento.

Il fosforo garantisce alle ghise elevate doti di colabilità e di riproduzione dei dettagli, grazie all'incremento di fluidità ed alla diminuzione di tensione superficiale che esso comporta.

La più importante controindicazione per il fosforo, come per tutti gli elementi che segregano al bordo delle celle eutettiche, è per il caso in cui si vogliano produrre getti ad elevata resistenza all'urto. Il fosforo, infatti, ha una funzione estremamente dannosa nei confronti della resilienza e della temperatura di inversione.

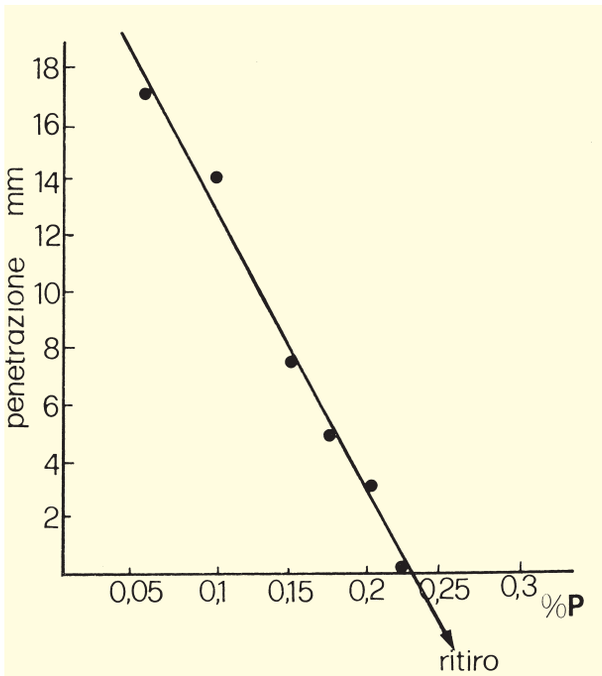


Fig. 444 - Profondità di penetrazione nella terra (inghisamento) in funzione del tenore di fosforo presente nella ghisa.

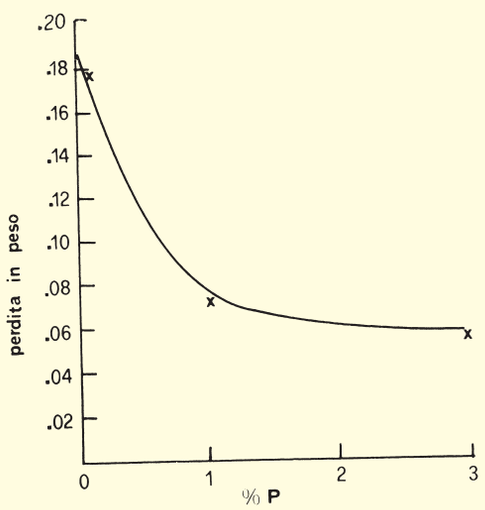
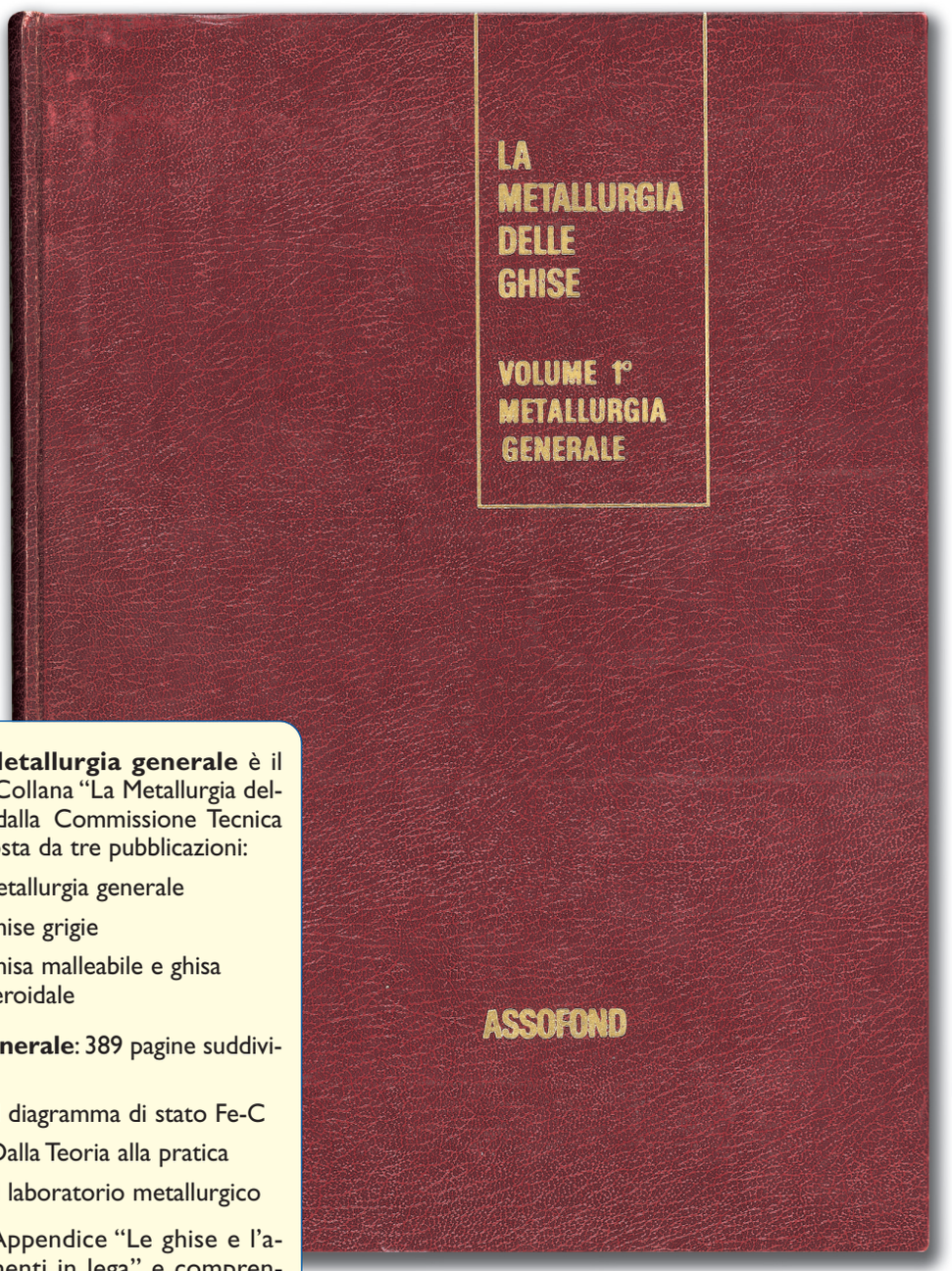


Fig. 445 - Perdita in peso, per usura ad attrito volvente, in funzione del contenuto di fosforo [3].

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Trentesima 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.

Ghise sferoidali

Il fosforo è un agente fragilizzante nelle ghise sferoidali, per cui si cerca di non superare lo 0,2% P. Si può superare questa concentrazione se si vuole guadagnare in colabilità (optimum per 0,6% P) a spese della resilienza.

Ghise malleabili

Circa lo 0,20% di fosforo è utile ai fini del consolidamento della matrice, ed essendo esso un grafitizzante leggero agevola sino allo 0,35% la ricottura di malleabilizzazione.

BIBLIOGRAFIA

[1] N. J. GILBERT - The effect of phosphorus on the mechanical properties in gray iron - BCIRA J. 1959, pp. 692-724.

[2] H. G. LEVELINK - Penetration and shrinkage by interaction of solidifying cast iron and the casting mold - AFS Cast Metals Res. J., Parte I giugno 1973, pp. 56-63, Parte II settembre 1973 pp. 105-111.

[3] T. S. EYRE - Wear characteristics of gray iron - Foundry Trade J. 1970, pp. 931-936.

[4] B. N. YAKOVLEV - Influence of phosphorus on structure and wear resistance of cast iron - Russian Castings Prod. 1970, p. 451.

GERMANIO

Simbolo chimico: Ge; N° atomico: 32; Peso atomico: 72,59; Densità: 5,32 g/cm³; Temperatura di fusione: 937,4 °C; Temperatura di ebollizione: 2.830 °C; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 68 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 7,6 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,022 microohms^{-1}; Conducibilità termica: 0,14 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,073 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,37 Å; Stato di ossidazione: 4.

Il germanio è stato sperimentato come additivo per ghise sferoidali. È stato trovato che, in quantità comprese tra 0,01 e 0,04%, e per aggiunte fatte contemporaneamente od immediatamente dopo quella dello sferoidizzante, esso è in grado di aumentare il conteggio di noduli per unità di aerea e quindi diminuirne le dimensioni. Ciò si è tradotto essenzialmente in un aumento della resilienza di circa il 20%.

L'addizione di germanio comporterebbe, tenuto conto del riciclo con il boccame, un aumento del costo dei getti di ghisa sferoidale aggirantesi intorno al 4 ÷ 5%. Tale incremento potrebbe essere giustificato nei casi in cui si richiedano particolare resistenze all'urto.

BIBLIOGRAFIA

[1] V. BULKAEN, L. PAGANINI, F. BOCCACCI - Studio sull'influenza dell'aggiunta di germanio sulla morfologia dei noduli grafitici e sulla resilienza di ghise nodulari - Fonderia Italiana, 1974 pp. 290-295.

[2] W. H. MOORE, H. H. KESSLER - U. S. Patent 3.589.576, 10 agosto 1971.

IDROGENO

Simbolo chimico: H; N° atomico: 1; Peso atomico: 1,00797; Densità: 0,071 g/cm³ (liquido al punto di ebollizione); Temperatura di fusione: —259,2 °C; Temperatura di ebollizione: —252,7 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 2,1; Calore di vaporizzazione: 0,108 kcal/g-atomo; Calore specifico: 3,45 cal/g/°C; Conducibilità termica: 0,00004 cal/cm³/°C/sec; Stato di ossidazione: 1.

Le figg. 178 e 179 (Capitolo I) mostrano rispettivamente l'andamento della solubilità dell'idrogeno nel ferro e l'azione svolta su di essa dagli elementi presenti in lega.

Nelle ghise, di norma, si trovano disciolte 1 ÷ 2 p.p.m. di idrogeno (0,0001 ÷ 0,0002%), che possono giungere sino a 3 ÷ 5 p.p.m. in condizioni particolari. Queste basse percentuali in peso non devono ingannare circa l'entità dei fenomeni ad esse collegati, giacché possono corrispondere sino all'evoluzione di 5 cm³ di idrogeno per ogni 100 g di ghisa.

L'idrogeno è l'elemento dotato della maggiore mobilità all'interno del ferro, di gran lunga superiore anche a quella di altri elementi gassosi, come mostra il seguente elenco:

Elemento	Coefficiente di diffusività (D x 10^{-5} cm²/24 ore)
H	149.000
N	3.400
O	6,5

L'idrogeno è già presente nelle ghise in pani che costituiscono la carica e può essere aumentato dalla presenza di rottame ossidato ed umido, di materiali refrattari di rivestimento non perfettamente essiccati, dalla aggiunta di ferroleghe che normalmente ne contengono disciolte discrete quantità. Il tempo di attesa in forno od in siviera facilita l'eliminazione di parte dell'idrogeno di provenienza esogena (fig. 446).

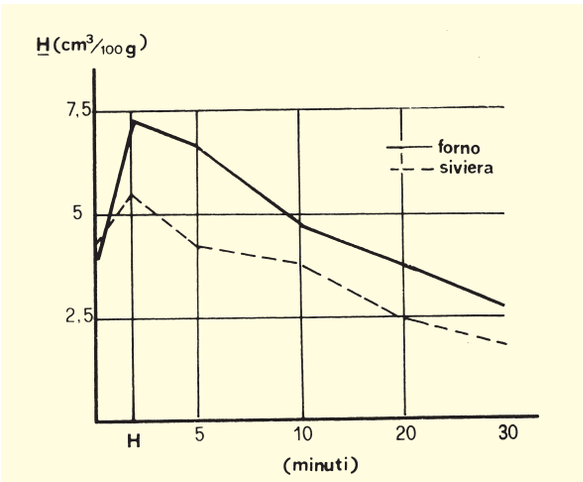


Fig. 446 - Evoluzione del tenore di idrogeno in un forno ad induzione ed in una siviera [1].

Un esempio dell'andamento del contenuto di idrogeno, dalla produzione di ghisa d'altoforno sino al prodotto di rifusione in fonderia, è riportato qui di seguito:

— altoforno, inizio colata	13 p.p.m. H
— altoforno, fine colata	10 p.p.m. H
— siviera, prima del panottamento	10 p.p.m. H
— pani colati di recente	6 p.p.m. H
— pani dopo 3 mesi di stoccaggio	20 p.p.m. H
— ghisa dopo rifusione in fonderia	4 p.p.m. H

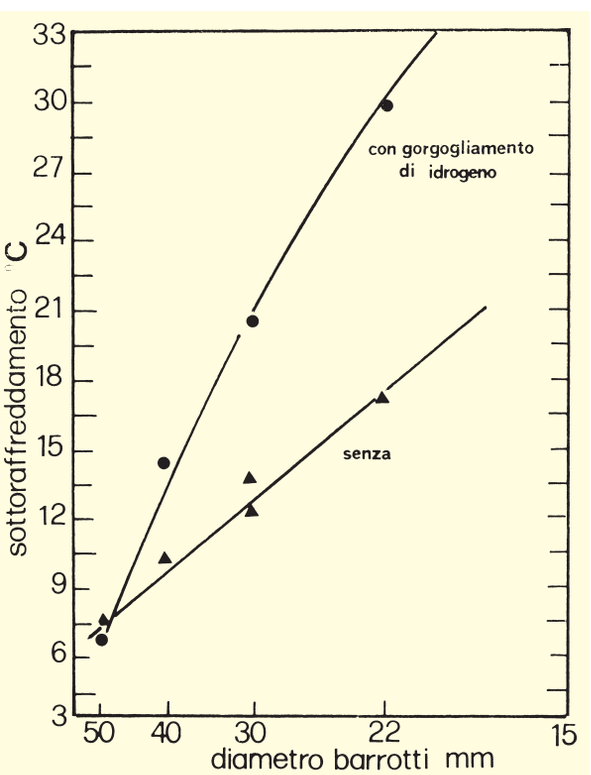


Fig. 447 - Potere sottoraffreddante eutettico dell'idrogeno, in funzione della velocità di solidificazione (diametro barrotto).

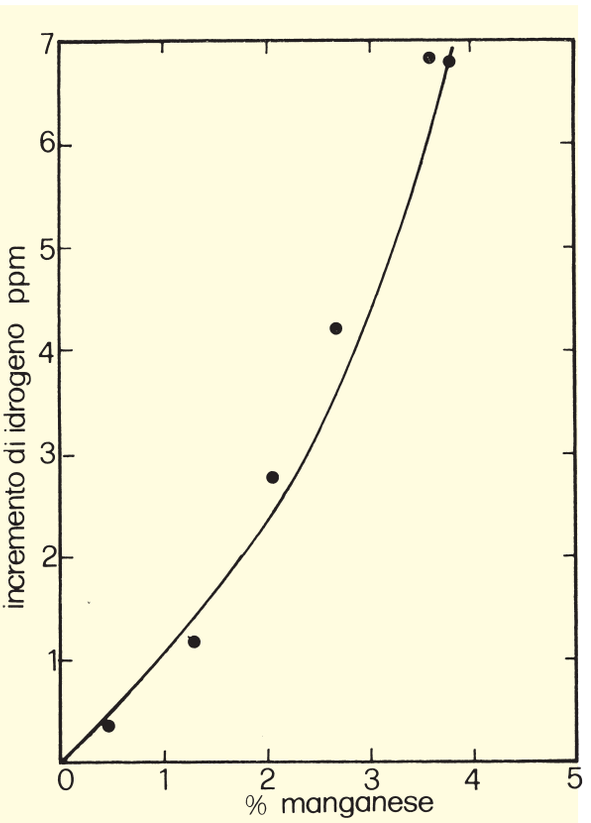


Fig. 448 - Incremento dell'idrogeno proveniente nella ghisa dalla forma, in funzione del tenore di manganese [2].

L'idrogeno aumenta il sottoraffreddamento eutettico sino a rendere stabile, in funzione dello spessore del getto, la struttura bianca (fig. 447). Esso rallenta anche la velocità di crescita delle celle eutettiche, per cui comporta un ingrossamento delle lamelle di grafite. In alcuni casi permette di passare dalla grafite di tipo D alla grafite di tipo A. Questo effetto è ancora più marcato se si pensa che, parallelamente, l'idrogeno diminuisce il grado di nucleazione della ghisa e quindi il numero di celle eutettiche.

Un notevole incremento di idrogeno disciolto nella ghisa si ha quando il metallo fuso viene a contatto con l'umidità della forma in cui è colato. Il ferro stesso ed alcuni elementi in esso disciolti sono in grado di scindere il vapor d'acqua dando luogo ad idrogeno nascente, facilmente solubile nella ghisa:

$$Fe + H_2O = FeO + 2H$$
$$Ti + 2H_2O = TiO_2 + 4H$$
$$Mg + H_2O = MgO + 2H$$
$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H$$

In fig. 448 è riportato l'incremento di idrogeno in funzione del contenuto di manganese presente nella ghisa quando questa è colata in una forma a verde contenente il 5% di H_2O. Lo stesso tipo di prova è riportato in fig. 449 in funzione del contenuto di alluminio,

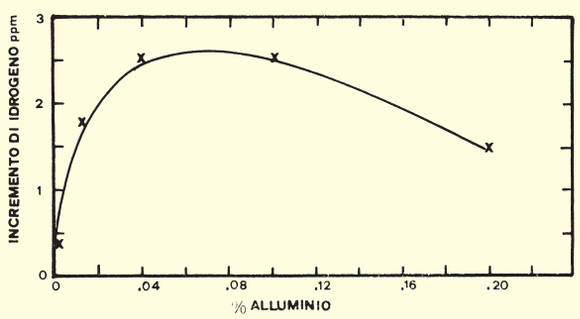


Fig. 449 - Incremento dell'idrogeno proveniente dalla forma in funzione del tenore di alluminio [2].

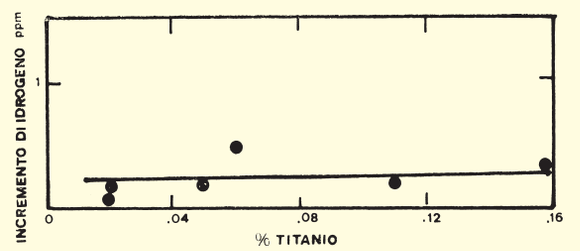


Fig. 450 - Incremento dell'idrogeno proveniente dalla forma in funzione del tenore di titanio [2].

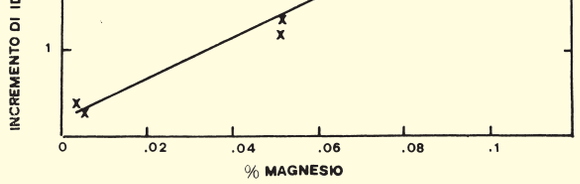


Fig. 451 - Incremento di idrogeno proveniente dalla forma in funzione del tenore di magnesio [2].

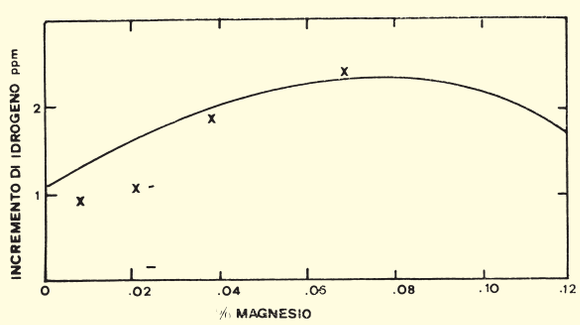


Fig. 452 - Incremento dell'idrogeno proveniente dalla forma in funzione del tenore di magnesio quando è presente dell'alluminio in lega [2].

in fig. 450 in funzione del tenore di titanio ed in fig. 451 in funzione del tenore di magnesio. Come si vede, tutti questi elementi, tranne il titanio, aumentano l'incremento dell'idrogeno disciolto proveniente dalla forma.

L'idrogeno presente nella ghisa può essere eliminato con un trattamento sotto vuoto o pressione ridotta, con il gorgogliamento di un gas inerte che opera il lavaggio del bagno o con l'aggiunta di Bi (0,004%), Te (0,002%), Al (superiore a 0,2%). In fig. 452 è riportato l'andamento del contenuto di idrogeno in funzione del tenore di magnesio quando è aggiunto più dello 0,2% Al.

Diversi ricercatori hanno abbinato il difetto, che va sotto il nome di pinholes, al contenuto di idrogeno ed al suo incremento con il passaggio attraverso la forma umida. Noi riteniamo che, a meno di condizioni operative particolari (rivestimento nuovo ed ancora non completamente essiccato del forno, siviere umide), l'elevata mobilità dovrebbe consentire all'idrogeno di sfuggire al fronte di solidificazione prima che si creino sue sovrassaturazioni tali da nucleare bolle.

In fig. 453 è riportato l'andamento dell'incremento di idrogeno disciolto in funzione della temperatura di colata. Come si vede, si hanno i valori più alti a temperature comprese tra 1.400 e 1.450 °C.

L'idrogeno, infine, è imputato di esaltare l'azione del piombo nei confronti della degenerazione della grafite nella forma di Widmanstätten. Concentrazioni di piombo dello 0,001%, che non sarebbero in grado di dare grafite di Widmanstätten in presenza di tenori normali di idrogeno, diventano pericolose se il contenuto di questo elemento è superiore alla norma.

Il contenuto in idrogeno di ghise fuse al forno ad induzione è inferiore, grazie all'agitazione elettromagnetica, a quello di ghise provenienti dal cubilotto.

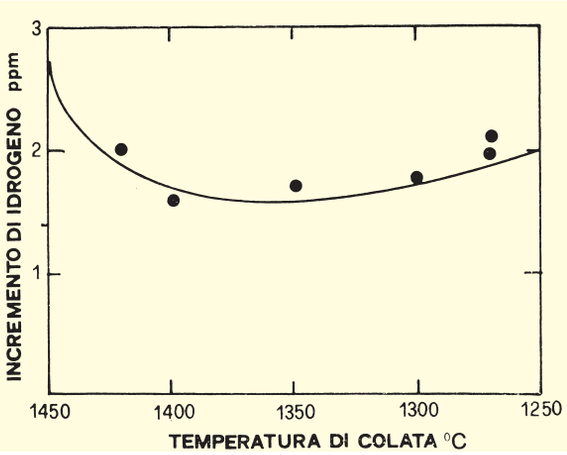


Fig. 453 - Incremento dell'idrogeno proveniente nella ghisa dalla forma in funzione della temperatura di colata [2].

BIBLIOGRAFIA

[1] N. VOLIANIK - Hidrogène dans les fontes - Fonderie, 1969, pp. 293-318.

[2] J. V. DAWSON, L. W. L. SMITH - Gases in cast iron with special reference to pickup of hydrogen in sand moulds - AFS Trans. 1958, pp. 17-30.

[3] I. C. H. HUGHES - The role of gases in the structure of cast iron - Modern Casting, 1969, pp. 121-133.

[4] K. I. VASHCHENKO, O. F. CHERNEGA, V. K. YARMOLENKO - Gases in high duty cast iron - Russian Castings Prod. 1971, pp. 477-479.

[5] J. V. DAWSON - Influence of Se, Te and hydrogen on solidification of pure Fe-C-Si alloys - Cast Metals Res. J. AFS - settembre 1969, pp. 138-144.

[6] I. C. H. HUGHES, G. HARRISON - The combined effect of lead and hydrogen in producing Widmanstätten graphite in gray cast iron - BCIRA J. 1964, pp. 340-360.

[7] J. V. DAWSON, J. A. KILSHAW, A. O. MORGAN - Nature et origine des defauts dus aux gaz dans les pièces en fonte - Fonderie 1970, Parte I pp. 77-81; Parte II, pp. 122-126.

[8] C. A. ZAPFFE, C. E. SIMS - Hydrogen and nitrogen as causes of gassiness in ferrous castings - AFS Trans., 1944, pp. 517-562.

[9] J. V. DAWSON - Effects of selenium and tellurium on the structure of cast irons and their dependence on Hydrogen content - Modern Casting, 1969, pp. 113-120.

[10] S. FUKUDA - Solubility of Hydrogen in liquid iron alloys - Rept. Casting Res. Lab. Waseda U., n. 21, 1970, pp. 35-46.

INDIO

Simbolo chimico: In; N° atomico: 49; Peso atomico: 114,82; Densità: 7,31 g/cm³; Temperatura di fusione: 156,2 °C; Temperatura di ebollizione: 2.000 °C; Struttura cristallina: tetragonale; Elettronegatività: 1,7; Calore di vaporizzazione: 53,7 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,78 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,057 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,057 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,057 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,66 Å; Stato di ossidazione: 3.

L'indio è stato sperimentato come additivo per ottenere una frattura sicuramente bianca in getti destinati alla malleabilizzazione. Con l'indio molto puro, quale è quello oggi disponibile sul mercato (punto di ebollizione 2.000 °C), non si è ottenuto un sensibile effetto sbiancante. Con l'indio impuro (punto di ebollizione 1.450 °C), quale era quello che si produceva negli anni '40, si è ottenuto per piccole aggiunte (0,007%) l'effetto carburigeno desiderato. È a questo punto difficile stabilire se l'azione carburigena dell'indio sia ad esso dovuta o, più probabilmente, sia causata dalle impurezze ad esso abbinate.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. R. LOPER - R. W. HEINE, Heavy withe iron sections. British Foundryman, 1961, pp. 469-483.

LITIO

Simbolo chimico: Li; N° atomico: 3; Peso atomico: 6,939; Densità: 0,53 g/cm³; Temperatura di fusione: 108,5 °C; Temperatura di ebollizione: 1.330 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Elettronegatività: 1; Calore di vaporizzazione: 32,48 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,72 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,108 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,17 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,79 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,55 Å; Stato di ossidazione: 1.

Il litio è stato sperimentato per verificare la possibilità che esso presentasse caratteristiche ancora più interessanti degli altri metalli alcalino-terrosi (Ca, Ba, Mg). Purtroppo, non ha mostrato sensibili vantaggi, né impiegato in una lega inoculante a base di ferro-silicio (Li = 9,7%, Si = 59,7%), né come metallo puro addizionato prima dell'inoculazione con ferro-silicio tradizionale. Ha dimostrato di elevare la temperatura di solidificazione dell'austenite primaria, ma di abbassare quella dell'eutettico stabile con conseguente formazione di grafite di sottoraffreddamento. Probabilmente il carburo di litio Li_2C_2 (monoclino) non riesce ad esplicare funzioni inoculanti quali quelli di calcio ed alluminio.

Nelle ghise sferoidali il litio, come calcio ed alluminio, tende a stabilizzare la grafite vermiculare a spese di quella sferoidale.

L'unico impiego utile del litio è risultato nei confronti dell'aumento dei centri di grafitizzazione nella ricottura delle ghise malleabili. Il litio aggiunto in ragione dello 0,2%, ad una temperatura superiore a quella di ebollizione (1.330 °C), ha permesso di ottenere una ghisa malleabile dotata di flocculi di grafite più numerosi e più piccoli, con tempi di ricottura inferiori. È probabile che il litio svolga la sua azione attraverso l'eliminazione dell'ossigeno disciolto nel bagno, dando luogo alla formazione dell'ossido Li_2O.

BIBLIOGRAFIA

[1] P. APPENDINO - Il litio nelle ghise - Fonderia Italiana, 1970, pp. 187-195.

[2] B. LUX - Nucleation of eutectic graphite in inoculated gray irons by saltlike carbides - AFS Trans. 1964, pp. 222-232.

MAGNESIO

Simbolo chimico: Mg; N° atomico: 12; Peso atomico: 24,312; Densità: 1,74 g/cm³; Temperatura di fusione: 650 °C; Temperatura di ebollizione: 1.107 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,2; Calore di vaporizzazione: 32,517 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,14 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,38 microohms⁻¹; Calore specifico: 0,25 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,60 Å; Stato di ossidazione: —2.

Dal 7 maggio 1948 magnesio vuol dire ghisa sferoidale. Per questa ragione rimandiamo ai successivi Volumi per tutti i problemi che collegano questo elemento alla produzione di ghise sferoidali. In questa sede accenneremo solo ad alcune azioni del magnesio nelle ghise, marginali rispetto a quella sferoidizzante. Una di esse, l'azione carburigena, fu proprio quella che, indirettamente, permise la scoperta della ghisa sferoidale.

Nel 1942 si temeva una scarsità di cromo e quindi una difficoltà nella produzione di ghise tipo Ni-Hard (1% Cr - 4% Ni). I tecnici della INCO, leader mondiale nella produzione di nichel, si preoccuparono di trovare un sostituto del cromo che garantisse la stessa azione sbiancante e, possibilmente, permettesse l'ottenimento di carburi non interconnessi.

Il magnesio risolse il primo dei 2 problemi, così bene che si decise di sperimentare sue aggiunte anche ad altri tipi di ghisa. Nell'aprile 1943 esso fu aggiunto ad una ghisa ipereutettica che fu anche postinoculata con Fe-Si. Dai 14 kg/mm² della ghisa base ci si accorse che si era passati, grazie all'aggiunta di magnesio, a 78 kg/mm². La grafite aveva assunto la forma sferoidale. Il tempo intercorso tra l'aprile 1943 ed il maggio 1948 può dare un'idea di quali siano i tempi richiesti dalla ricerca, anche nei casi più fortunati.

Uno dei problemi fondamentali che il magnesio comporta, quando è aggiunto alla ghisa liquida, è la sua vaporizzazione violenta. In fig. 454 è riportata la tensione di vapore del magnesio. Come si vede, esso bolle a 1.107 °C (p = 1 atm) e a 1.500 °C la sua tensione di vapore è pari a 10 atmosfere. Ciò provoca la fuoriuscita violenta della ghisa dalla siviera nella quale si opera il trattamento con magnesio puro. Per questa ragione un simile trattamento è di solito effettuato in autoclave.

Per abbassare la tensione di vapore del magnesio, si è scelta la strada di legarlo con altri elementi. Si ottiene così una riduzione della tensione di vapore, tanto maggiore quanto più basso è il contenuto di magnesio e quanto più forti sono i legami con gli altri elementi presenti in lega.

Il ferro sarebbe il componente ideale per una lega al magnesio destinata alla fonderia di ghisa, ma esso è in grado di ospitare in soluzione solo tracce di magnesio. Esclusi gli elementi dannosi e quelli troppo cari, restano silicio e nichel come candidati a produrre leghe inoculanti a base di magnesio.

Nella tab. XXIX sono riportate densità e temperatura di fusione delle leghe di uso più comune.

Tabella XXIX - Densità e temperatura delle leghe di uso più comune.

Lega	densità (g/cm³)	intervallo di fusione (°C)
85% Ni - 15% Mg - 1% Ce	6,05	1.050 ÷ 1.120
70% Ni - 15% Mg - 15% Fe - 1% Ce	6,0	1.050 ÷ 1.070
45% Si - 9% Mg - 45% Fe - 1% Ce	4,1	1.100 ÷ 1.190
60% Si - 30% Mg - 4% Ca	2,3	850 ÷ 990

Sia il nichel che il silicio formano con il magnesio dei composti intermetallici eccezionalmente stabili. Le leghe a base di nichel permettono una reazione del magnesio più durevole, le leghe a base di silicio hanno una reazione esotermica con la ghisa liquida e quindi il magnesio è liberato più rapidamente. Per densità al di sotto di 6 g/cm³ è necessario immergere con una campana la lega nel bagno liquido.

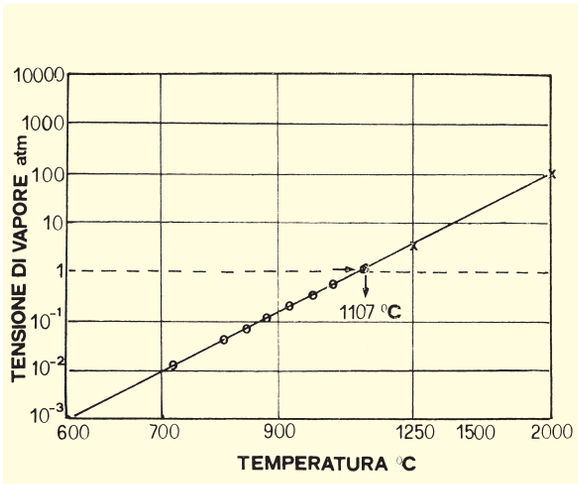


Fig. 454 - Tensione di vapore del magnesio puro in funzione della temperatura.

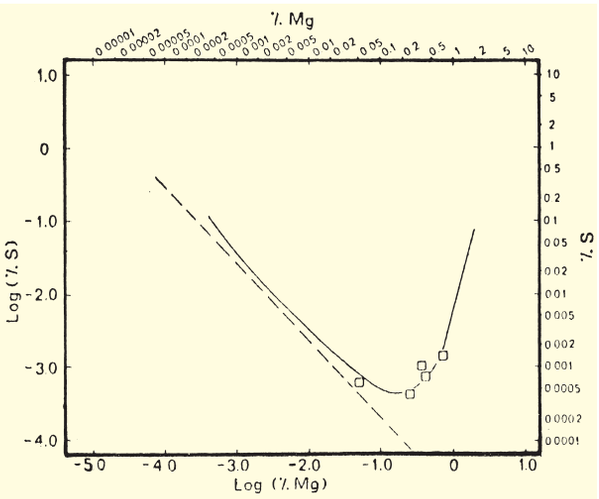


Fig. 455 - Determinazione dello zolfo residuo in ghise sature in carbonio a 1.400 °C e trattate con magnesio [2].

La scelta della lega deve essere fatta in base alle caratteristiche dei getti. Le leghe a base di silicio sono più economiche e sono particolarmente indicate per le ghise sferoidali ferritiche. L'aggiunta di nichel, quando è prevista dall'analisi, è più economica se fatta attraverso lo sferoidizzante che non separatamente.

Il magnesio, come il silicio, il fosforo, l'alluminio aumenta l'attività del carbonio e dovrebbe quindi agevolare la formazione della grafite all'atto della solidificazione. Eppure esso mostra contemporaneamente un comportamento estremamente anomalo nei confronti della tempra primaria. Per bassi livelli di magnesio residuo (0,02%), tali da non aver ancora realizzato la sferoidizzazione, si ha un notevole incremento della tempra bianca, cosa che si ripete per contenuti superiori a 0,1% Mg.

Grazie alla sua elevata affinità per lo zolfo, il magnesio può essere usato come energico desolforante della ghisa. In fig. 455 è riportato il potere desolforante del magnesio in una ghisa satura in carbonio a 1.260 °C. In fig. 456 è riportato il costo comparativo della desolforazione in rapporto alla lega di magnesio impiegata.

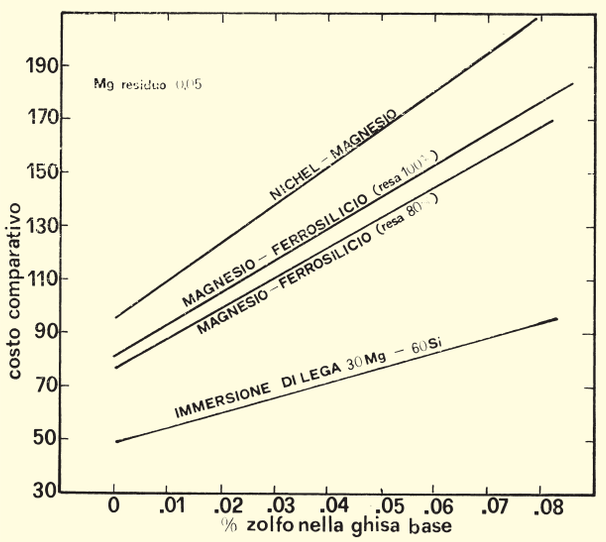


Fig. 456 - Costo comparativo dei trattamenti di desolforazione delle ghise con leghe a base di magnesio [3].

BIBLIOGRAFIA

[1] W. SCHUMACHER - Magnesium master alloys and their introduction into cast iron melts for the production of spheroidal cast iron - Techn. Mitt. 1965, 58, pp. 379-386; Traduzione BISI n. 8414.

[2] C. SPEER, N.A.P. PARLEE - Dissolution and desulphurization reactions of magnesium vapor in liquid iron alloys - AFS Cast Metal Res. J. Settembre 1972, pp. 122-128.

[3] R. B. COATES, H. J. LEISHON - Desulphurization of cast iron - BCIRA J., 1964, pp. 507-518.

[4] A. A. ZUKOV, G. F. FOKIN - Influence du magnesium sur la trempe de la fonte - Traduzione CTIF n. 4076.

[5] R. BARTON - Magnesium content required to produce nodular graphite structures using base iron desulphurized by various tecniques - BCIRA J. 1963, pp. 741-766.

MANGANESE

Simbolo chimico: Mn; N° atomico: 25; Peso atomico: 54,938; Densità: 7,43 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.245 °C; Temperatura di ebollizione: 2.150 °C; Struttura cristallina: cubica; Elettronegatività: 1,5; Calore di vaporizzazione: 53,7 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 3,50 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,054 micro-ohms^{-1}; Calore specifico: 0,115 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,26 Å; Stato di ossidazione: 7, 6, 4, 2, 3.

Il manganese, insieme a carbonio, silicio, fosforo e zolfo, è uno dei componenti principali delle ghise. Le azioni svolte dal manganese nelle ghise sono essenzialmente le seguenti: desolforazione, disossidazione, stabilizzazione della cementite eutettica e della perlite, stabilizzazione dell'austenite, aumento della resistenza a trazione e della durezza, miglioramento della temprabilità, rallentamento della decomposizione della perlite per innalzamento della temperatura, diminuzione della saldabilità, aumento della resistenza allo scorrimento a caldo, aumento della resistenza all'usura.

Tratteremo di queste caratteristiche dapprima da un punto di vista generale e poi dal punto di vista particolare delle ghise grigie, delle sferoidali e delle malleabili.

Desolforazione

Lo zolfo forma con il manganese un solfuro più stabile di quello di ferro. Questo solfuro, grazie alla sua bassa densità, può risalire all'interno del bagno ed essere in gran parte scorificato.

In fig. 457 sono riportate le isoterme di reazione di zolfo e manganese per dare solfuro. In corrispondenza di concentrazioni inferiori a quella dell'isoterma non si ha precipitazione di solfuro, per concentrazioni superiori la reazione procede sino a giungere ai valori stabiliti dall'isoterma. Da queste curve si vede come lo 0,5% Mn, a 1.150 °C, lascia ancora libero circa lo 0,04% S. È indicata anche, linea tratteggiata, la temperatura di inizio cristallizzazione del solfuro di manganese. Occorre ricordare che questa trasformazione, soprattutto al raffreddamento, può subire dei notevoli sottoraffreddamenti, soprattutto in mancanza di composti nucleanti (ossidi e carbonitruri).

La quantità di manganese, necessaria dal punto di vista stechiometrico a reagire con lo zolfo, è data dalla relazione:

$$\% \text{ Mn} = 1{,}7 \cdot \% \text{ S} \qquad [22]$$

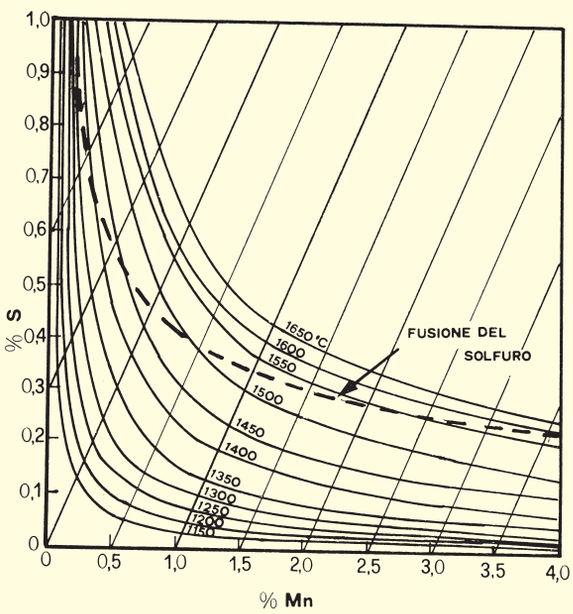


Fig. 457 - Isoterme di formazione del solfuro di manganese nelle ghise. La linea tratteggiata indica la fusione del solfuro [1].

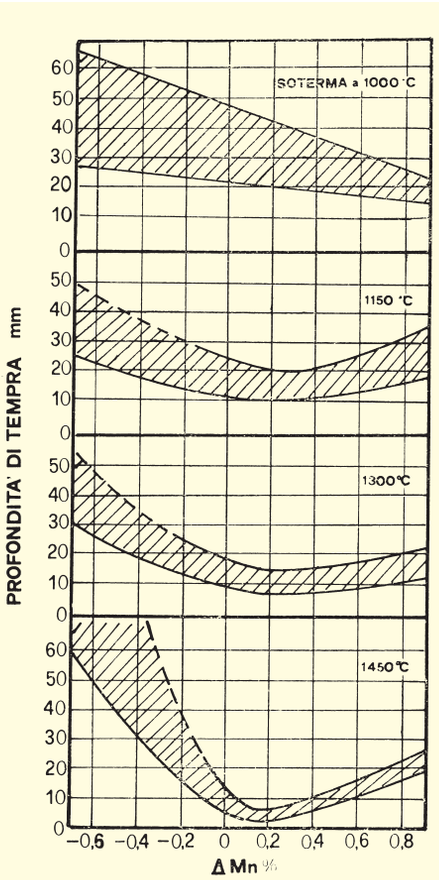


Fig. 458 - Profondità di tempra in funzione dell'eccesso di manganese (Δ Mn % - % Mn - 1,7% S) [1].

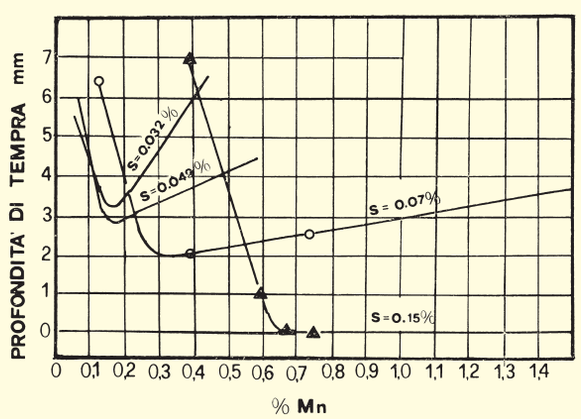


Fig. 459 - Influenza del tenore di manganese e zolfo sulla tendenza alla tempra primaria di una ghisa grigia ipoeutettica (3% C, 2% Si, 0,3% P) [1].

Poiché nella pratica è necessario un eccesso di manganese rispetto al valore teorico stabilito dalla [22] e poiché sia manganese che zolfo liberi aumentano la profondità di tempra, è possibile determinare sperimentalmente il valore esatto di eccesso di manganese necessario a bloccare lo zolfo presente, sino al valore stabilito dall'equilibrio chimico alla temperatura considerata. In fig. 458 è riportato l'andamento, a diverse temperature, della profondità di tempra in funzione dell'eccesso di manganese (Δ % Mn) rispetto al valore stabilito dalla [22]. Come si vede, l'eccesso che consente il completamento della reazione (minimo di profondità di tempra) è pari circa a 0,2 ÷ 0,3% Mn. Nella pratica, dunque, la relazione [22] è così modificata:

$$\% \text{ Mn} = 1{,}7 \cdot \% \text{ S} + (0{,}2 \div 0{,}3)$$

Dati ancora più specifici relativi alla composizione di una ghisa comune per impieghi meccanici sono forniti in fig. 459.

Disossidazione

Dato l'elevato tenore di carbonio e di silicio presenti nella ghisa, il manganese non riveste come disossidante l'importanza che esplica negli acciai. In fig. 460 sono comunque riportate le isoterme di equilibrio a 1.600 °C, in funzione di tenori di carbonio diversi, tra manganese e silicio dal punto di vista della riduzione dei rispettivi ossidi. Per valori di concentrazione superiori a quelli indicati dall'isoterma, il silicio riduce l'ossido di manganese; per valori inferiori, il manganese si ossida a spese dell'ossigeno della silice e passa nella scoria. Come si può vedere, nelle ghise (esempio 0,5% Mn, 2% Si, 3% C) si è nelle condizioni in cui qualsiasi tentativo di ossidazione del manganese è bloccato dal silicio. Solo localmente, a causa della segregazione (diretta per il manganese ed indiretta per il silicio), possono verificarsi delle condizioni in cui a prendere l'ossigeno disciolto nel bagno può essere il manganese, dando così luogo ad una scoria molto fluida. Se contemporaneamente si ha segregazione diretta del carbonio, può accadere che queste scorie fluide, una volta vinte le inerzie cinetiche, siano da esso ridotte con formazione di bollicine di CO.

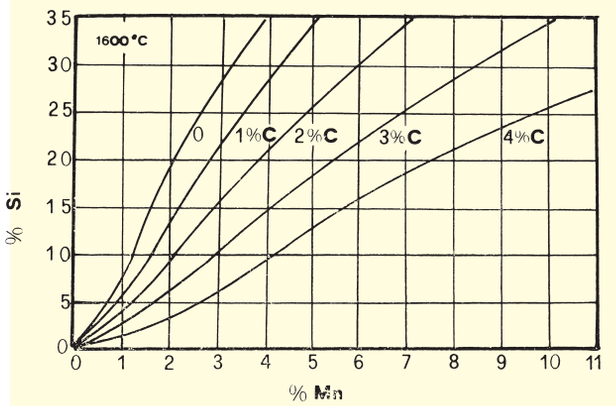


Fig. 460 - Isoterme di equilibrio della reazione: $SiO_2 + 2Mn = 2MnO + 2Si$. Le curve forniscono, a 1.600 °C ed a diversi tenori di carbonio, le percentuali di Si ed Mn in equilibrio con i rispettivi ossidi [1].

Per tale ragione occorre non superare, a meno di adottare particolari tecniche di alimentazione dei getti, concentrazioni di manganese che eccedano il valore 0,4 x % Si.

Il manganese è anche responsabile di un incremento del tenore di idrogeno nella ghisa quando essa è colata in forme a verde.

Come mostrato in fig. 461, la temperatura di colata esplica un importante ruolo sull'incidenza di soffiature in rapporto al contenuto di zolfo e di manganese.

Ghise grigie

Il manganese aumenta la tendenza della ghisa alla solidificazione bianca. Ogni 0,1% Mn aumenta di circa il 6% la profondità di tempra. Oltre l'1% di Mn l'incremento della profondità di tempra procede in maniera ancora più marcata. Naturalmente ci si riferisce al contenuto di manganese non bloccato come solfuro. Un tenore di silicio superiore al 2% può contrastare efficacemente l'effetto carburigeno del manganese.

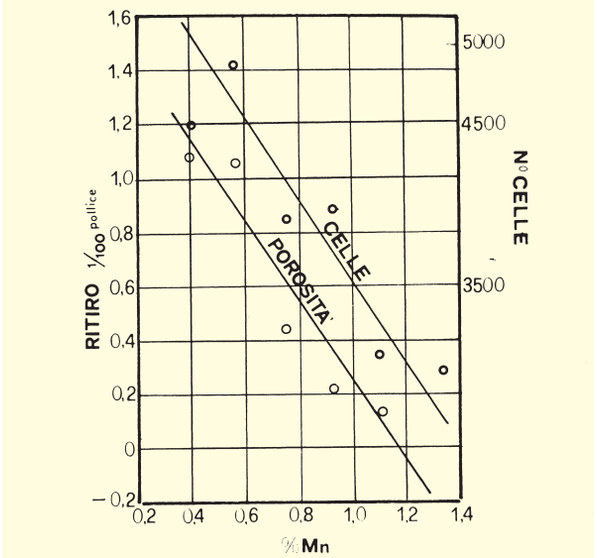


Fig. 462 - Influenza del manganese sul grado di nucleazione e sulla porosità interna della ghisa [1].

Il manganese (fig. 462) riduce il numero di celle eutettiche e quindi il grado di nucleazione. Aggiunte di ferro-manganese possono essere proficuamente adottate per diminuire il numero di celle e quindi il pericolo di porosità per nucleazione eccessiva. Queste aggiunte di ferro-manganese hanno un vero e proprio effetto antinoculante; naturalmente lo zolfo deve essere già stato bloccato, in modo da non generare nuclei di solfuro di manganese.

Il manganese è anche uno stabilizzatore della perlite. Nel diagramma di fig. 463 è riportato l'aspetto strutturale di una ghisa grigia ipoeutettica (2,5% Si) in funzione del tenore di manganese libero e del diametro della barretta.

Essendo più solubile nella cementite che nella ferrite, il manganese si comporta come potente stabilizzatore della perlite durante il ciclaggio termico. Il tempo di decomposizione della perlite è aumentato di circa il

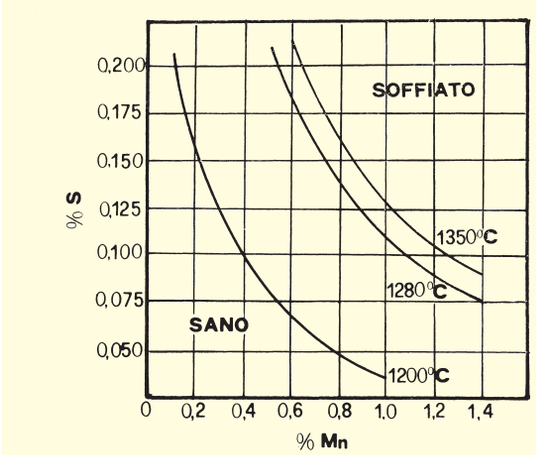


Fig. 461 - Influenza del tenore di zolfo e di manganese sulla formazione di soffiature, in funzione della temperatura di colata [1].

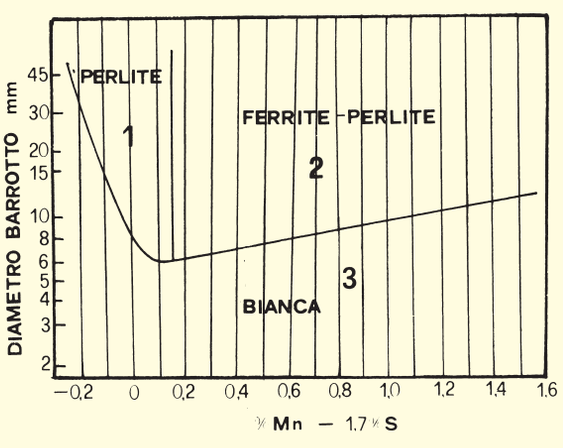


Fig. 463 - Diagramma strutturale di una ghisa 3,5% C, 2,6% Si, 0,1% P, in funzione del tenore di manganese [1].

60% per ogni 0,1% Mn aggiunto. A questo scopo il manganese è più efficace del nichel (30%), del rame (30%) e del cromo (30%). Da queste indicazioni risulta come sia interessante, nel caso della produzione di lingottiere, mantenere il manganese al più alto contenuto possibile. Nell'intervallo termico 500 ÷ 600 °C è sufficiente un tenore di 2% Mn per impedire la decomposizione della perlite. Contemporaneamente è vantaggioso tenere basso il silicio. Ricordiamo che, abbinata alla decomposizione della perlite, vi è una variazione di volume che favorisce l'insorgenza di cricche capaci di mandare fuori uso la lingottiera.

Ghise sferoidali

Nelle ghise sferoidali zolfo ed ossigeno sono bloccati a fondo con il trattamento al magnesio, per cui tutto il manganese è libero di esercitare le sue azioni caratteristiche.

Poiché la ghisa sferoidale, a causa della presenza di magnesio residuo, ha già spiccata tendenza alla tempra primaria, il contenuto di manganese va tenuto sotto controllo.

Qualora fosse impossibile la perlitizzazione completa, più che ad un incremento del manganese è preferibile ricorrere al rame ed allo stagno (nei limiti in cui non agiscono da denodularizzanti). La percentuale di ferrite residua, in funzione della composizione, può essere controllata con la seguente relazione:

$$\% \text{ Ferrite} = 92{,}3 - 96{,}2\% \text{ Mn} - 211\% \text{ Cu} - 14.270\% \text{ Pb} - 2.815\% \text{ Sb}$$

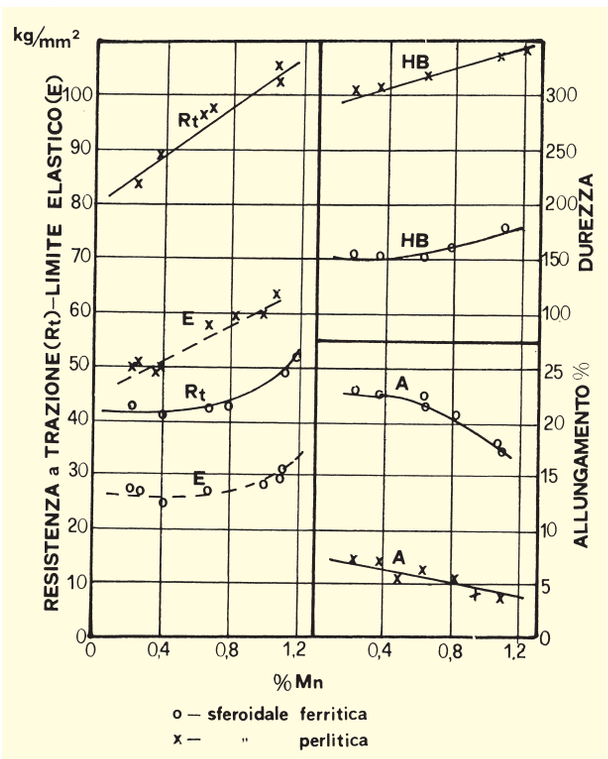


Fig. 464 - Influenza del manganese sulle caratteristiche meccaniche di ghise sferoidali ferritiche e perlitiche [1].

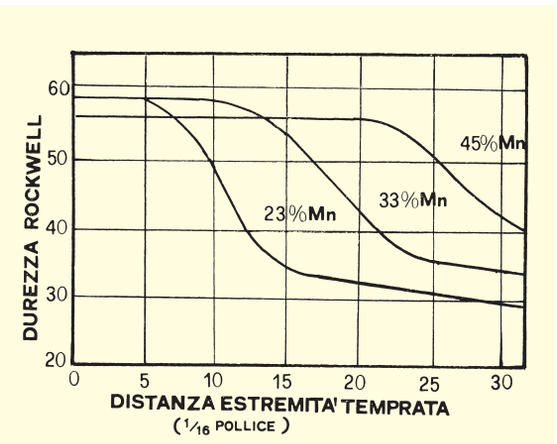


Fig. 465 - Influenza del manganese sulla temprabilità (prova Jominy) di una ghisa grigia (CE - 4) [1].

Ai fini della tempra primaria non è consigliabile superare 0,5% Mn, qualora ciò non sia strettamente necessario (sferoidali con 0,7 ÷ 0,8% Mn). Il piombo e l'antimonio raggiungono rapidamente delle concentrazioni per le quali agiscono da denodularizzanti (0,009%).

In fig. 464 è riportato l'andamento delle caratteristiche meccaniche di ghise sferoidali ferritiche e perlitiche in funzione del tenore di manganese. Si ha, come si vede, sia un aumento della resistenza a trazione che della durezza. Diminuisce l'allungamento a rottura.

Il manganese ha un'azione negativa sulla resilienza, essendo un elemento a segregazione diretta che va a concentrarsi al bordo esterno delle celle eutettiche. La relazione:

$$\text{Resilienza} = 3{,}55 - 2{,}96\% \text{ Mn} - 7{,}88\% \text{ Cu} - 468\% \text{ Pb} - 24{,}8\% \text{ P}$$

permette di considerare qualitativamente gli elementi che più danneggiano la resistenza all'urto. Il manganese, inoltre, per ogni 0,1% innalza di 10 °C la temperatura di transizione frattura duttile-frattura fragile. Nelle sferoidali ferritiche $\%Mn < 0{,}3\%$.

In fig. 465 infine è riportato l'effetto benefico del manganese sulla temprabilità martensitica (prova Jominy).

Ghise malleabili

Il tenore di manganese va tenuto sotto controllo per evitare un'eccessiva stabilizzazione dei carburi con conseguente allungamento del tempo di ricottura. Non conviene superare di molto il quantitativo necessario a bloccare lo zolfo (altro stabilizzatore della cementite).

Ghise speciali

Il manganese è un potente stabilizzatore della austenite, poiché abbassa la temperatura eutettoidica secondo la relazione:

$$T_{\text{eutettoide}}\ (°C) = 738 + 28\%\ \text{Si} - 25\%\ \text{Mn}$$

In fig. 466 è riportato l'andamento della temperatura dell'eutettoide in funzione del tenore di silicio e di manganese per 2 ghise a differente contenuto in carbonio.

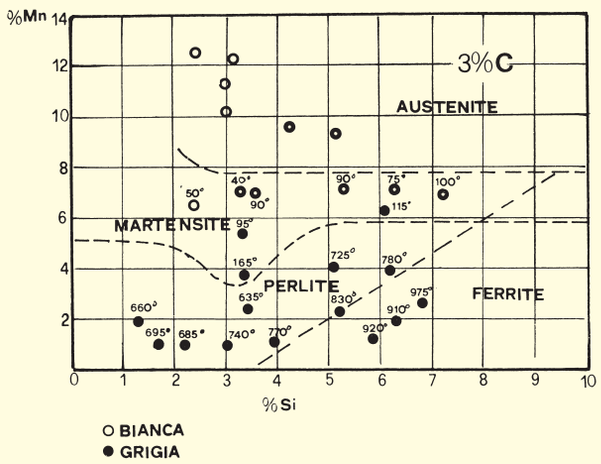


Fig. 466 - Temperature critiche di trasformazione eutettoidica e strutture di ghise a diversi contenuti di manganese. Nel caso della struttura austenitica ovviamente non si ha trasformazione, almeno sino alla temperatura ambiente [5].

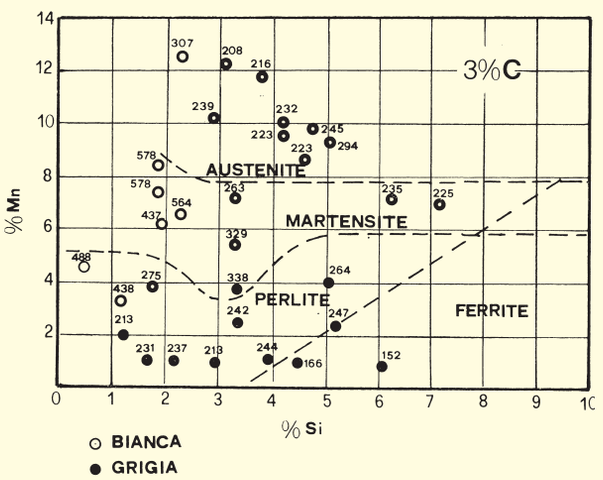


Fig. 467 - Durezza Brinell di ghise speciali al manganese [5].

Il manganese si presta dunque a sostituire il nichel, sempre nei limiti in cui è possibile tenere sotto controllo la solidificazione dell'eutettico stabile. In fig. 467 è riportato un diagramma strutturale con i relativi valori di durezza Brinell, dal quale è possibile ricavare i tenori di silicio che permettono di avere ancora la solidificazione grigia anche per elevati tenori di manganese. Tenori sufficientemente elevati di silicio permettono di ottenere ghise grigie austenitiche, usando il manganese piuttosto che il nichel.

BIBLIOGRAFIA

[1] F. HENKE - Il manganese nella ghisa. Giesserei Praxis, 1970, pp. 281-294, Traduzione CSM n. 1533.

[2] J. W. BOYES - Chill and mottle formation in cast irons related to manganese and sulphur content - BCIRA J. 1962, pp. 568-579.

[3] J. W. BOYES - Chill and mottle formation in cast iron of high manganese content - BCIRA J. 1964, pp. 336-343.

[4] Influence of manganese on the structure and properties of degassed gray iron - Russian Castings Prod., 1969, pp. 292-293.

[5] A. L. NORBURY, E. MORGAN - Manganese-silicon and nickel-silicon cast irons - JISI 1932, pp. 393-426.

MOLIBDENO

Simbolo chimico: Mo; N° atomico: 42; Peso atomico: 95,94; Densità: 10,2 g/cm³; Temperatura di fusione: 2.610 °C; Temperatura di ebollizione: 5.560 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 128 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 6,6 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,19 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,35 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,061 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,39 Å; Stato di ossidazione: 6, 5, 4, 3, 2.

Il molibdeno è uno degli elementi leganti delle ghise per eccellenza. Esso, senza aumentare eccessivamente la durezza, aumenta la resistenza a trazione, la resistenza all'usura, la resistenza agli urti, la temprabilità, la resistenza allo scorrimento a caldo, la resistenza alla fatica termica. L'unico svantaggio che presenta è il costo elevato e la classificazione come materiale di interesse strategico, per cui è soggetto ad oscillazioni di disponibilità.

Resistenza a trazione

In tab. XXX sono riportati gli incrementi di resistenza a trazione su barrotti da 30 mm, per aggiunte di molibdeno da solo ed in combinazione degli elementi che più soventemente lo accompagnano come alligante. I dati servono da guida all'impiego del molibdeno per ghise base di composizione 3 ÷ 3,5% C, 1,5 ÷ 2,5% Si.

Dalla fig. 468 si può notare come, insieme alla resistenza a trazione, il molibdeno aumenti anche il modulo di elasticità. In fig. 469 è riportato un altro esempio di aumento della resistenza a trazione da parte del molibdeno, in ghise a differente contenuto in carbonio.

L'incremento di resistenza e tenacità ottenibile con le aggiunte di molibdeno è dovuto alla soluzione solida di questo elemento nella ferrite, alla precipitazione di particolari carburi ed al ritardo provocato nella trasformazione dell'austenite.

Tabella XXX - Incrementi di resistenza a trazione.

% Mo	% altro elemento	aumento di resistenza a trazione (kg/mm²)
0,25	—	2,1 ÷ 3,5
0,50	—	4,2 ÷ 6,3
0,75	—	7,7 ÷ 10,2
0,50	1 Cu	6,3 ÷ 8,4
0,50	0,5 Ni	6,3 ÷ 7,7
0,40	0,25 Cr	6,3 ÷ 7,7
0,75	0,35 Cr	9,8 ÷ 11,9

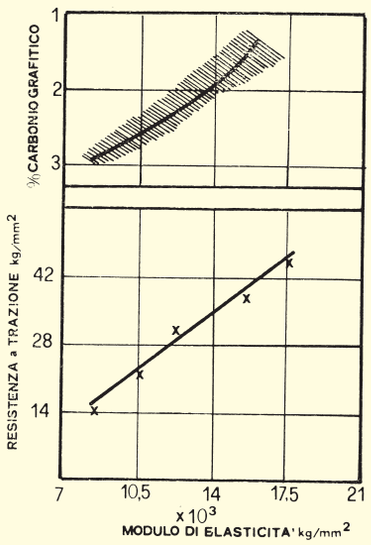


Fig. 468 - Rapporto tra resistenza a trazione, percentuale di carbonio e modulo elastico di ghise grigie [1].

Durezza

Tutte le ghise ad alta resistenza tendono ad essere più dure di quelle a bassa resistenza. Il molibdeno permette di uscire da queste relazioni lineari esistenti tra durezza e resistenza a trazione. Esso, infatti, è in grado di aumentare molto di più la tenacità di quanto non faccia nei confronti della durezza. Permette così di ottenere ghise resistenti, ma dotate ancora di una buona lavorabilità. Il molibdeno impartisce alle ghise speciali doti di lavorabilità pari a quelle di ghise non legate aventi 50 punti in meno di durezza Brinell. Cioè, una ghisa al molibdeno ha, per esempio, la lavorabilità di una ghisa comune da 200 HB, ma una resistenza a trazione di una ghisa comune da 250 HB.

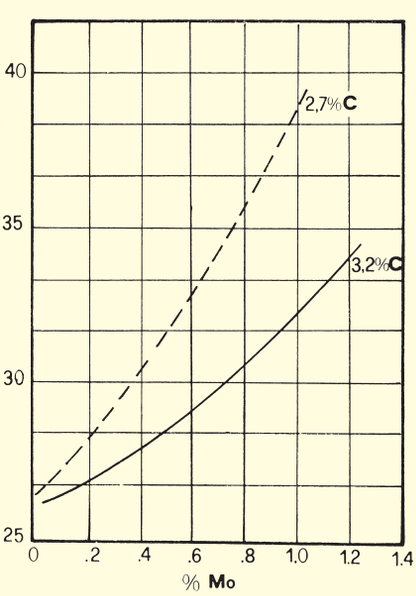


Fig. 469 - Effetto del molibdeno sulla resistenza a trazione di due ghise aventi diversi contenuti di carbonio [3].

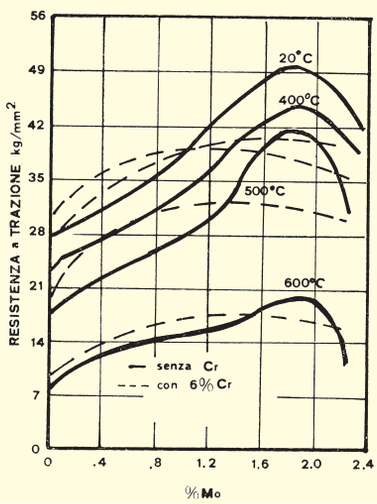


Fig. 470 - Effetto del molibdeno sulla resistenza a trazione al crescere della temperatura, con e senza cromo [1].

Comportamento alle alte temperature

Le aggiunte di molibdeno permettono alle ghise di perdere lentamente le loro caratteristiche meccaniche al crescere della temperatura; i risultati (fig. 470) sono ancora migliori se insieme al molibdeno è presente anche il cromo (curve tratteggiate).

Durante il ciclaggio termico le ghise subiscono un rigonfiamento causato dalla scissione della perlite. L'elemento più indicato a ritardare questa scissione, dopo il manganese, è il cromo. Un incremento della resistenza al rigonfiamento può essere ottenuto (fig. 471) con l'abbinamento Cr-Mo.

Temprabilità

Nella sequenza di grafici di fig. 472 sono riportate le prove Jominy per ghise a crescenti tenori di molibdeno (fig. 472a) abbinati anche a tenori di rame (fig. 472b, c), nichel (fig. 472d), nichel-rame (fig. 472e) e nichel-cromo (fig. 472f). Il molibdeno aumenta sempre la temprabilità della ghisa (la durezza costante lungo la provetta Jominy significa l'ottenimento di una struttura martensitica per grossi spessori). I risultati migliori si ottengono con l'abbinamento molibdeno-rame.

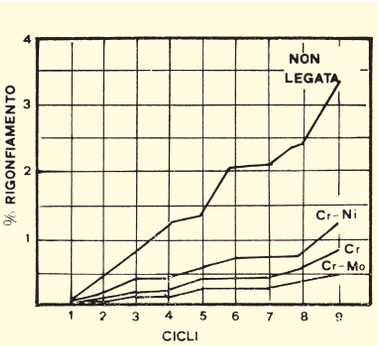


Fig. 471 - Velocità di rigonfiamento delle ghise grigie legate e non, in funzione del ciclaggio termico [1].

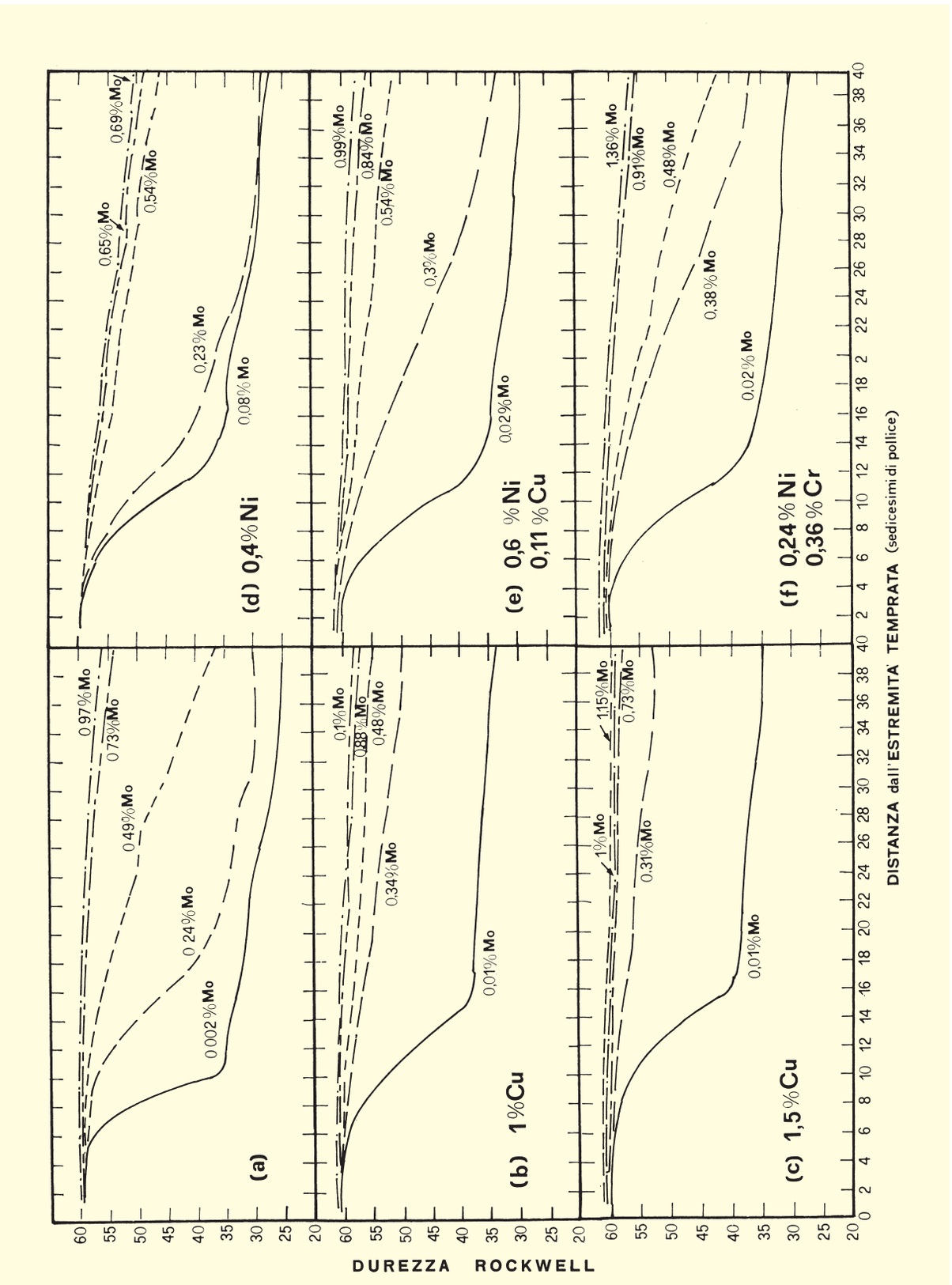


Fig. 472 - Prove di temprabilità di ghise grigie a diversi contenuti di molibdeno, con e senza elementi accompagnatori. Effetto di Cu (b, c), Ni (d), Ni-Cu (e), Ni-Cr (f) [2].

Effetti collaterali indesiderati

Il molibdeno ha un medio potere sbiancante che, nelle concentrazioni in cui di norma è usato nelle ghise (meno dell'1%) non comporta effetti deleteri ai fini della tempra primaria. Da un punto di vista indicativo la profondità di tempra aumenta di un 8% per ogni 0,1% Mo.

Sino allo 0,6% il molibdeno non ha un effetto deleterio nei confronti del grado di sferoidizzazione e, nelle ghise malleabili, per le concentrazioni con cui è in esse presente, non ha un effetto marcatamente ritardante nei confronti della grafitizzazione per ricottura, specie se è abbinato a piccole quantità di rame. Purtroppo nelle concentrazioni in cui sarebbe in grado di dare loro superiori qualità di resistenza all'urto, 0,5%, ritarda in maniera determinante il secondo stadio di grafitizzazione.

BIBLIOGRAFIA

[1] F. W. ELLIS - The role of molybdenum in gray iron - Foundry, gennaio 1974, pp. 46-47.

[2] W. SCHOLZ, M. SEMCHINSTEN - Effect of molybdenum on the hardenability of ductile iron - Modern Casting, gennaio 1968, pp. 65-72.

[3] R. BARTON - The influence of alloyng elements in cast iron - BCIRA J. 1960, pp. 567-584.

NICHEL

Simbolo chimico: Ni; N° atomico: 29; Peso atomico: 63,54; Densità: 8,96 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.453 °C; Temperatura di ebollizione: 2.730 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 91,0 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 4,21 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,145 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,22 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,105 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,24 Å; Stato di ossidazione: 2, 3.

Il nichel è elemento alligante delle ghise per eccellenza. La sua struttura cubica a facce centrate e la sua posizione nel Sistema Periodico lo rendono omologo del ferro γ, del quale appunto allarga il campo di esistenza sino a portarlo stabile a temperatura ambiente.

All'atto della solidificazione il nichel si comporta come un grafitizzante medio con un terzo della potenza del silicio. In fig. 473 è riportato l'effetto del nichel sulla temperatura di solidificazione dell'eutettico stabile e su quella dell'eutettico metastabile.

La sua azione più vistosa il nichel la riserva sulla trasformazione eutettoidica, ritardandola e facendola avvenire in condizioni tali da produrre una matrice ferrosa ottimale. Come si ricorderà, la finezza dei componenti la matrice dipende dal ritardo o sottoraffreddamento con cui si realizza al raffreddamento la trasformazione del ferro γ.

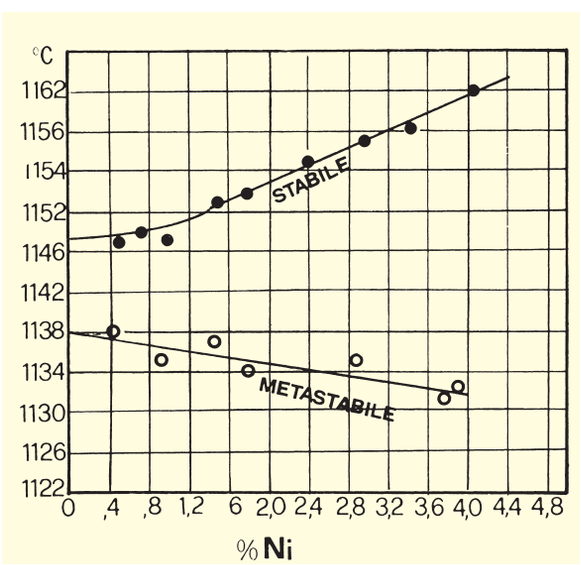


Fig. 473 - Effetto del nichel sulla temperatura dell'eutettico stabile e su quella dell'eutettico metastabile.

Riassumendo, il nichel è un elemento che migliora la matrice ferrosa senza mettere in pericolo, come invece fanno manganese e molibdeno, la formazione della grafite all'atto della solidificazione.

L'azione del nichel si traduce in un miglioramento della resistenza a trazione (1,8% Ni max. nelle ghise grigie, sino al 35% Ni in quelle sferoidali), la resistenza all'usura e la durezza (1,5% Ni), la resistenza agli urti (2% Ni), la lavorabilità senza perdita di resistenza, la temprabilità, la resistenza alla corrosione in ambiente basico. L'unico difetto di questo elemento sta nel costo.

Rimandiamo ai successivi Volumi per le ghise speciali altamente legate al nichel (Ni-Hard, Ni-Resist), mentre qui di seguito tratteremo delle caratteristiche generali del nichel come elemento alligante.

Ghise grigie

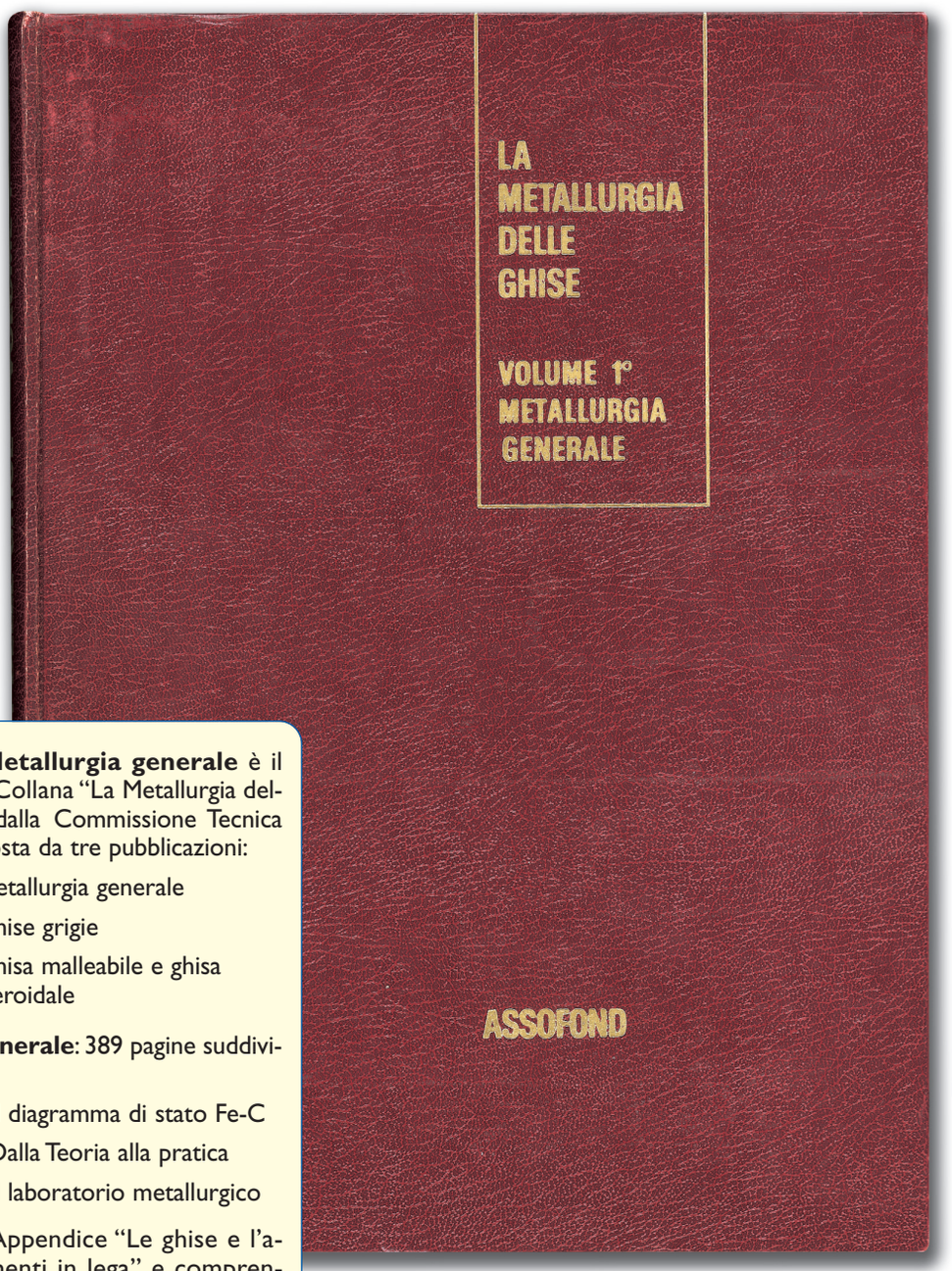
Come mostrato in fig. 474a e b, il nichel è un medio grafitizzante, giacché per ogni suo 5% diminuisce la solubilità del carbonio nell'eutettico di uno 0,4% (ne aumenta quindi la attività termodinamica e la facilità a precipitare come grafite) ed aumenta la temperatura eutettica di circa 6 °C per ogni 1% Ni.

Notato che il nichel ha un moderato, favorevole effetto sulla solidificazione stabile, consideriamo la sua azione sulla trasformazione che più di ogni altra influenza in maniera vistosamente benefica: la trasformazione eutettoidica. Come si ricorderà, è a questa trasformazione che si devono le caratteristiche della matrice ferrosa della ghisa.

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Trentunesima 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.

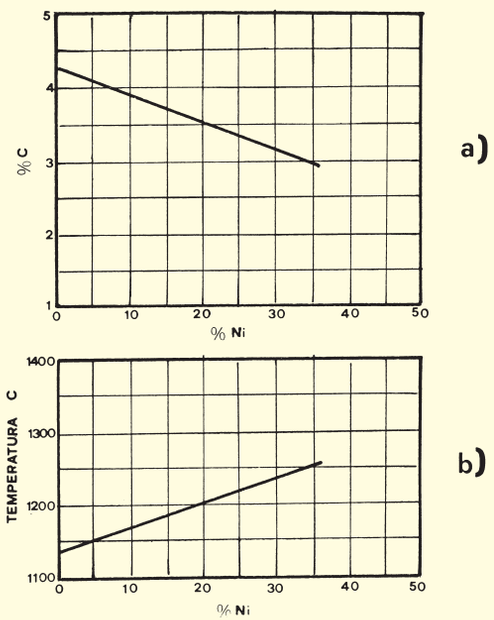


Fig. 474 - Effetto del nichel sul contenuto di carbonio (a) e sulla temperatura (b) dell'eutettico [1].

L'azione del nichel sulla trasformazione eutettoidica può essere così sintetizzata:

— 0 ÷ 3% Ni: affinamento della perlite
— 4 ÷ 8% Ni: stabilizzazione della matrice martensitica
— 14 ÷ 20% Ni: ottenimento della matrice austenitica.

In fig. 475 sono riassunte le strutture ottenibili e le temperature di trasformazione in funzione del tenore di nichel e silicio. Come si può vedere, la ghisa è sempre grigia.

Lo stesso tipo di grafico è riportato in fig. 476, ma l'indicazione della durezza Brinell in funzione delle combinazioni silicio-nichel. È da tenere presente che con elementi carburigeni, quali il cromo, si possono ottenere ghise bianche dotate della matrice fissata dal nichel e resistentissime all'usura, oltre che sufficientemente resistenti meccanicamente (ghise bianche martensitiche ed austenitiche).

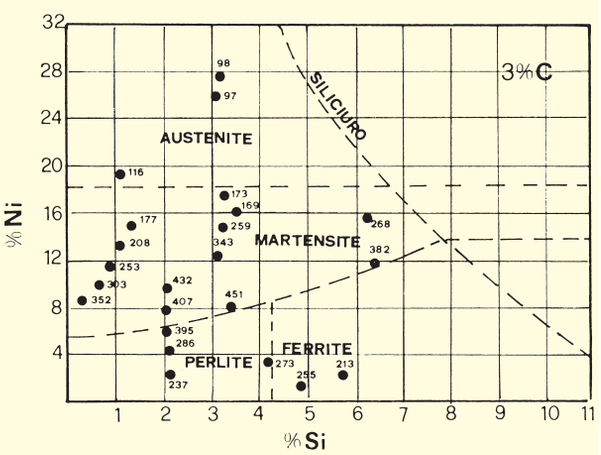


Fig. 476 - Durezza Brinell di ghise al nichel aventi strutture della matrice diverse [2].

In fig. 477 sono riportate le resistenze a trazione in kg/mm² relative alle ghise contenenti nichel ed aventi diverse strutture grezze di colata. Le prove sono eseguite su barrotti da 30 mm.

Ovviamente il nichel, abbassando la temperatura dell'eutettoide, aumenta notevolmente la temprabilità delle ghise. In fig. 223 è riportata la prova Jominy di una ghisa al Cr-Ni-Mo rispetto a quella di una ghisa grigia comune.

Ghise sferoidali

Il nichel è l'elemento alligante più adatto per migliorare le caratteristiche della matrice di ghise sferoi-

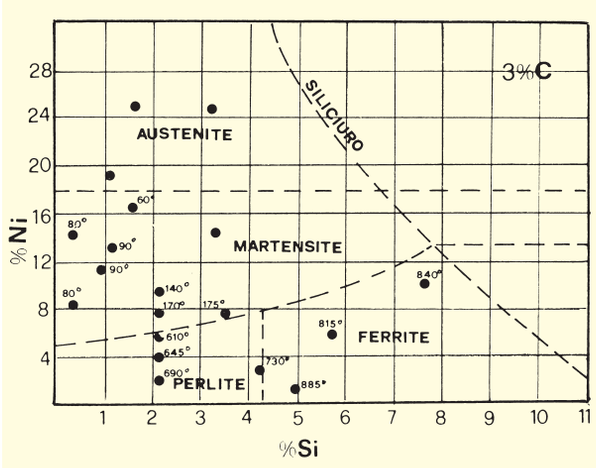


Fig. 475 - Temperatura critica di ghise al nichel aventi strutture diverse della matrice [2].

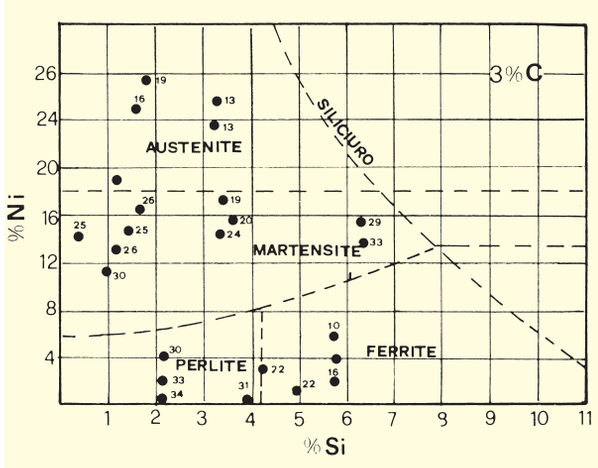


Fig. 477 - Resistenza a trazione di ghise al nichel aventi strutture diverse [2].

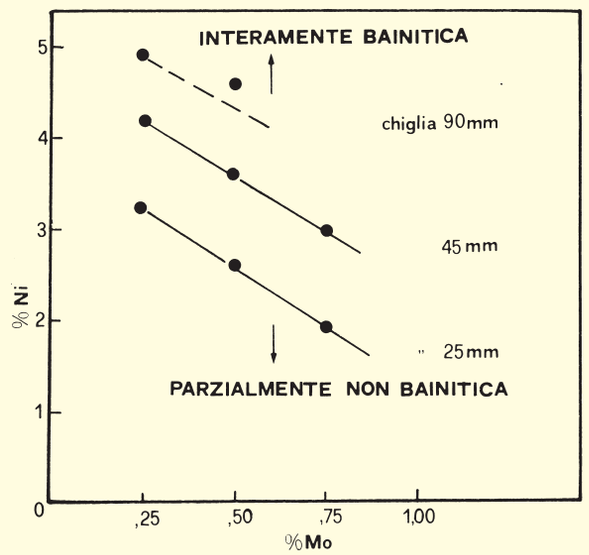


Fig. 478 - Effetto del nichel, del molibdeno e dello spessore della provetta a chiglia sulla struttura grezza di fusione di ghise sferoidali [3].

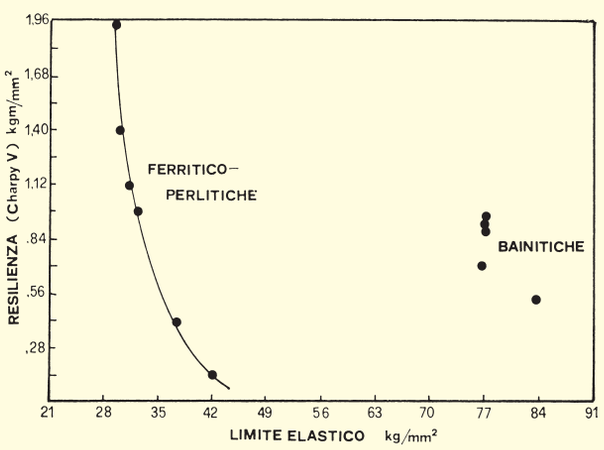


Fig. 479 - Effetto della struttura della matrice di ghise sferoidali sul rapporto limite elastico-resilienza [3].

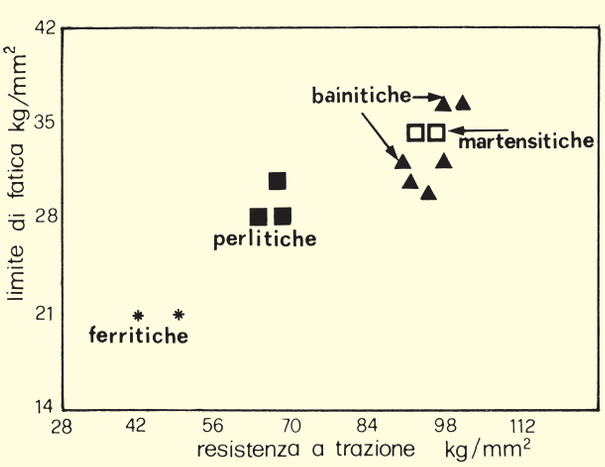
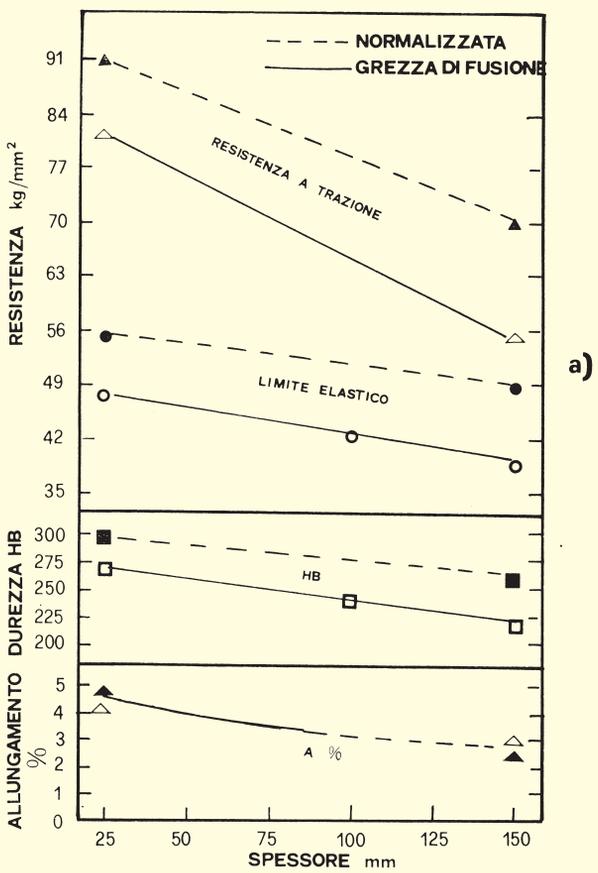


Fig. 480 - Effetto della struttura sul limite di fatica delle ghise sferoidali [3].



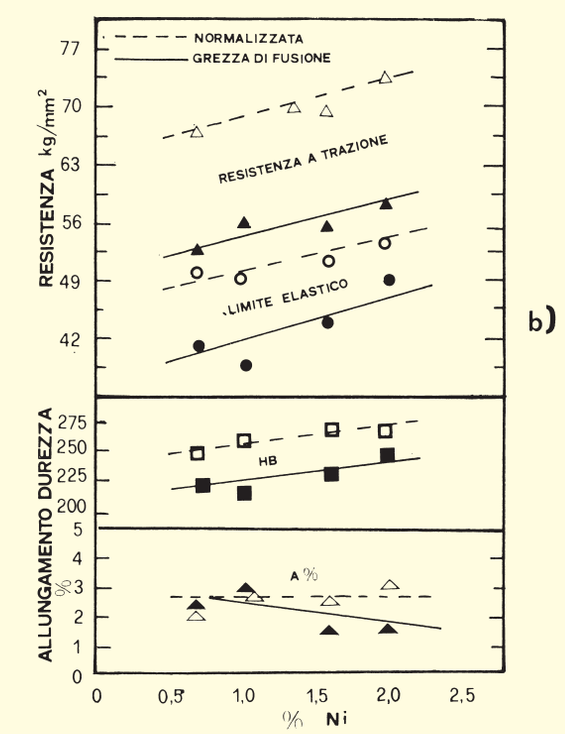


Fig. 481 - (a) effetto dello spessore sulle proprietà meccaniche di una ghisa grigia 3,5% C, 1,9% Si, 0,5% Mn, 1% Ni. (b) effetto dell'incremento del tenore di nichel nella stessa ghisa, colata in un getto spesso 150 mm [4].

dali, senza modificare il grado di sferoidizzazione. Per tale ragione è largamente impiegato per l'ottenimento di ghise sferoidali bainitiche, martensitiche, austenitiche e per agevolare la temprabilità soprattutto per trattamento termico superficiale.

Concentrazioni di nichel comprese tra 1,5 e 5%, e di molibdeno comprese tra 0,25 e 0,75%, permettono di ottenere ghise sferoidali bainitiche grezze di colata, come mostrato in fig. 478. Queste ghise hanno una buona resilienza rapportata ad un elevato limite elastico (fig. 479) e soprattuto un'elevata resistenza alla fatica abbinata ad un'ottima resistenza a trazione (fig. 480).

L'aggiunta di nichel permette di conservare elevate caratteristiche anche al crescere dello spessore dei getti di ghisa sferoidale. In fig. 481a è riportato l'andamento delle caratteristiche meccaniche di una ghisa sferoidale 3,5% C, 2% Si, 0,5% Mn, alla quale è stato aggiunto 1% Ni, in funzione dell'aumento di spessore. In fig. 481b è riportato l'andamento delle caratteristiche meccaniche in un getto spesso 150 mm al crescere del contenuto di nichel.

Naturalmente il nichel è l'elemento base per l'ottenimento di ghise sferoidali austenitiche (14 ÷ 36% Ni), per la produzione di getti aventi elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione ed al calore. Le ghise austenitiche, data la loro amagneticità, trovano impiego nella realizzazione di motori elettrici.

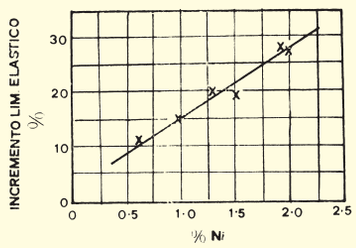


Fig. 482 - Relazione tra il contenuto di nichel di una ghisa malleabile ed il limite elastico [5].

Ghise malleabili

Il nichel nelle ghise malleabili aumenta (fig. 482) il limite elastico, cioè il campo in cui esiste una proporzionalità tra sforzo e deformazione, e queste ultime sono recuperabili; inoltre non danneggia il processo di malleabilizzazione. L'unico freno all'impiego del nichel è costituito dal costo, per tale ragione gli si preferisce il rame, che determina i suoi stessi benefici effetti.

Le ghise bianche speciali ad alto contenuto in nichel saranno trattate nei successivi Volumi, come più specificatamente le ghise austenitiche in merito alle loro caratteristiche meccaniche e di impiego, nonché alle loro difficoltà di produzione.

BIBLIOGRAFIA

[1] R. BARTON - The influence of alloyng elements in cast iron - BCIRA J., 1960, pp. 567-584.

[2] A. L. NORBURY, E. MORGAN - Manganese-silicon and nickel-silicon cast irons - JISI 1932, pp. 393-424.

[3] R. D. SCHELLENG - Tensile and fatigue properties of nichel-molybdenum bainitic ductile iron - AFS Transactions, 1969, pp. 223-228.

[4] I. A. FRANSON, R. D. SCHELLENG - Nickel alloyed pearlitic ductile iron for heavy sections - AFS Trans. 1964, pp. 850-856.

[5] B. THYBERG - Progress in the development of high-duty malleable cast iron. - Foundry Trade J. agosto 1957, pp. 213-224.

[6] G. HENON - Quelques fontes au nickel-cuivre-chrome - Fonderie, 1958, pp. 3-18.

[7] J. COX, J. D. O'LOUGHLIN - Low silicon nickel-alloyed ferritic s.g. iron for use at sub-zero temperatures - Foundry Trade J., 1971, pp. 853-865.

[8] J. W. GRANT, J. C. MORRISON - Production des fontes austenitiques à graphite spheroidal et lamellaire - Fonderie, 1972, pp. 329-343.

OSSIGENO

Simbolo chimico: O; N° atomico: 8; Peso atomico: 15,9994; Densità: 1,14 g/cm³ (liquido alla temperatura di ebollizione); Temperatura di fusione: —218,8 °C; Temperatura di ebollizione: —183 °C; Struttura cristallina: cubica; Elettronegatività: 3,5; Calore di vaporizzazione: 0,815 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,053 kcal/g-atomo; Conducibilità termica: 0,00006 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,218 cal/g/°C; Stato di ossidazione: —2.

Tra tutti gli elementi presenti nelle ghise, l'ossigeno è forse quello la cui reale concentrazione e la cui specifica azione sono le meno note e sovente le più equivocate. Alla base di ciò stanno 2 fattori: non è stato ancora messo a punto un sistema sicuro per la misura dell'ossigeno disciolto nelle ghise; oltre determinate temperature la reazione che determina la concentrazione dell'ossigeno disciolto (quella di formazione del CO) ha delle notevoli inerzie cinetiche alla sua realizzazione a causa della difficoltà di nucleare le bolle gassose. Per questa ultima ragione è molto probabile che le ghise siano sovrassature in ossigeno, al di là quindi dei valori di equilibrio stabiliti dalla presenza del carbonio.

Per di più l'ossigeno disciolto nella ghisa ha una scarsa mobilità, soprattutto se confrontata con quella di altri elementi quali idrogeno ed azoto (vedi alla voce idrogeno di questa Appendice), il che consente la realizzazione di forti sovrassaturazioni per segregazione diretta sul fronte di solidificazione dal lato del liquido.

Lo stesso concetto di *ghisa ossidata* è estremamente vago. Per esempio, l'aggiunta di ossido di ferro ad un bagno di ghisa liquida surriscaldata, invece che aumentare il suo contenuto in ossigeno dovrebbe, paradossalmente, ridurlo. Ciò dovrebbe avvenire attraverso l'innesco delle reazioni del CO verificatesi con l'introduzione di un ossido facilmente riducibile. Il *carbon boil,* che ne deriva, dovrebbe annullare le condizioni di so-

Tabella XXXI - Contenuto di ossigeno disciolto in una ghisa satura in carbonio.

Autori	O p.p.m.	Temperatura °C
J. Chipmann, T. Fuwa . .	3	1.540 ÷ 1.600
S. Matoba, S. Banya . . .	22 ÷ 32	1.300 ÷ 1.600
S. Maekawa	7 ÷ 9	1.223 ÷ 1.520
E. Turkdogan	50	1.540
N. Matsumoto	0,23 ÷ 0,16	1.200 ÷ 1.500
A. Poliakov, A. Samarin .	45	1.600
J. Elliot	88	1.600
H. Schenk, H. Hinze . .	100	1.600

vrassaturazione in ossigeno e quindi lo stabilirsi delle condizioni fissate dall'equilibrio:

$$\underline{C} + \underline{O} = CO$$

L'incertezza dell'analisi dell'ossigeno è documentata dalla tab. XXXI e dalla quale si può rilevare la discrepanza che esiste tra i vari Autori nel valutare il contenuto di ossigeno disciolto in una ghisa satura in carbonio.

Questa incertezza deriva dalle difficoltà di campionamento e dalla presenza di inclusioni a base di ossidi che possono simulare l'ossigeno disciolto. Inoltre i metodi elettrochimici messi a punto per gli acciai (celle con elettrodi di zirconia stabilizzata con calce) non sono probabilmente così sensibili da misurare i tenori di ossigeno presenti nelle ghise.

Tutto ciò è particolarmente spiacevole se si pensa che probabilmente il tenore di ossigeno disciolto influenza marcatamente processi quali la solidificazione e la forma della grafite eutettica, la ricottura di malleabilizzazione.

In questo quadro, quanto è riportato in letteratura sull'azione dell'ossigeno, assume purtroppo contorni sfumati e contraddittori. Non deve, quindi, stupire se ad esso è stata attribuita contemporaneamente un'azione grafitizzante ed una carburigena, un'azione favorevole ed una sfavorevole nei confronti della nucleazione dell'austenite primaria e dell'efficacia dei trattamenti di inoculazione dell'eutettico. L'azione dell'ossigeno insomma fa ancora parte di un dibattito in pieno corso e che, alla sua conclusione, potrà definire molte delle incertezze che ancora sussistono oggi sulle ghise.

In un simile contesto non possiamo che rimandare all'esame della letteratura riportata in calce e ad un suo esame critico in funzione delle rispettive, personali esperienze. Rimandiamo anche ad alcune considerazioni fatte nei paragrafi del Capitolo I relative alla nucleazione ed al surriscaldo delle ghise. Ad esse possiamo aggiungere che il passaggio grafite lamellare-fibrosa-vermiculare-sferoidale è legato, molto probabilmente, al tenore di ossigeno presente nella ghisa. Il tenore di ossigeno disciolto è ovviamente stabilito dal tipo di elementi presenti in lega. Una ghisa contenente magnesio sarà più disossidata di una contenente alluminio e questa lo sarà di più di una contenente solo silicio. La stabilità degli ossidi è rilevabile dal grafico di fig. 109.

Vogliamo, infine, mettere in guardia dal giudicare il livello di ossigeno in base ai fenomeni che comportano la formazione di scorie sul pelo libero del metallo liquido (fioritura). La situazione superficiale del metallo, soprattutto con un elemento tensioattivo quale l'ossigeno, potrebbe non rispecchiare la situazione interna.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. HENSCHEL, R. W. HEINE - Some effect of oxygen related on solidification of cast irons - AFS Cast Metals Research J. dicembre 1971, pp. 93-184.

[2] M. HOMMA, T. HUKUOKA - Effect of oxygen, sulphur and trace elements on solidification of cast irons - AFS Cast Metals Res. J., 1972, settembre, pp. 116-121.

[3] N. KAYAMA, K. MURAY, H. NAKAE - Variation of dendrite formation with melting conditions - Rept. of the Castings Res. Lab. Waseda U. n. 21, Novembre 1970, pp. 21-28.

[4] A. A. ZHUKOV - Influence of oxygen on carbon solubility in molten iron - Russian Castings Prod. 1966, pp. 25-29.

[5] W. WEISS, K. ORTHS - Comportement amormal de la fonte et de l'acier fondu au voisinage de la temperature d'equilibre de la reduction de la silice par le carbone disous dans le metal - Radex Rundschau, 1970, pp. 171-173. Traduzione CTIF n. 4085.

[6] C. DEFRANQ, J. VAN EEGHEM, A. DE SY - Influenza del surriscaldo e del tenore di ossigeno sulla germinazione della grafite nella ghisa grigia. Parte I: Fonderia, 1969, pp. 177-187. Parte II: pp. 235-238. Anche in: Fonderie, 1968, pp. 7-27. Modern Castings, 1967, pp. 67-75.

[7] M. DECROP - La désoxidation des fontes liquides. Fonderie, 1964, pp. 101-108.

[8] A. DAHLMANN, K. ORTHS - Oxidation and reduction reactions in industrial Fe-C alloys and their effect in the molten and solidified conditions - AFS Cast Met. Res. J. settembre 1968, pp. 127-134.

PIOMBO

Simbolo chimico: Pb; N° atomico: 82; Peso atomico: 207,19; Densità: 11,4 g/cm³; Temperatura di fusione: 327,4 °C; Temperatura di ebollizione: 1.725 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 42,4 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,22 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,046 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,083 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,031 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,75 Å; Stato di ossidazione: 4, 2.

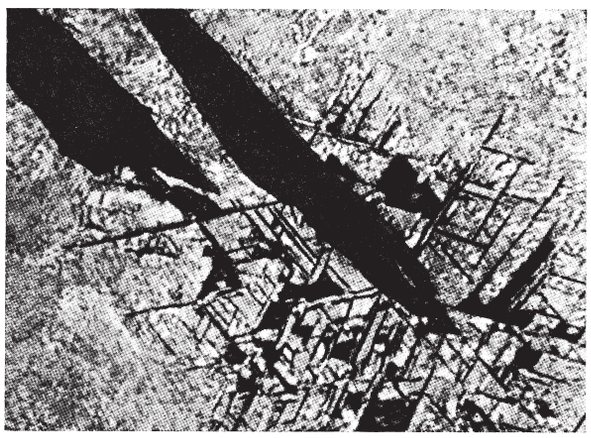


Fig. 483 - Grafite di Widmanstätten.

Il piombo è un elemento carburigeno che fa rapidamente aumentare la profondità di tempra; ma soprattutto, ed in concentrazioni molto basse, causa la formazione di tipi anomali di grafite che provocano un pericoloso decadimento delle qualità meccaniche a trazione delle ghise.

Le impurezze da piombo sono estremamente pericolose perché, se in alcuni casi (assenza di valori anomali di idrogeno disciolto e getti leggeri) possono essere tollerate sino a 0,01%, in altri casi (valori alti di idrogeno, agevolati dalla presenza di alluminio, e getti massicci) anche lo 0,001% Pb può far decadere del 50% la resistenza a trazione della ghisa. In questi casi la grafite assume nelle parti esterne delle lamelle la classica forma a maglie aciculari che va sotto il nome di grafite di Widmanstätten (fig. 483).

In fig. 484 è riportato l'andamento della resistenza a trazione e della struttura in funzione di percentuali crescenti di piombo.

In rari casi il piombo può provenire dalle ghise di prima fusione, si possono infatti riscontrare anomali contenuti di 0,02% Pb in ematiti usate nella carica degli altoforni; più frequentemente esso deriva da rottami smaltati con sostanze vetrose e da manufatti in piombo sfuggiti al controllo.

Nella fig. 485 a, b, c è riportata l'influenza del piombo residuo sulla promozione di cavità di risucchio, rispettivamente in ghise non inoculate, in ghise bianche ed in ghise inoculate.

Nel caso delle ghise sferoidali basta lo 0,009% Pb a provocare un effetto denodularizzante.

Il piombo può essere eliminato mediante aggiunte di terre rare. In condizioni di normali contenuti di zolfo e fosforo, basta lo 0,1% Ce per annullare gli effetti deleteri del piombo.

BIBLIOGRAFIA

[1] E. R. EVANS - The harmful effect of lead in gray iron castings - BCIRA J., 1960, pp. 340-342.

[2] M. BARBERO, D. FORTINO - Impurità di piombo nella ghisa e difetti di risucchio nei getti - Fonderia Italiana, 1967, pp. 425-433.

[3] I. C. H. HUGHES, G. HARRISON - The combined effect of lead and hydrogen in producing Widmanstätten graphite in gray iron - BCIRA J. 1964, pp. 340-360.

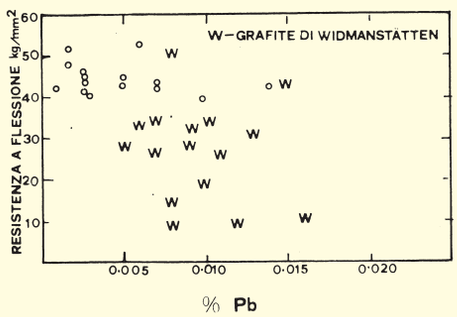


Fig. 484 - Andamento della resistenza a flessione e della struttura in funzione del tenore di piombo presente nella ghisa [1].

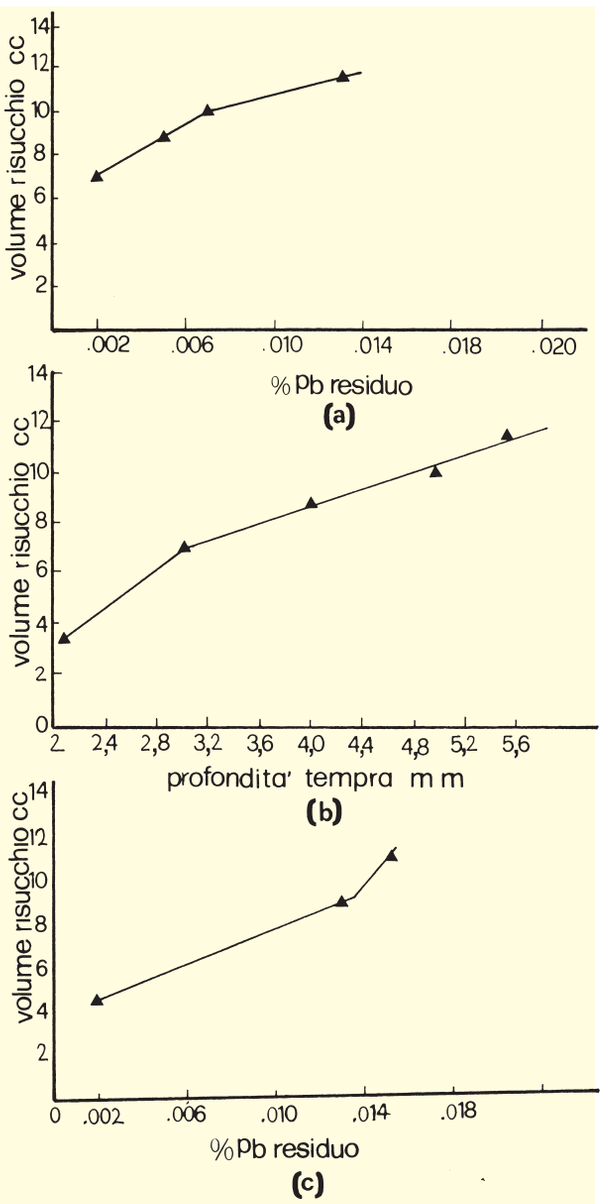
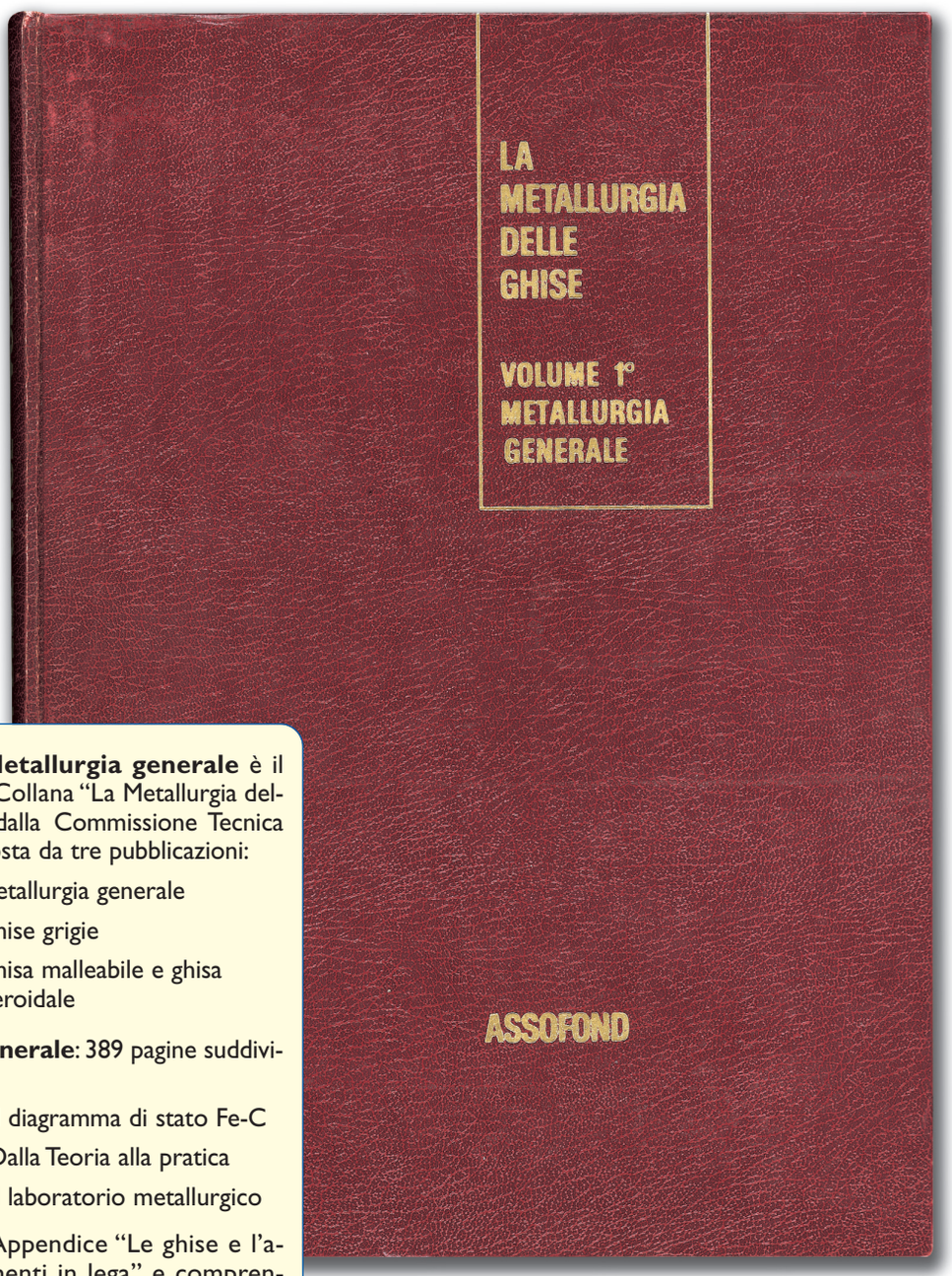


Fig. 485 - Azione del piombo residuo sull'entità del risucchio in ghise non inoculate (a) ed inoculate (c). Al risucchio è legato anche un aumento della profondità di tempra (b). Analisi della ghisa base: 3,35% C, 2% Si, 0,68% Mn, 0,11% Cr, 0,11% Ni, 0,03% S, 0,03% P [2].

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Trentaduesima 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.

RAME

Simbolo chimico: Cu; N° atomico: 29; Peso atomico: 63,54; Densità: 8,96 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.083 °C; Temperatura di ebollizione: 2.595 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 72,8 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 3,11 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,593 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,94 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,092 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,28 Å; Stato di ossidazione: 2, 1.

Il rame è un elemento legante largamente impiegato in fonderia. Le sue aggiunte hanno i seguenti 3 scopi fondamentali: ridurre la tendenza alla tempra primaria, affinare leggermente la grafite, stabilizzare la perlite. Inoltre il rame rinforza la ferrite solubilizzandosi in essa, così il suo contributo ai fini del miglioramento delle caratteristiche meccaniche delle ghise è duplice: elimina la ferrite libera e rinforza quella della perlite. È infine un elemento gammageno e può sostituire in parte stabilizzanti più costosi dell'austenite.

Caratteristiche generali

Leghe Fe-Cu-Solubilità

Nel liquido: nel ferro liquido la solubilità del rame è illimitata.

Nell'austenite: 8,5% Cu a 1.094 °C; 3% Cu a 850 °C, il rame che precipita per diminuzione della temperatura in questo intervallo è ε-Cu (96% Cu - 4% Fe), e prende il nome di rame secondario.

Nella ferrite: 1,8% Cu a 835 °C (temperatura eutettoide); 0,35% Cu a 25 °C.

La precipitazione del rame per diminuita solubilità nella ferrite all'abbassarsi della temperatura da 835 a 25 °C è molto lenta, per cui alle normali velocità di raffreddamento il rame rimane in soluzione metastabile nella ferrite, distorcendone il reticolo ed aumentandone la durezza. Le ferrite, in presenza del 2% Cu, aumenta la sua durezza da 70 a 210 HB. In fig. 486 è riportato l'indurimento della ferrite per dissoluzione di percentuali crescenti di diversi elementi.

Il rame in soluzione metastabile nella ferrite può essere fatto precipitare per ricottura.

Leghe Fe-C-Cu-Solubilità

Nel liquido: la presenza del carbonio riduce drasticamente la solubilità del rame nel ferro liquido, il silicio la aumenta solo leggermente. Il limite di solubilità del rame nella ghisa liquida è di circa 3,5% Cu, ma ai fini del miglioramento delle proprietà meccaniche non è vantaggioso operare oltre il 2% Cu.

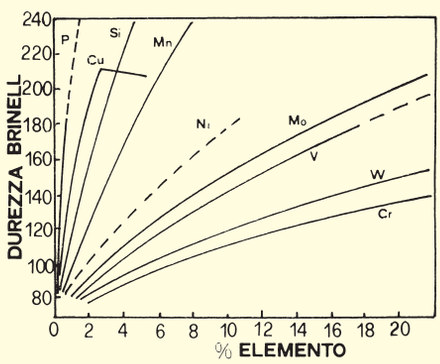


Fig. 486 - Influenza di alcuni elementi sulla durezza del ferro [7].

Il nichel aumenta la solubilità del rame nella ghisa liquida di 0,4% Cu per ogni 1% Ni.

Tutto il rame presente oltre il valore di massima solubilità nella ghisa liquida appare, una volta avvenuta la solidificazione, come globuli di rame primario. Il molibdeno diminuisce la solubilità del rame nella ghisa liquida.

Nella grafite: la solubilità del rame è nulla.

Nell'austenite: l'influenza del carbonio sulla solubilità del rame non è conosciuta, ma poiché il massimo delle proprietà meccaniche delle ghise legate al rame si ha per un 3% Cu, si può pensare che questo sia il valore della solubilità del rame nell'austenite alla temperatura eutettica: 3% Cu a 1.140 °C.

Nella ferrite: solubilità massima: 0,7% Cu a 723 °C; 0,35% Cu a 25 °C; vale anche in questo caso il discorso dell'indurimento della ferrite da parte del rame in soluzione metastabile. Il rame secondario appare come particelle globulari molto fini (x 500).

La segregazione del rame è di tipo inverso, come quella del nichel e del silicio, è maggiore cioè la concentrazione nell'austenite solida che nel liquido rimanente.

Potere grafitizzante

Il rame è un grafitizzante di media potenza, la sua forza è pari a circa un terzo di quella del silicio. Il massimo del suo potere lo esplica in ghise a basso tenore di silicio (1,2 ÷ 1,6%), meno energico è nelle ghise a più alto silicio (2,2 ÷ 2,8%). Rispetto a quello del silicio il potere grafitizzante del rame è meno sensibile allo spessore dei getti. L'1% di rame è in grado di controbilanciare l'effetto antigrafitizzante di 1,4% Mn o di 0,3% Cr.

Come grafitizzante il rame innalza la temperatura dell'eutettico stabile ed abbassa quella dell'eutettico metastabile (fig. 487).

Celle eutettiche e struttura della grafite

La presenza del rame affina la struttura della grafite primaria ed eutettica che si vengono così a presentare in lamelle più piccole e di forma più arrotondata.

Al rame si riconosce anche un certo effetto nucleante, rilevabile dall'aumento di celle eutettiche che si ha in una ghisa al rame rispetto ad una che ne è priva (fig. 488).

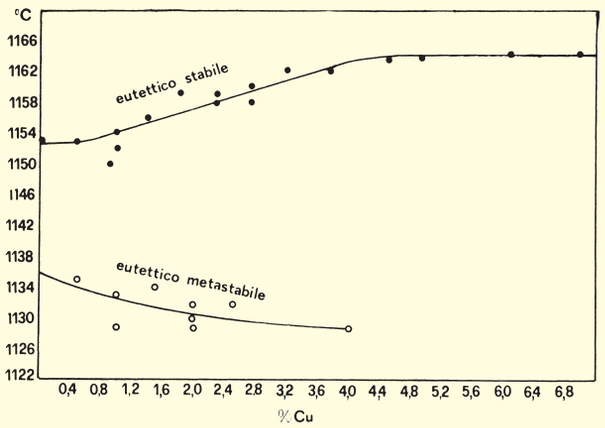


Fig. 487 - Azione del rame sulla temperatura di equilibrio di solidificazione dell'eutettico stabile e di quello metastabile [1].

Per quanto riguarda la struttura della grafite, occorre fare attenzione quando si fanno aggiunte di rame. Le leghe a base di rame, che spesso sono vendute come rottame in virtù del contenuto di questo elemento, possono contenere elementi dannosissimi ai fini della forma della grafite. Le concentrazioni massime di elementi dannosi, che possono essere presenti nelle leghe di rame, sono:

Elemento	Concentrazione massima nelle leghe di rame, %
Al	10,0
As	0,5
Sb	0,5
Be	4,0
Bi	2,0
Cd	1,0
Pb	30,0
Te	0,5
Sn	10,0
Zn	40,0

Concludendo sull'azione del rame sulla struttura primaria, accenniamo che si ritiene anche che il rame affini le dimensioni delle dendriti di austenite primaria.

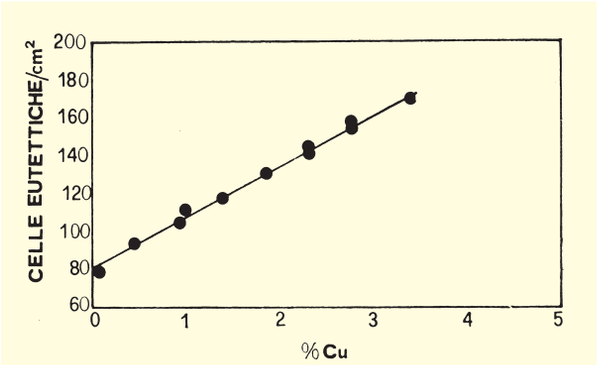


Fig. 488 - Effetto del rame sul grado di nucleazione della ghisa grigia [2].

Trasformazione eutettoidica

Il rame ha i seguenti effetti: stabilizza l'austenite (ritarda cioè la sua trasformazione) e favorisce la formazione di perlite.

Il rame agisce essenzialmente come barriera alla diffusione del carbonio rifiutato dall'austenite, il quale, trovando difficoltà a raggiungere le lamelle di grafite, è costretto a precipitare come cementite dando così luogo alla perlite. Il naso perlitico a 650 °C inizia nelle curve TTT dopo 10 ÷ 15 sec in una ghisa non legata e dopo 40 sec in una ghisa 2% Cu e 0,25% Cr. Con un'ulteriore addizione di 0,8% Mo la trasformazione avviene tra 540 e 260 °C, dando luogo a bainite.

In fig. 489 è riportato l'andamento dell'effetto perlitizzante del rame in una ghisa grigia sintetica priva di manganese.

Poiché spesso succede di doversi garantire, soprattutto nel caso di ghise grigie sferoidali perlitiche, dall'assenza di ferrite libera (alone di ferrite intorno agli sferoidi: bull eye), in fig. 490 è riportato un interessante confronto tra le proprietà perlitizzanti di rame (fig. 490 a), manganese (fig. 490b), nichel (fig. 490c) e stagno (fig. 490d). Come si vede, il più potente perlitizzante è lo stagno, il manganese tende a dare carburi ed il nichel abbassa troppo la temperatura di trasformazione (bainite). Il rame con lo 0,8% garantisce una perlitizzazione completa, grezza di colata, senza effetti collaterali dannosi. Non è neppure necessario superare l'1%, che è un limite ritenuto pericoloso a causa di una probabile azione denodularizzante.

Temprabilità

La serie di prove Jominy, riportate in fig. 491, mostra chiaramente come il rame aumenti la durezza della struttura ottenibile per tempra e, in combinazione con il molibdeno, consenta la stabilizzazione della martensite su getti di spessori notevoli.

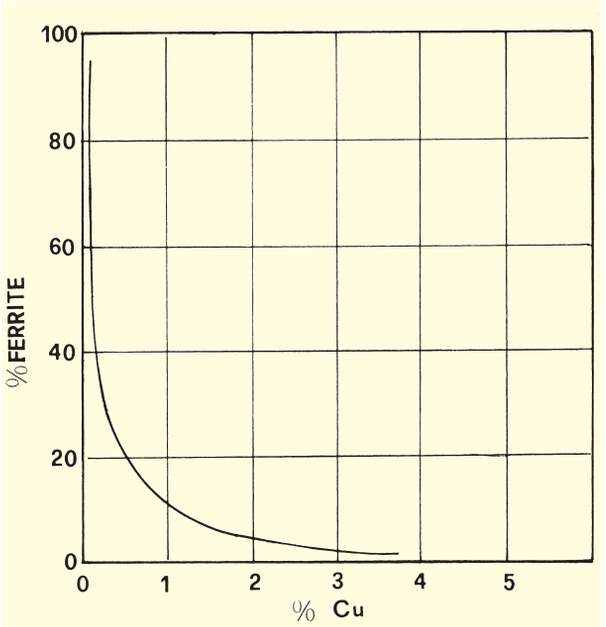


Fig. 489 - Effetto perlitizzante del rame [8].

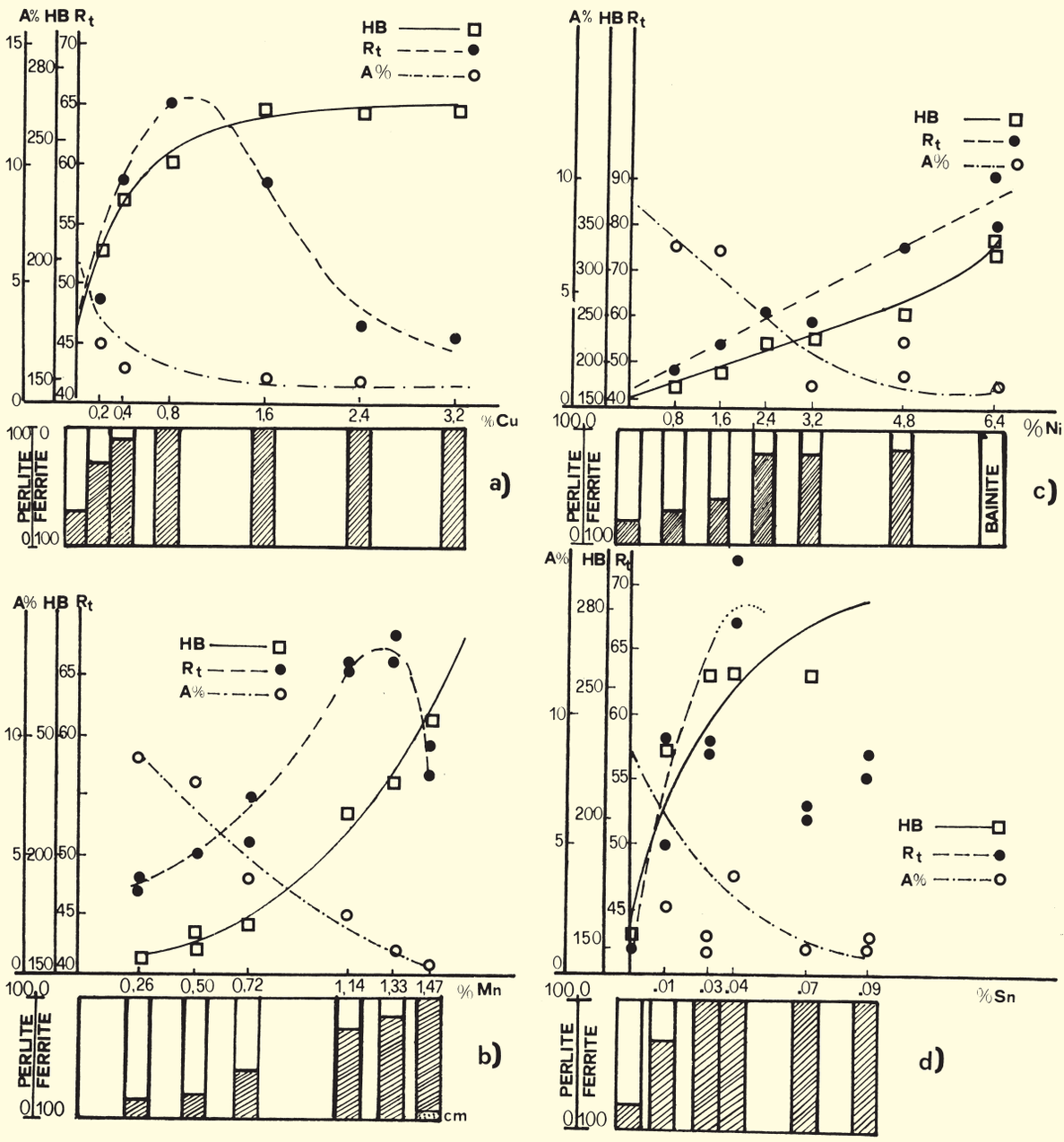


Fig. 490 - Confronto tra gli effetti perlitizzanti del rame (a), del manganese (b), del nichel (c) e dello stagno (d). Sono riportate le azioni di questi elementi, oltre che sulla percentuale di perlite, anche sull'allungamento (A%), sulla durezza Brinell (HB) e sulla resistenza a trazione (R_t) [5].

Resistenza a trazione

Attraverso la stabilizzazione della perlite e l'indurimento della ferrite, il rame aumenta ovviamente la resistenza a trazione delle ghise sino al limite massimo consentito di 3% Cu (solubilità nell'austenite eutettica). Oltre il 3% Cu la presenza di rame primario abbassa le caratteristiche delle ghise (agisce come la grafite di tipo C o di schiuma). In fig. 492 è sintetizzato l'effetto di concentrazioni crescenti di rame sulla resistenza a trazione di ghise a diverso contenuto in carbonio.

Durezza

In fig. 493 è riportato l'indurimento della ferrite di una ghisa (rispetto alla fig. 486 è ora presente il carbonio) in funzione del tenore crescente di alcuni elementi in essa disciolti. Come si vede, la solubilizzazione del rame comporta il massimo incremento di durezza della ferrite. In fig. 494 è riportato l'andamento della durezza Brinell in differenti tipi di ghise grigie, in funzione del tenore di rame.

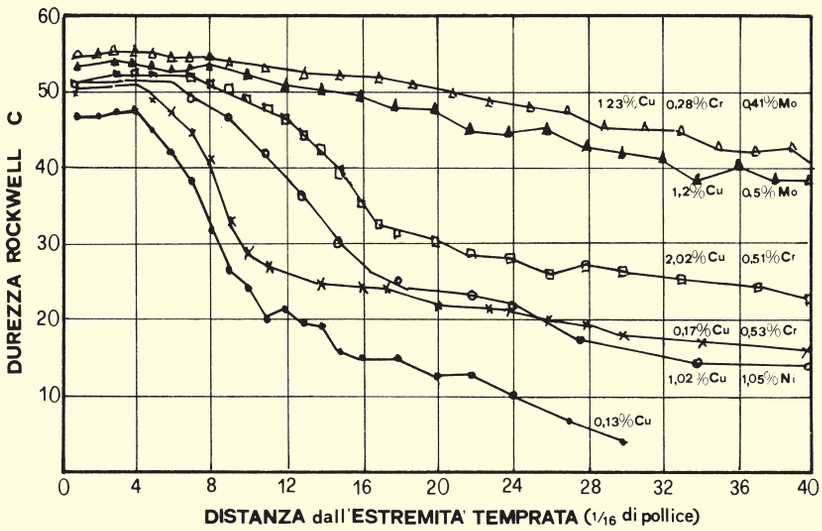


Fig. 491 - Prove Jominy di ghise grigie a diverso contenuto di rame (ghisa base 3,20% C, 2% Si, 0,6% Mn) [6].

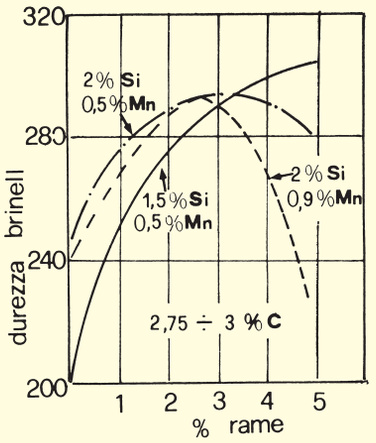


Fig. 494 - Andamento della durezza Brinell in ghise grigie a diverso contenuto di rame e di carbonio equivalente [7].

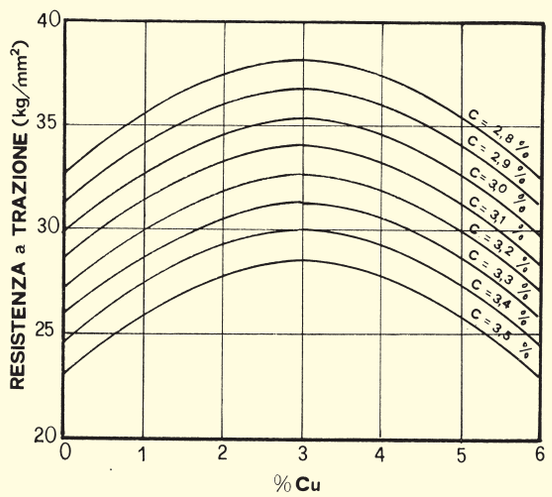


Fig. 492 - Resistenza a trazione in funzione del contenuto di rame, per ghise a diversi contenuti di carbonio [3].

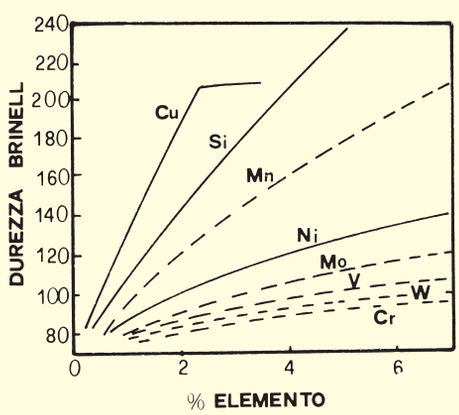


Fig. 493 - Indurimento della ferrite ad opera di diversi elementi [7].

Modulo elastico e resilienza

Il rame aumenta il modulo elastico delle ghise e ne riduce la resilienza, come del resto fanno tutti gli elementi che, solubilizzandosi nella ferrite, ne incrementano sì la durezza, ma ne riducono al tempo stesso la duttilità.

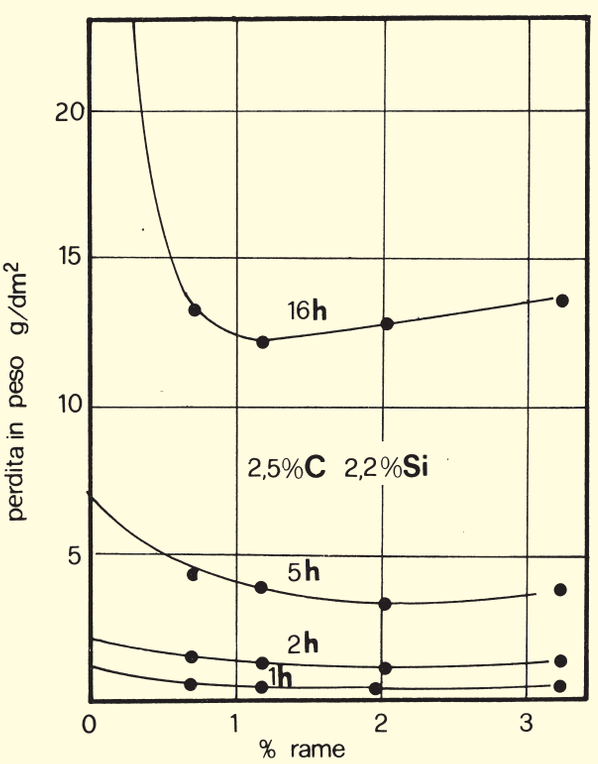


Fig. 495 - Azione del rame sull'aumento di resistenza alla corrosione in acido solforico (70%) a 130 °C [7].

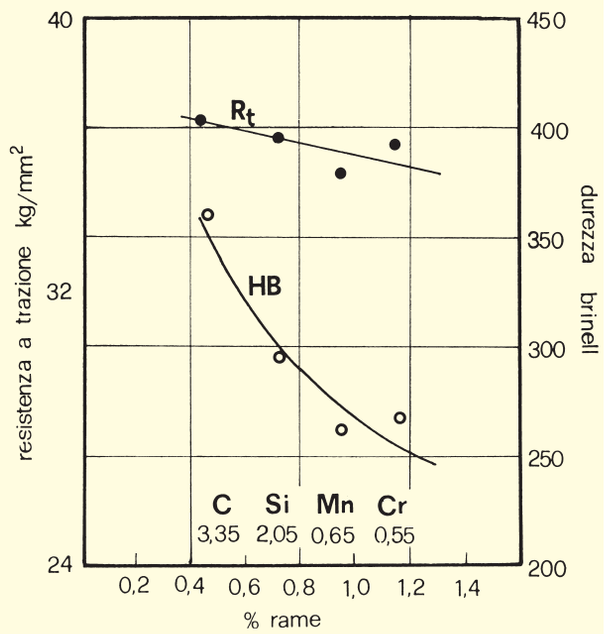


Fig. 496 - Effetto del rame sulla durezza e resistenza a trazione di una ghisa grigia contenente 0,55% Cr [7].

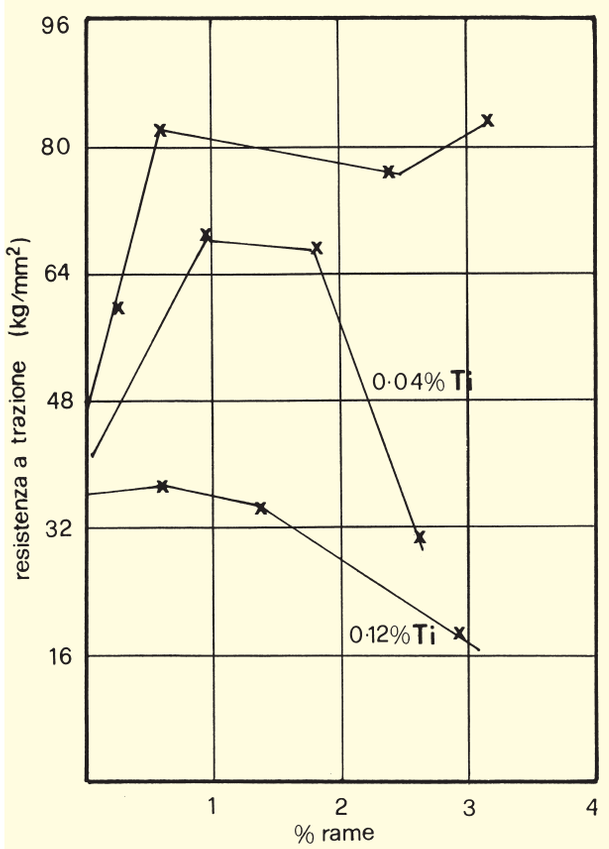


Fig. 497 - Effetto sulla desferoidizzazione della presenza contemporanea di rame e titanio [7].

Ghise grigie

Oltre agli effetti di grafitizzazione e stabilizzazione della perlite a cui si è già accennato, il rame migliora la resistenza alla corrosione delle ghise grigie (0,25 ÷ 1% Cu). In fig. 495 è riportato l'effetto benefico del rame sulla resistenza alla corrosione in H_2So_4 (70%) a 130 °C, la ghisa base ha analisi 2,5% C, 2,2% Si.

Nelle ghise grigie il rame è di solito impiegato insieme ad altri elementi di lega. Accanto al cromo (0,55%), il rame è in grado di evitare il pericolo di formazione di carburi, permettendo di ottenere una ghisa di elevate qualità ed a basso costo. In fig. 496 è riportata questa azione del rame, al crescere del suo contenuto si abbassa la durezza Brinell causata dai carburi, senza che si abbassino le caratteristiche a trazione.

Così, oltre che con il cromo, il rame è impiegato anche per moderare l'azione carburigena di altri elementi che danno alla ghisa elevate doti di resistenza, quali il vanadio (0,2 ÷ 0,5% V abbinato a 2% Cu), il molibdeno, il manganese.

Ghise sferoidali

In passato il rame era considerato un elemento assolutamente negativo, perché antinodularizzante, nelle ghise sferoidali. In realtà l'effetto negativo del rame è esaltato dalla presenza di altri elementi quali titanio, piombo, antimonio, bismuto, alluminio. In fig. 497 è mostrato come sia il titanio a rendere particolarmente dannosa la presenza del rame nelle ghise sferoidali. In linea di massima comunque, anche in assenza di elementi sovversivi, non è utile andare oltre lo 0,8% Cu nelle ghise sferoidali. Con una simile concentrazione è già possi-

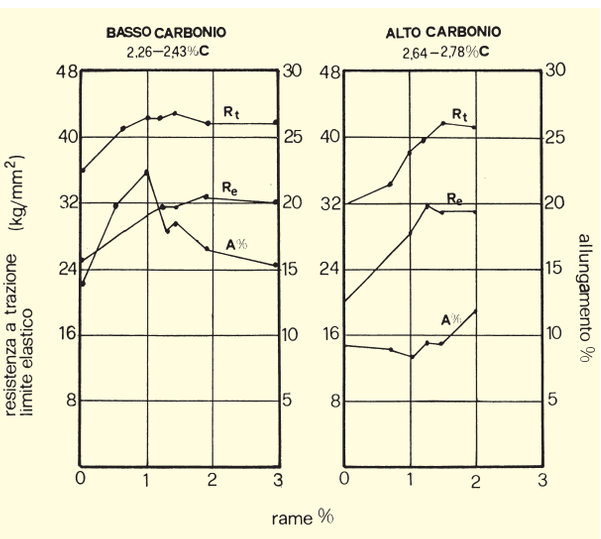


Fig. 498 - Proprietà meccaniche di ghise malleabili ad alto e basso carbonio, contenenti rame [7].

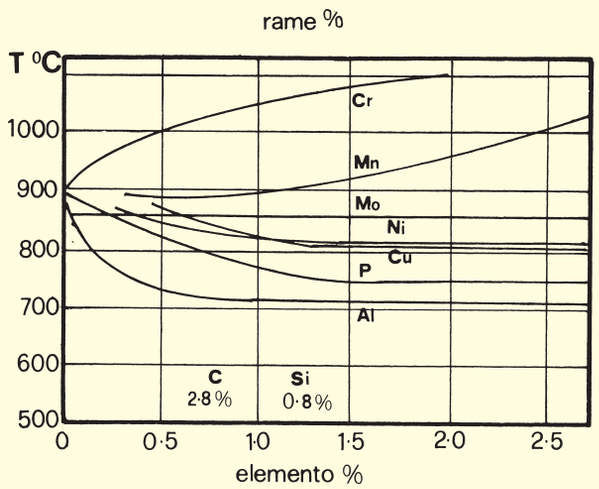


Fig. 499 - Azione di diversi elementi sulla temperatura di grafitizzazione di ghise malleabili [7].

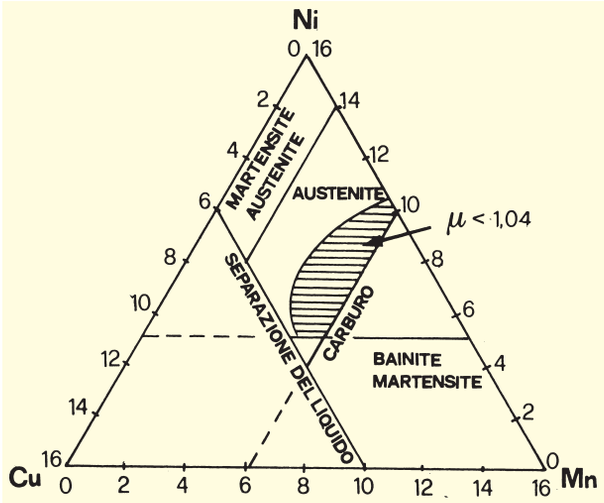


Fig. 500 - Diagramma strutturale ternario di ghise contenenti nichel, rame e manganese [7].

bile (fig. 490a) sfruttare l'effetto stabilizzante della perlite provocato dal rame.

Ghise malleabili

Gli effetti favorevoli del rame possono essere così sintetizzati: aumenta la resistenza (fig. 498) e favorisce la malleabilizzazione. Il contenuto di rame va limitato però all'1% per evitare una dannosa grafitizzazione primaria. Con un simile tenore si riesce già ad aumentare di un 25% la velocità di grafitizzazione per ricottura, sia nel primo che nel secondo stadio. In fig. 499 è riportata l'azione di vari elementi sulla temperatura di grafitizzazione delle ghise malleabili.

Ghise speciali

Il rame, come elemento a struttura cubica a facce centrate, stabilizza l'austenite. A causa della sua scarsa solubilità nel liquido non è comunque in grado di portare, da solo, l'austenite stabile a temperatura ambiente. Può essere però usato per sostituire, con vantaggio economico, parte del nichel (austenitizza completamente a partire da concentrazioni superiori al 15%).

In fig. 500 è riportato il diagramma ternario che permette di bilanciare i contenuti di Ni, Mn e Cu per ottenere nella maniera più economica le ghise austenitiche. La zona tratteggiata è quella nella quale si hanno le caratteristiche magnetiche ideali (permeabilità magnetica inferiore ad 1,4) per impieghi in motori elettrici.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. DILEWIJINS, C. DEFRANCQ - Influence des elements cuivre et nickel sur les temperatures eutectiques stable et metastable de la fonte - 33° Int. Found. Congress, New Deli, India 1966, Memoria n. 1.

[2] J. DILEWIJNS, A. DE SY - Effetto del rame nella ghisa grigia - Fonderia Italiana, 1966, pp. 409-423.

[3] C. CORSETTI, G. SACCHI - Contributo allo studio del rame nelle ghise - Fonderia Italiana, 1962, pp. 83-88.

[4] A. DE SY, Considerazioni teoriche sull'influenza del rame nelle ghise grigie - Fonderia Italiana, 1963, pp. 47-52.

[5] A. DE SY, J. FOULON - La suppression systematique de la ferrite de formation eutectoide - 21° Int. Found. Congress, Firenze, Italia, 1954.

[6] T. R. BARUCH, I. B. ELMAN - Hardenability of alloyed cast iron containing copper - Foundry, dicembre 1963, pp. 106-108.

[7] J. FOULON, A. DE SY - L'influence du cuivre sur quelques proprietés des fontes grise - 22° Int. Found. Congress, Paris 1953.

[8] J. G. PEARCE, K. BROMAGE - Copper in cast iron - Published by Hutchinson of London, for the « Copper Development Association » 1964.

[9] A. DE SY, J. DILEWIJNS, F. CRUYERE - Leghe al rame per inoculazione della ghisa - Fonderia Italiana 1964, pp. 409-418.

[10] J. G. PEARCE - Kupfer in Temperguss - Giesserei, gennaio 1964 pp. 39-45.

[11] K. RÖHRIG - Kupfer in Gusseisen mit Kugelgraphit - Giesserei gennaio, 1964, pp. 33-39.

[12] K. WAGNER, W. FRIEDRICH - Untrsuchungen des Einflusses von Kupfer und Zinn auf die mechanischen Eigenshaften von Gusseisen mit lamellengraphit - Giesserei, ottobre 1965, pp. 722-731.

[13] K. P. BUNIN, N. I. REPINA, A. I. YATSENKO - Influence of copper on the primary structure of cast iron - Russian Castings Prod. 1966, pp. 219-222.

[14] B. THYBERG, Progress in the development of high-duty malleable cast iron - Fondry Trade J. Agosto 1957, pp. 213-224.

[15] C. ROONEY, C. C. WARRY, P. C. ROSENTHAL, C. R. LOPER, R. W. HEINE, Tin and copper in gray cast iron - AFS Trans. 1971, pp. 189-211.

[16] E. C. PIGOTT - Cast iron and steel - Influence and commercial applications of constituents elements - Iron and Steel, 1947, pp. 93-95.

[17] R. BARTON - The influence of alloyng elements in cast iron - BCIRA J. 1960, pp. 567-584.

[18] M. G. HENON - Quelques fontes au nickel-cuivre-chrome - Fonderie, 1958, pp. 3-18.

[19] K. E. ROSE, C. H. LORIG - Effect of copper addition containants on mechanical properties of gray iron. Trans. AFS, 1947, pp. 89-101.

[20] T. LEVIN, P. C. ROSENTHAL, C. R. LOPER, R. W. HEINE - Tin and copper in ductile iron - AFS Trans. 1971, pp. 493-514.

[21] H. CORNELIUS - Kupfer in technischen Eisen - Ed. Springer - Berlin 1940.

[22] CISAR - Ghise al rame - 1965.

SELENIO

Simbolo chimico: Se; N° atomico: 34; Peso atomico: 78,96; Densità: 4,79 g/cm³; Temperatura di fusione: 217 °C; Temperatura di ebollizione: 685 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 2,4; Calore di vaporizzazione: 3,34 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,25 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,08 micro-ohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,00001 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,084 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,40 Å; Stato di ossidazione: 6, 4, —2.

Il selenio appartiene allo stesso gruppo del Sistema Periodico dello zolfo e del tellurio. Ha certamente, come lo zolfo, un effetto ritardante sulla crescita delle celle eutettiche, il che si traduce in un ingrossamento delle lamelle di grafite. Quando il ritardo nella crescita dell'eutettico stabile diventa eccessivo, si può avere una stabilizzazione della solidificazione bianca. Accanto alla azione ritardante della crescita, il selenio ha anche, come del resto lo zolfo, un effetto nucleante se è presente il manganese. Si ha così che la tempra primaria, invece che essere aumentata, diminuisce in ghise contenenti manganese quando è presente il selenio.

Probabilmente si viene a formare un seleniuro di manganese che agisce da inoculante della grafite lamellare alla stessa maniera del solfuro di manganese.

Rallentando la diffusione del carbonio, il selenio agisce anche da stabilizzatore della perlite, per cui è in grado, in piccole percentuali, di aumentare la resistenza a trazione e la durezza di ghise in cui era presente della ferrite libera.

Le concentrazioni sperimentate di selenio sono state di 0,02%, 0,08% e 0,15%.

L'effetto ritardante della crescita dovuto al selenio è esaltato da idrogeno e tellurio.

Nelle ghise sferoidali il selenio è assolutamente da evitarsi perché, come lo zolfo, consumerebbe inutilmente parte della lega sferoidizzante al magnesio.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. V. DAWSON - Effect of selenium on the structure and properties of gray iron - Iron and Steel, 1970, pp. 397-400.

[2] J. V. DAWSON - Inflyence of Se, Te and hydrogen on solidificution of pure Fe-C-Si alloys - AFS Cast Metals J., 1969, settembre pp. 138-144.

SILICIO

Simbolo chimico: Si; N° atomico: 14; Peso atomico: 28,086; Densità: 2,33 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.410 °C; Temperatura di ebollizione: 2.680 °C; Struttura cristallina: tetraedrica; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 40,6 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 11,1 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,10 micrоohms⁻¹; Conducibilità termica· 0,20 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,162 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,32 Å; Stato di ossidazione: 4.

L'azione grafitizzante alla solidificazione e ferritizzante allo stato solido di questo elemento è stata così ripetutamente trattata, lungo l'arco dell'intera opera, da rendere superfluo il riportarla nuovamente in questa sede.

STAGNO

Simbolo chimico: Sn; N° atomico: 50; Peso atomico: 118,69; Densità: 7,30 g/cm³; Temperatura di fusione: 231,9 °C; Temperatura di ebollizione: 2.270 °C; Struttura cristallina: tetragonale; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 70 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,72 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,088 micrоohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,16 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,054 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,62 Å; Stato di ossidazione: 4, 2.

Lo stagno è l'elemento che, senza svolgere alla solidificazione un'azione carburigena, si comporta come il più potente stabilizzatore della perlite. Bastano concentrazioni di 0,06% Sn (sferoidale), 0,1% Sn (grigia a basso fosforo), 0,2% Sn (grigia ad alto fosforo) per ottenere la completa eliminazione della ferrite libera in getti sino a 60 ÷ 80 mm di spessore. Di norma lo stagno si aggiunge come metallo puro in siviera od a fusione ultimata.

Ghise grigie

Alla solidificazione lo stagno ha un comportamento assolutamente neutrale: non favorisce né sfavorisce la profondità di tempra. Questo suo comportamento lo rende preferibile a cromo e manganese come perlitizzante delle ghise grigie. Lo assimila al rame, rispetto al quale però ha un potere perlitizzante 16 volte superiore.

L'azione dello stagno sull'aspetto delle lamelle di

grafite non è molto marcata, per cui è contraddittoria in letteratura. I più propendono per un leggero affinamento.

La perlitizzazione è la funzione principale che è chiamato a svolgere lo stagno nelle ghise grigie. Quasi tutti gli Autori sono d'accordo che per spessori di 30 mm basti lo 0,05% Sn a completare la perlitizzazione e che per spessori di 60 mm basti lo 0,1% Sn. Nel caso la ghisa contenga molto fosforo (0,6%), è necessario aumentare la quantità di stagno (0,2% Sn).

Durezza

Le prime aggiunte di stagno (sino a 0,05%) aumentano rapidamente la durezza (fig. 501), a causa del passaggio ferrite-perlite. Le successive aggiunte rallentano l'incremento di durezza. L'aumento del tenore di stagno sino a 0,35% non comporta modifiche di finezza della perlite, né di indurimento della ferrite.

Resistenza a trazione

E' accertato che la resistenza a trazione passa per un massimo al crescere del tenore di stagno e quindi decade. Alcuni riferiscono che la caduta si ha oltre lo 0,05%, altri oltre lo 0,1%, o per concentrazioni ancora più elevate. Dalla fig. 501 si può notare che molto dipende dagli altri componenti presenti nella ghisa. Nelle ghise affinate (tipo Vantit) (fig. 501a) il massimo è situato in corrispondenza di concentrazioni abbastanza elevate di stagno (0,2÷0,3%), nelle ghise più impure il massimo si ha in corrispondenza dello 0,1% Sn (fig. 501b). Noi riteniamo che sia buona norma non superare lo 0,1% Sn, come aggiunta perlitizzante per ghise grigie lamellari di tipo A. Naturalmente nella decisione va tenuto in conto anche lo spessore dei getti.

Resistenza all'urto

Generalmente decade rapidamente al crescere del tenore di stagno (elemento a segregazione diretta), anche se (fig. 502) le grosse differenze rispetto alla ghisa senza stagno si hanno solo oltre lo 0,1% Sn. E' anche per questa ragione che si sconsiglia di superare questa concentrazione.

Modulo elastico

Lo 0,1% Sn aumenta del 5% il modulo elastico di una ghisa grigia ipoeutettica ed abbassa leggermente quello di una ghisa ipereutettica.

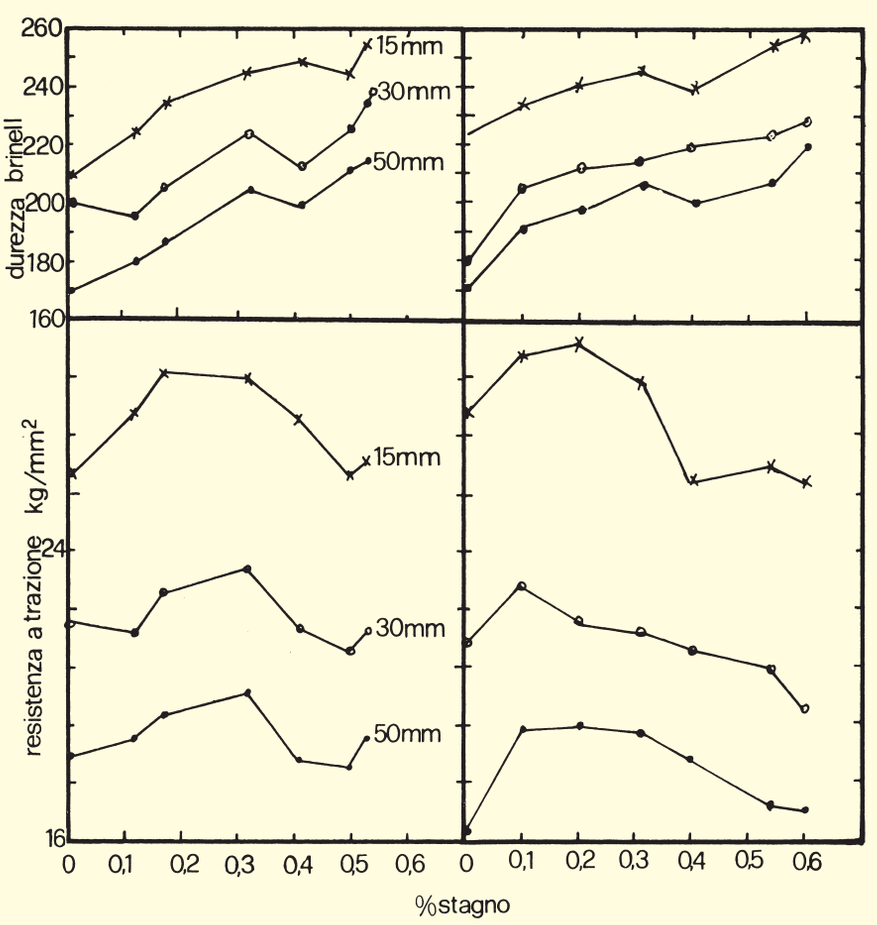


Fig. 501 - Caratteristiche meccaniche in funzione del tenore di stagno e dello spessore per ghise di seconda fusione preparate a partire da ghisa in pani iperpura del tipo Vantit (a) e da ghisa in pani ematite (b) [1].

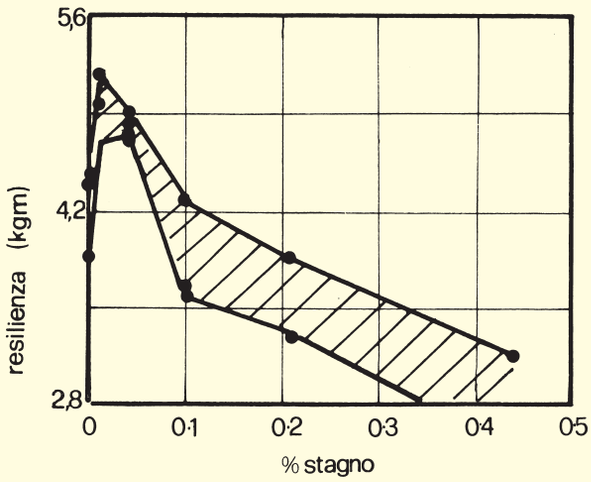


Fig. 502 - Resilienza di una ghisa meccanica (3,26% C, 2,01% Si, 0,70% Mn, 0,87% S, 0,108% P) in funzione del tenore di stagno. Barrotti da 30 mm [2].

Rigonfiamento a caldo

Per condizioni di esercizio superiori a 650 °C, lo stagno (0,14%) diminuisce il rigonfiamento per ossidazione e ferritizzazione della matrice (fig. 503).

Formazione di scaglia per ossidazione a caldo

Lo stagno (0,06%) (fig. 504) riduce l'aumento in peso per ossidazione dei getti di ghisa a 500 °C.

Lavorabilità

Lo stagno (0,1%) migliora la lavorabilità di una G 26, tanto da ripagare, in velocità di avanzamento dell'utensile ed in durata dello stesso, il costo della sua aggiunta.

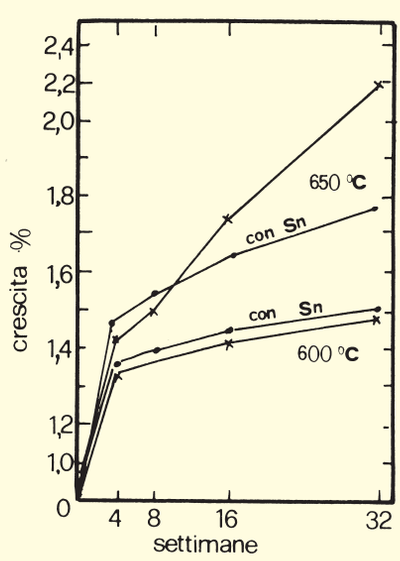


Fig. 503 - Diminuzione della crescita a caldo (650 °C) per agginuta di 0,14% Sn ad una ghisa contenente 2% Si [2].

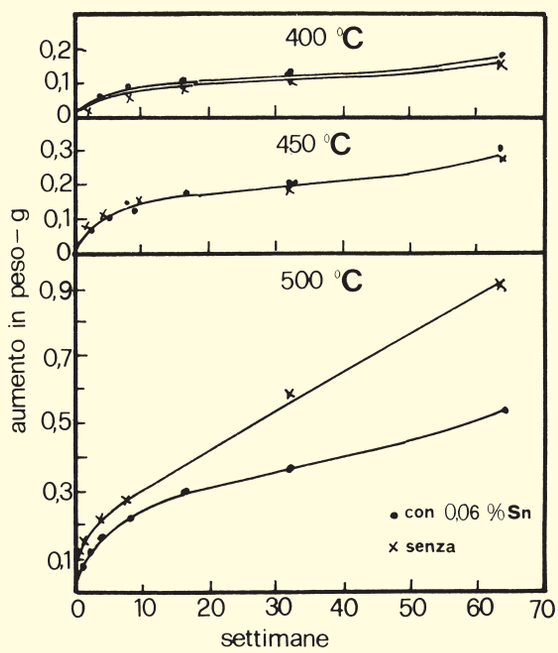


Fig. 504 - Riduzione dell'ossidazione a 500 °C mediante aggiunta di 0,06% Sn [2].

Ghise sferoidali

Sino allo 0,06% lo stagno non ha alcun effetto negativo sul grado di sferoidizzazione della grafite, né sull'incremento di carburi liberi. Oltre lo 0,06% lo stagno, pur non modificando il grado di sferoidizzazione, provoca la precipitazione di grafite al bordo di congiungimento delle celle eutettiche, il che fa decadere notevolmente le caratteristiche della ghisa sferoidale. In fig. 505 è riportato l'effetto perlitizzante dello stagno in funzione dello spessore di getti di ghisa sferoidale.

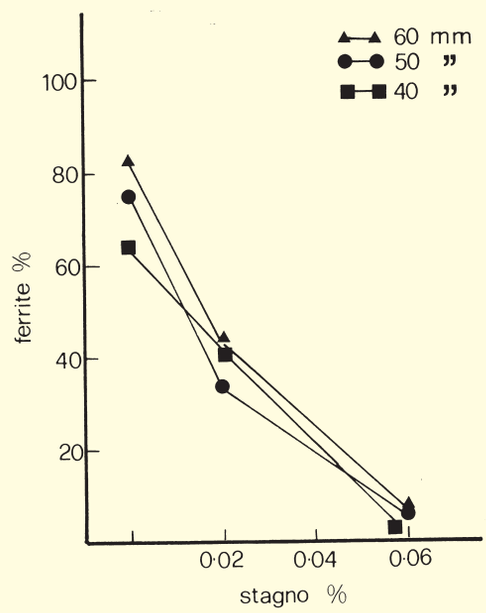
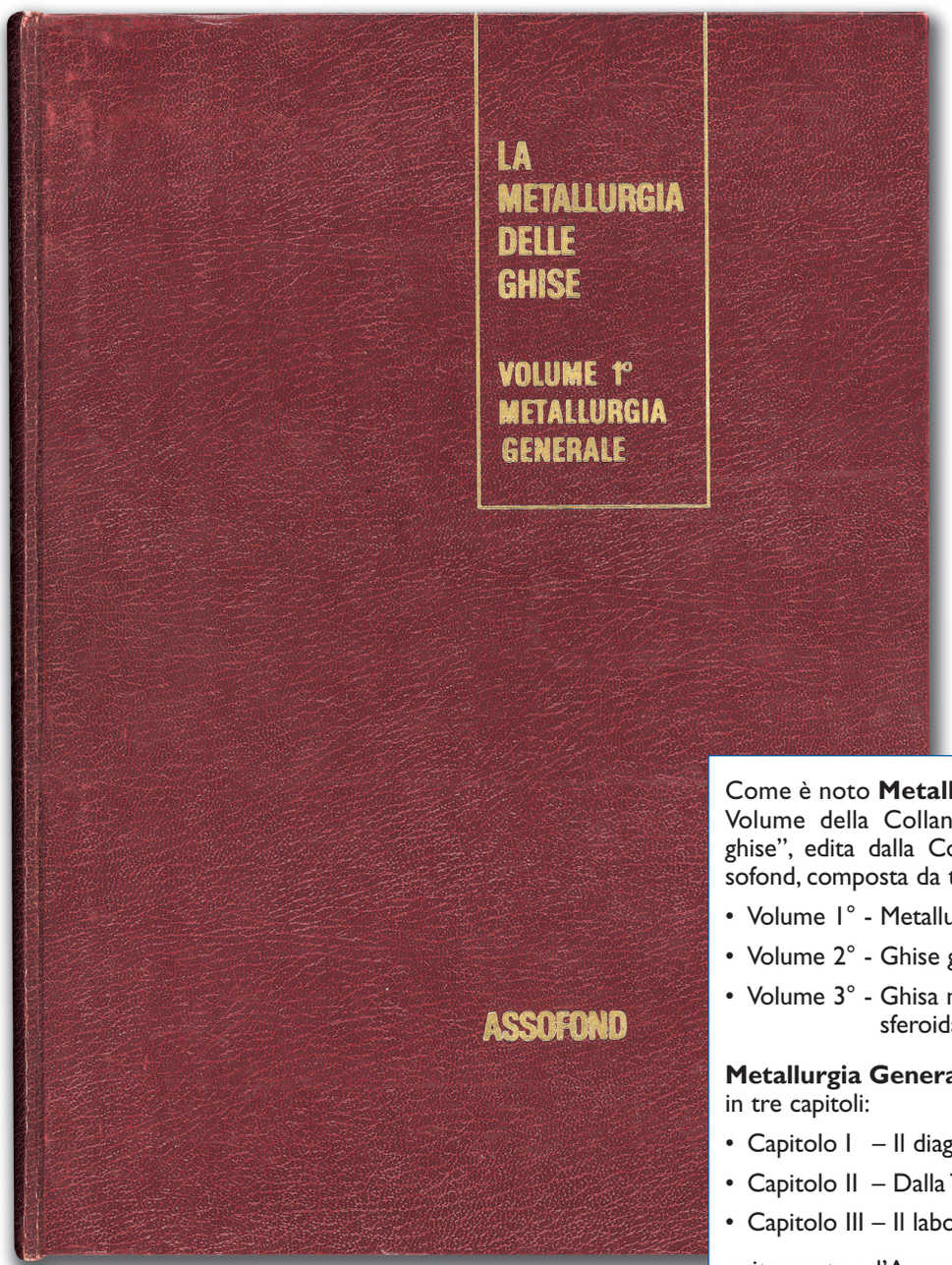


Fig. 505 - Effetto perlitizzante dello stagno in getti di ghisa sferoidale aventi differenti spessori [3].

CONTINUA

L'importanza della metallurgia

Trentatreesima 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.

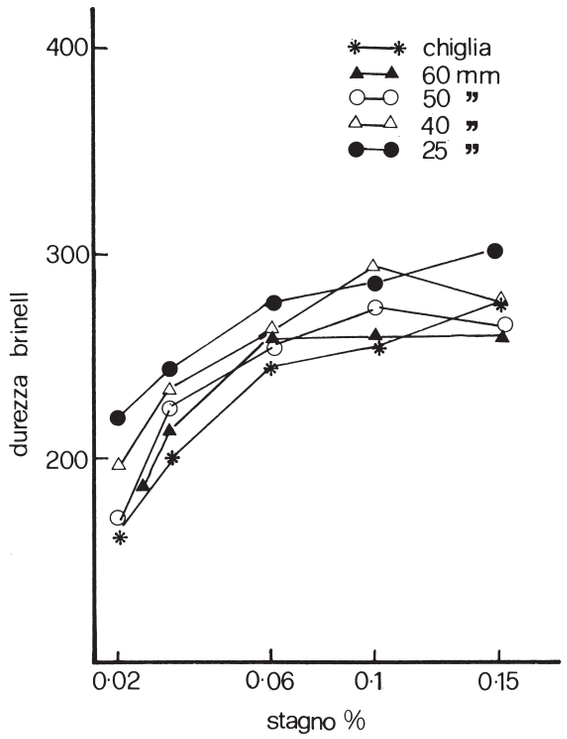


Fig. 506 - Durezza Brinell di getti in ghisa sferoidale grezzi di colata in funzione dello spessore e del contenuto di stagno [3].

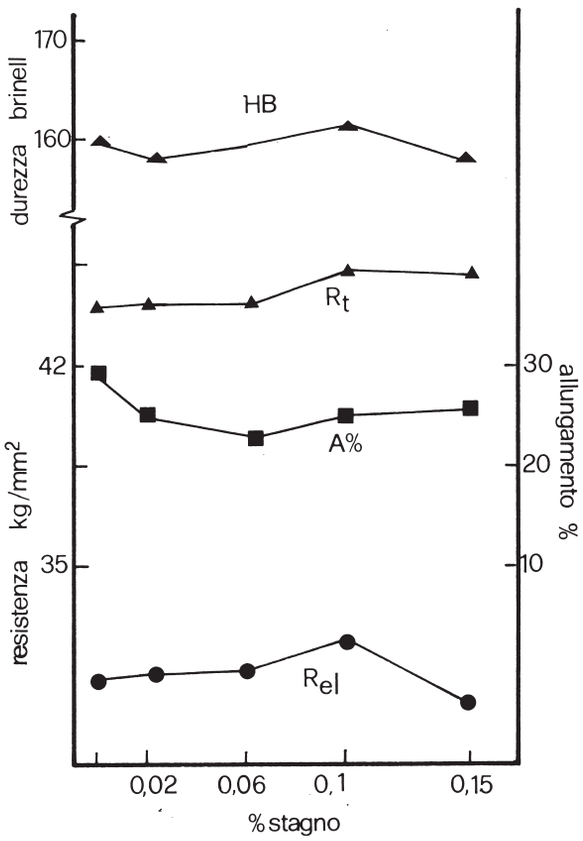


Fig. 508 - Proprietà meccaniche di ghise sferoidali ferritiche ricotte, in funzione del tenore di stagno [3].

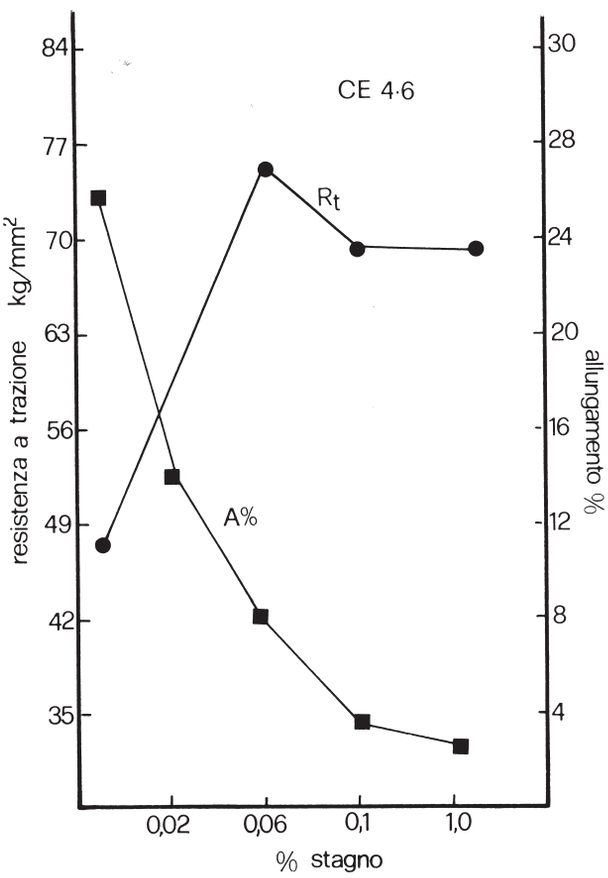


Fig. 507 - Resistenza a trazione di ghise sferoidali grezze di colata in funzione del tenore di stagno [3].

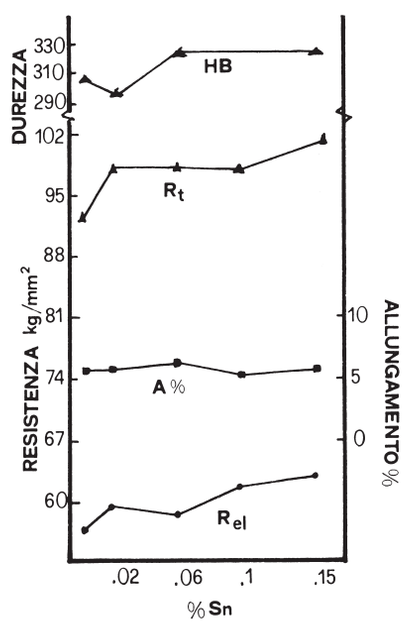


Fig. 509 - Proprietà meccaniche di ghise sferoidali perlitiche normalizzate, in funzione del tenore di stagno [3].

Durezza

In fig. 506 è riportato l'andamento della durezza Brinell in funzione delle aggiunte di stagno e dello spessore dei getti in ghise sferoidali grezze di colata. L'aumento di durezza, quando la perlitizzazione è già completata (0,06% Sn) non è ovviamente così marcato come nel tratto in cui si va eliminando la ferrite.

Resistenza a trazione

Anche nelle ghise sferoidali si ha un massimo e poi un decadimento delle caratteristiche a trazione in funzione dello stagno aggiunto. In questo caso il massimo si ha in corrispondenza di 0,06% Sn (fig. 507). L'allungamento decade mano a mano che si stabilizza la perlite grezza di colata.

Il limite di 0,06% Sn nell'optimum di resistenza a trazione è dovuto al generarsi della grafite intercellulare.

Per le ghise sferoidali ferritiche ricotte lo stagno non provoca (fig. 508) alcun cambiamento delle caratteristiche meccaniche, il che sta a significare che lo stagno non entra in soluzione nella ferrite per rinforzarla. Nelle ghise sferoidali ferritiche grezze di colata si deve ovviamente evitare la presenza dello stagno.

Nelle ghise sferoidali normalizzate (fig. 509) lo stagno migliora leggermente le caratteristiche meccaniche, forse perché ne aumenta la temprabilità all'aria.

Ghise malleabili

Sino allo 0,05% lo stagno non sembra avere alcun effetto sul primo stadio di ricottura, ma già con lo 0,02% inizia a ridursi la velocità del secondo stadio. Va quindi controllato il contenuto di stagno della ghisa in pani per malleabile ed evitare rottame stagnato.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. N. J. GILBERT - Effect of tin on the structure and properties of grey cast irons containing up to 0,6% P. BCIRA J. 1964, pp. 298-312.

[2] C. ROONEY, C. C. WANG, P. C. ROSENTHAL, C. R. LOPER - Tin and copper in gray cast iron - AFS Trans. 1971, pp. 189-212.

[3] T. LEVIN, P. C. ROSENTHAL, C. R. LOPER, R. W. HEINE - Tin and copper in ductile iron - AFS Trans. 1971, pp. 493-514.

[4] D. P. IVANOV, I. A. VASHUKOV, I. V. DYBENKO - Influence of tin on the structure and properties of cast iron - Russian Castings Prod. 1972, pp. 362-363.

[5] H. W. LOWNIE - Use of pig iron in iron foundries - Trans. AFS 1956, pp. 104-124.

STRONZIO

Simbolo chimico: Sr; N° atomico: 38; Peso atomico: 87,62; Densità: 2,6 g/cm³; Temperatura di fusione: 768 °C; Temperatura di ebollizione: 1.380 °C; Struttura cristallina: cubica a facce centrate; Elettronegatività: 1; Calore di vaporizzazione: 33 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,1 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,043 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,176 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,176 cal/g/°C; Raggio atomico: 2,15 Å; Stato di ossidazione: 2.

Lo stronzio è un elemento alcalino-terroso come calcio e bario e come essi ha, nei confronti delle ghise, un impiego come inoculante. Un ferro-silicio contenente il 2% Sr ed un basso quantitativo di calcio ed alluminio, è risultato essere il più potente inoculante oggi conosciuto. In fig. 510 è riportata a confronto la diminuzione di profondità di tempra ottenuta con il Fe-Si-Sr rispetto a quella ottenuta con il Fe-Si tradizionale e con il SMZ In fig. 511 sono invece messi a confronto i conteggi di sferoidi ottenuti con Fe-Si e Fe-Si-Sr come postinoculanti. L'inoculante a base di stronzio diminuisce più la profondità di tempra di quanto non aumenti le celle eutettiche. Ciò torna utile al fine di evitare il ritiro.

Calcio ed alluminio eventualmente presenti nel ferro-silicio annullano l'effetto inoculante dello stronzio; anche il cerio neutralizza l'azione dello stronzio.

Un vantaggio derivante dall'uso di ferro-silicio contenente stronzio è quello di permettere la riduzione del

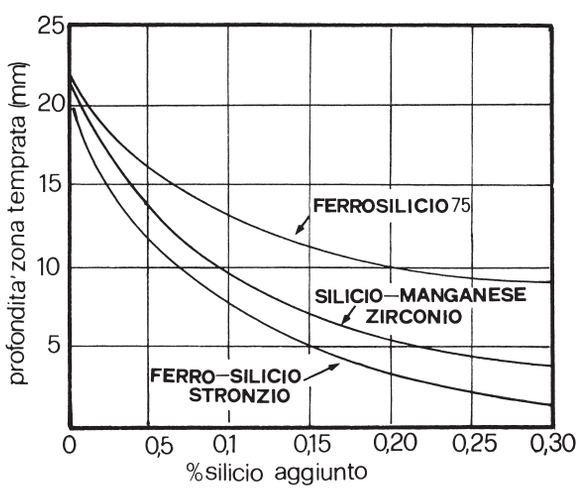


Fig. 510 - Confronto tra il potere inoculante di prodotti tradizionali e ferro-silicio contenente stronzio [2].

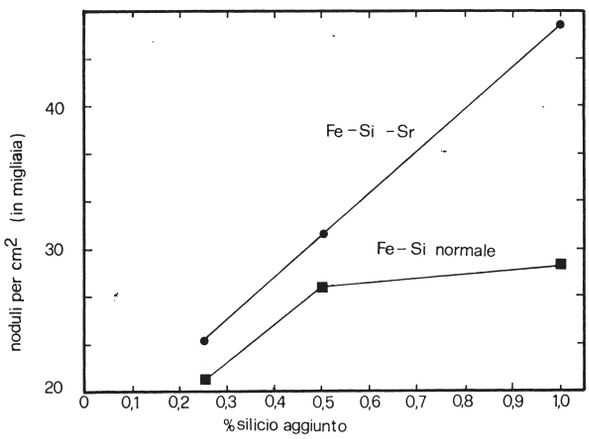


Fig. 511 - Azione sulla nodularizzazione di ferro-silicio normale e ferro-silicio-stronzio [1].

tenore di alluminio della ghisa (parte del quale proviene dagli inoculanti tradizionali a base di silicio). Ciò può tornare utile nel caso in cui si abbiano pinholes da idrogeno: l'alluminio incrementa il contenuto in questo gas per scissione dell'umidità delle forme in cui è colata la ghisa.

Il nome commerciale del ferro-silicio-stronzio è *Superseed.*

BIBLIOGRAFIA

[1] J. V. DAWSON - The stimulating effect of strontium on ferro-silicon and other silicon-containing inoculants - Modern Castings, 1966 maggio, pp. 171-177.

[2] R. A. CLARK, T. K. McCLUHAN - American experience with a new strontium inoculant in gray iron - AFS Trans. 1966, pp. 394-400.

[3] Il « Superseed » per l'inoculazione della ghisa - Fonderia, 1969, p. 110.

TALLIO

Simbolo chimico: Tl; N° atomico: 81; Peso atomico: 204,37; Densità: 11,85 g/cm³; Temperatura di fusione: 303 °C; Temperatura di ebollizione: 1.407 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,8; Calore di vaporizzazione: 42,4 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,22 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,046 microohms^{-1}; Conducibilità termica: 0,083 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,031 cal/g-atomo; Raggio atomico: 1,75 Å; Stato di ossidazione: 3, 1.

Il tallio è stato sperimentato in piccole quantità (0,01%) come carburigeno per getti massicci di ghisa bianca. Come altri elementi (Bi, Sb, In) ha dimostrato di avere un effetto sbiancante solo se aggiunto a temperature superiori a quella di sua ebollizione.

Il tallio ha anche un moderato effetto denodularizzante a partire da 0,1%.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. R. LOPER, R. W. HEINE - Heavy white iros sections - British Foundryman, 1961, pp. 469-483.

[2] M. V. MOZHAROV - Microdistribution of Te, Sn, Tl, Cd, In and Ag in cast iron - Steel in the USSR, 1972, pp. 634-637.

TELLURIO

Simbolo chimico: Te; N° atomico: 52; Peso atomico: 127,60; Densità: 6,24 g/cm³; Temperatura di fusione: 449,5 °C; Temperatura di ebollizione: 989,8 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 2,1; Calore di vaporizzazione: 11,9 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 4,28 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 10^{-6} microohms^{-1}; Conducibilità termica: 0,014 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,047 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,60 Å; Stato di ossidazione: 6, 4, —2.

Il tellurio appartiene allo stesso gruppo del Sistema Periodico di zolfo e selenio e, esasperandole, esplica nelle ghise le stesse funzioni di questi 2 elementi.

Il tellurio ha un fortissimo potere sottoraffreddante nei confronti della solidificazione eutettica e quindi stabilizza drasticamente la solidificazione bianca. E' appunto per questa sua caratteristica che è impiegato in fonderia sia come polvere racchiusa in contenitori di rame o di ghisa ed aggiunta in siviera, sia come componente di vernici delle forme.

Sul potere temprante primario del tellurio agisce, oltre al tenore di carbonio, silicio ed allo spessore dei getti, anche il contenuto di idrogeno e manganese, allo aumentare dei quali anch'esso aumenta.

In fig. 512 è riportata la profondità della zona temprata in funzione del diametro delle provette al crescere del tenore di tellurio in una ghisa base con 3,5% C, 1,8% Si e 0,6% Mn.

La quantità ottimale di tellurio per ottenere la frattura bianca in barrotti sino a 30 mm varia da 0,025% a 0,03%; mentre per avere uno strato bianco superficiale basta 0,005 ÷ 0,02% di tellurio.

In fig. 241 sono riportati i diagrammi strutturali sino a 48 mm per ghise con 0,01% Te.

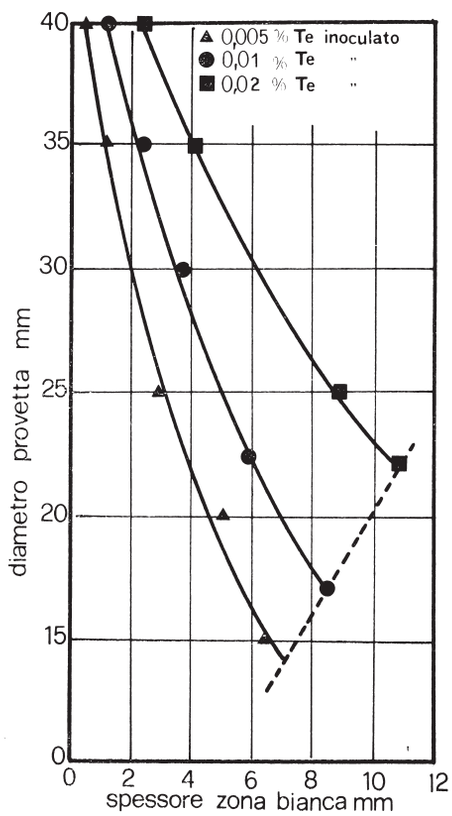


Fig. 512 - Variazione della profondità di tempra in funzione delle aggiunte tellurio e della velocità di raffreddamento (spessore provette) [1].

Come accade per elevati tenori di zolfo, anche con quantità di tellurio intorno a 0,002% aggiunte a ghise ipereutettiche successivamente inoculate con ferro-silicio, è possibile ottenere la sferoidizzazione della grafite. Il campo operativo è comunque molto ristretto (spessori, tenori di idrogeno, assenza di manganese) e le proprietà meccaniche non subiscono notevoli miglioramenti.

In tenori molto bassi, quando non ha ancora effetto carburigeno, il tellurio provoca la degenerazione della grafite con caduta delle proprietà meccaniche. E' quindi un'impurezza da tenere sotto controllo.

I vapori di tellurio, anche se non sono tossici, provocano fastidiosi disturbi di *alitosi,* che possono durare anche parecchi giorni.

Nella ghisa malleabile sono state sperimentate aggiunte di tellurio da solo ed in combinazione con B + Al e Ti + B + Al. Si è sempre ottenuta la soppressione delle zone trotate e l'aumento del numero di noduli, ma miglioramenti delle caratteristiche meccaniche si sono solo avute nel caso di un'aggiunta di 0,003% Te, 0,004% B, 0,015% Al e 0,12% Ti. Negli altri casi soprattutto l'allungamento subiva delle drastiche diminuzioni.

BIBLIOGRAFIA

[1] G. ZIRBO - Influence du tellure sur la structure de la fonte grise - Fonderie, 1972, pp. 43-48.

[2] J. V. DAWSON - Formation of nodular graphite structure by tellurium in cast iron - AFS Cast Metals Res. J. 1970, settembre, pp. 11-113.

[3] H. NIESWAAG, A. J. ZUITHOFF - The occurrence of nodules in cast iron containing small amounts of tellurium - AFS Cast Metals Res. J. 1971, dicembre, pp. 165-170.

[4] M. DECROP - Quelques expérience sur la trempe primaire des fontes - Fonderie 1966, pp. 299-316.

[5] R. L. NARO, J. F. WALLACE, Trace elements in cast irons - AFS Trans. 1969, pp. 311-322.

TITANIO

Simbolo chimico: Ti; N° atomico: 22; Peso atomico: 47,90; Densità: 4,51 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.668 °C; Temperatura di ebollizione: 3.260 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,5; Calore di vaporizzazione: 106,5 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 3,7 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,024 microohms⁻¹; Calore specifico: 0,126 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,47 Å; Stato di ossidazione: 4, 3.

Il titanio è un elemento alfageno (stabilizza la ferrite) che alla solidificazione ha un duplice comportamento: grafitizzante e carburigeno in funzione della concentrazione. Un'azione specifica del titanio è quella di ridurre la lunghezza delle lamelle di grafite.

Caratteristiche generali

Il titanio è un buon disossidante ed un discreto desolforante. Le ghise con titanio sono più disossidate di quelle con solo carbonio, sino a 1.700 °C (temperatura di inversione per TiO_2). Ovviamente ancora meglio disossidate sono nell'ordine quelle con magnesio, calcio ed alluminio.

Il titanio presenta un'elevata affinità per l'azoto (il titanio *brucia* nell'azoto) e solo lo zirconio dà nitruri più stabili di quelli di titanio. Il nitruro TiN od il carbonitruro $Ti_{10}C_2N_8$ fondono oltre i 2.500 °C e quindi sono solidi all'interno delle ghise (cristallini rosa al microscopio).

Il titanio dà anche composti molto stabili con il carbonio, TiC, e con lo zolfo, TiS, TiS_2, Ti_2S_3. Il solfuro TiS è più stabile di quello di manganese a 1.500 °C, contribuendo così ad una ulteriore desolforazione della ghisa.

Nel ferro puro l'azione alfagena del titanio è così forte che riesce a restringere vistosamente la zona di esistenza della fase γ, sino a farla scomparire per 0,8% Ti.

Nelle ghise la presenza del carbonio, elemento gammageno (amplia il campo di esistenza della fase γ, infatti porta la temperatura di trasformazione da 910,5 a 738 °C), contrasta l'azione del titanio per cui la fase γ è soppressa solo nel campo di esistenza degli acciai e non in quello delle ghise.

Ghise grigie

L'azione grafitizzante del titanio è stata oggetto di diverse indagini e brevetti; taluni hanno attribuito allo 0,1 ÷ 0,15% Ti lo stesso potere grafitizzante di 0,7% Si (7 volte più alto quindi quello del titanio).

Certamente il titanio ha un potere grafitizzante, ma è ristretto ad un certo intervallo di concentrazioni. Il massimo potere grafitizzante si ha per 0,1% Ti circa. L'effetto carburigeno inizia a verificarsi per 0,5% Ti. Nell'intervallo 0,1 ÷ 0,3% il titanio affina le lamelle di grafite ed è in queste condizioni che migliora le caratteristiche meccaniche delle ghise. In funzione del tenore di titanio si è avuto:

21,7 kg/mm²: 0,06% Ti
23,6 kg/mm²: 0,09% Ti
28,2 kg/mm²: 0,23% Ti

Il titanio migliora anche leggermente la lavorabilità, la resistenza alla corrosione e la resistenza all'ossidazione delle ghise grigie.

Ghise sferoidali

Il titanio nuoce alla sferoidizzazione, se contenuto in tenori superiori a 0,4%. Sino a questi valori non si è avuto alcun danno al grado di sferoidizzazione. Il cerio riesce a bloccare l'azione negativa del titanio.

Ghise malleabili

Il titanio, bloccando ossigeno ed azoto, riduce i tempi di ricottura soprattutto nel primo stadio. È bene dosare il titanio a 3 ÷ 4 volte il tenore di azoto. Contemporaneamente si ha un leggero aumento della resistenza a trazione, ma una decadenza progressiva dell'allungamento (si dimezza per 0,3% Ti). Per tali ragioni, nella produzione di ghise malleabili, per bloccare l'azoto si preferiscono additivi complessi (B + Te + Ti + Al).

Alcuni vantaggi si sono ottenuti con le aggiunte di titanio (0,3%) per bloccare le cricche a caldo. Il titanio, come del resto anche lo zirconio, trasforma la crescita delle dendriti di austenite da colonnare in equiassica.

BIBLIOGRAFIA

[1] S. PARENT, M. DECROP, J. C. MARGERIE - Le titane dans les fontes - Fonderie, 1966, pp. 205-226.

[2] A. DE SY - Graphitizing effect of titanium - Foundry, febbraio 1964, pp. 43-46.

[3] B. SOREL, A. VIDTS, A. DE SY - A propos de l'effet graphitisant de l'élément carburigène titane dans les fontes - Mem. Sc. Rev. Metallurg., 1963, pp. 41-46.

[4] J. F. COMSTOK - Titanium in cast iron - Foundry, aprile 1955, pp. 118-123.

[5] B. ALFONSI, M. PALLADINO, M. PETRUCCI - Inoculating action of titanium in cast iron and the solubility of its carbide in liquid iron - Rapporto n. 147 V Centro Sperimentale Metallurgico - Roma.

TUNGSTENO

Simbolo chimico: W; N° atomico: 74; Peso atomico: 183,85; Densità: 19,3 g/cm³; Temperatura di fusione: 3.410 °C; Temperatura di ebollizione: 5.930 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Elettronegatività: 1,7; Calore di vaporizzazione: 185 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 8,05 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,181 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,40 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,032 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,39 Å; Stato di ossidazione: 6, 5, 4, 3, 2.

Come si è già accennato, il molibdeno è un metallo di interesse strategico ed in alcuni casi il suo mercato subisce delle restrizioni considerevoli, sovente quindi si sono intraprese ricerche per trovare un elemento che sostituisse il molibdeno come alligante nelle ghise. Il tungsteno ha trovato appunto applicazione come sostituto del molibdeno per produrre ghise con matrici bainitiche e martensitiche per impieghi nei quali siano richieste qualità di buona tenacità abbinata ad un'elevata resistenza all'usura. Di norma il tungsteno è aggiunto come ferrolega (80% W), la cui resa per aggiunta in carica od a fusione ultimata è di circa il 90%.

In fig. 513 è riportato l'andamento della resistenza a trazione e della durezza in funzione del tenore di tungsteno aggiunto. Sono anche indicate le strutture che si ottengono. Come si vede, per un barrotto da 30 mm, occorre il 4% W per ottenere una struttura bainitica. Lo stesso risultato è ottenibile con 1,8% Mo.

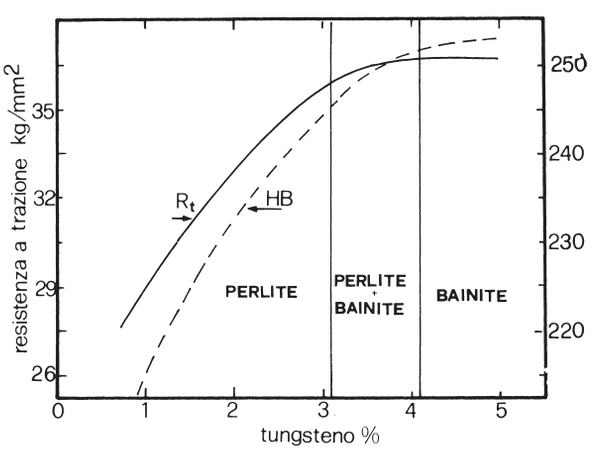


Fig. 513 - Relazione tra durezza, resistenza a trazione e struttura della matrice al crescere del tenore di tungsteno in una ghisa grigia [1].

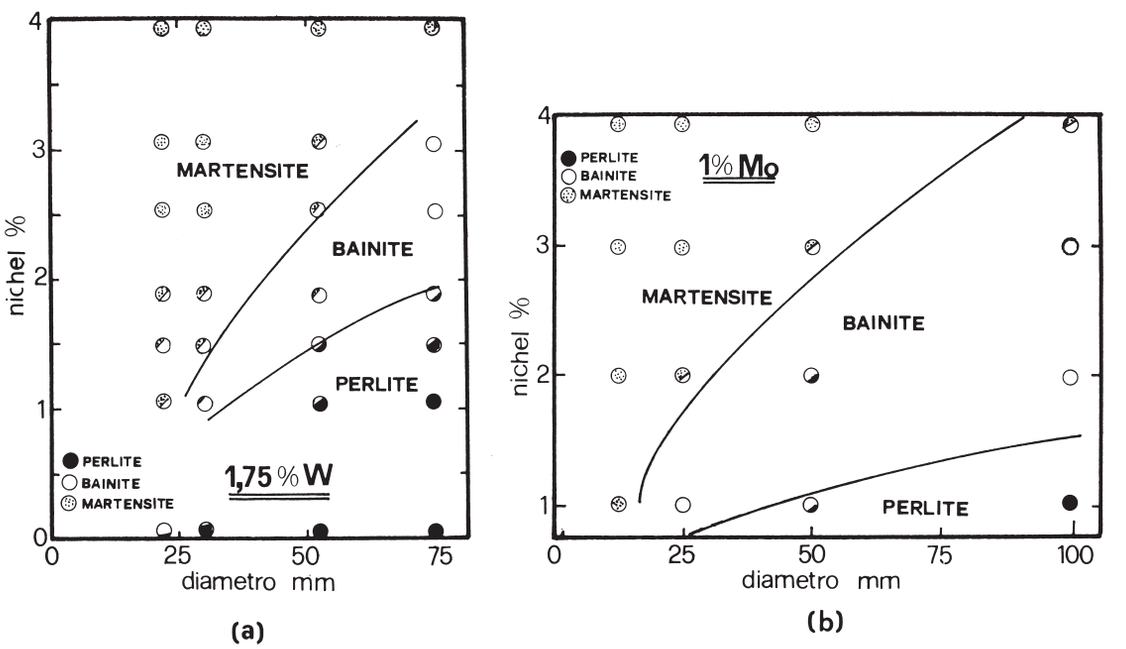


Fig. 514 - Confronto tra la struttura della matrice di ghise in cui al nichel viene abbinato il tungsteno (a) od il molibdeno (b) [1].

Nella pratica le ghise bainitiche si ottengono abbinando al molibdeno anche il nichel. In fig. 514 sono riportati a confronto i dati relativi sull'effetto del nichel sulla struttura nel caso in cui sia abbinato all'1% Mo e nel caso in cui sia abbinato all'1,75%. Si è sempre, come si vede, nelle condizioni in cui, per ottenere gli stessi effetti del molibdeno, occorrono contenuti doppi di tungsteno.

Il costo del tungsteno, metà di quello del molibdeno, permette di ottenere lo stesso risultato a parità di prezzo.

BIBLIOGRAFIA

[1] T. J. GLOVER - Acicular irons containing tungsten - BCIRA J. 1964, pp. 738-747.

[2] B. K. LYANDIS, A. V. VALYULIS - Structure of Fe-C-W alloys after cooling at different rates - Russian Castings Prod. 1973, pp. 63-65.

[3] A. N. VOLKOV, G. Y. MOROZOV, K. A. SOBOLEVA - Influence of tungsten on the properties of high-manganese cast iron - Russian Castings Prod. 1973, pp. 248-249.

URANIO

Simbolo chimico: U; N° atomico: 92; Peso atomico: 238; Densità: 19,07 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.132 °C; Temperatura di ebollizione: 3.818 °C; Struttura cristallina: ortorombica; Elettronegatività: 1,7; Calore di vaporizzazione: 110 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 2,7 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,034 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,064 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,028 cal/g/°C; Stato di ossidazione: 6, 5, 4, 3.

L'uranio metallico può essere aggiunto alla ghisa liquida con una resa del 50%. Esso ha un medio potere carburigeno e, se presente in concentrazioni dell'ordine di 0,3%, aumenta la resistenza a trazione e la durezza della ghisa. Si può passare, per esempio, da 26 kg/mm² a 28 kg/mm² di resistenza a trazione, mentre per quanto riguarda la durezza si passa da 212 a 221 HB.

È intorno all'1% che l'uranio rivela un effetto dannosissimo nelle ghise. Basti pensare che dai valori suaccennati si passa a 7 kg/mm² e 166 HB. Ciò accade in concomitanza alla comparsa di un tipo di grafite a maglie chiuse.

BIBLIOGRAFIA

[1] I. C. H. HUGHES - Tests on the effect of uranium in grey cast iron - BCIRA J. 1964, pp. 581-583.

VANADIO

Simbolo chimico: V; N° atomico: 23; Peso atomico: 50,942; Densità: 6,1 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.900 °C; Temperatura di ebollizione: 3.450 °C; Struttura cristallina: cubica a corpo centrato; Elettronegatività: 1,6; Calore di vaporizzazione: 106 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 4,2 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,04 microohms^{-1}; Calore specifico: 0,120 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,34 Å; Stato di ossidazione: 3, 5.

Il vanadio può essere contenuto nelle ghise in pani in concentrazioni che vanno dallo 0,01 allo 0,2%. Ha un comportamento simile a quello del cromo: in piccole concentrazioni migliora le caratteristiche meccaniche delle ghise, in concentrazioni elevate agisce da carburigeno. Nella carica per la produzione di ghisa malleabile va attentamente controllato perché a partire dallo 0,1% ritarda notevolmente la grafitizzazione per ricottura.

Data la sua spiccata azione stabilizzante nel formare carburi (V_4C_3), soprattutto a partire dallo 0,5%, è bene che il vanadio sia accompagnato in lega da elementi ad azione grafitizzante (esempio 2% Cu). In fig. 515 è riassunto l'effetto del vanadio sulle caratteristiche meccaniche delle ghise grigie, in barrotti da 20 e 30 mm. La resistenza a trazione aumenta di 1,6 kg/mm² per ogni 0,1% V, la durezza Brinell di 8 ÷ 10 punti.

La sua azione più spiccata il vanadio ovviamente la esplica sulla resistenza all'usura (aumenta del 50% per 0,2 ÷ 0,3% V) e sulla resistenza alle elevate temperature (riduce la velocità di decomposizione della perlite, anche se in misura inferiore al cromo).

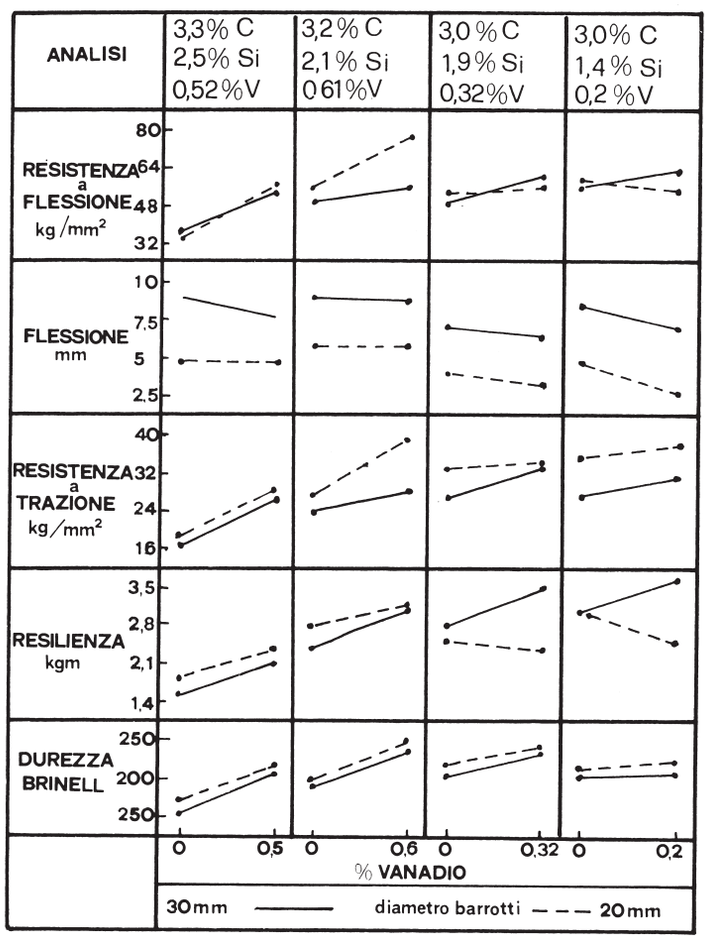


Fig. 515 - Effetto del vanadio sulle proprietà meccaniche di ghise grigie colate in provette di due spessori diversi [1].

BIBLIOGRAFIA

[1] R. BARTON - The influence of alloyng elements in cast iron - BCIRA J. 1960, pp. 567-584.

[2] P. K. BASUTKAR, S. A. YEW, C. R. LOPER - Effect of certain additions to the melt on the as cast dendritic structure of gray cast iron. AFS Trans. 1969, pp. 321-328.

[3] V. H. SIEPMAAN, K. E. HÖNER, Die Eignung der hochtemperaturmikroskopie zur Unterschung von Schmelz un Kristallisationsvorgängen bei Eisen-Kohlenstoff-X legierungen (X: Chrom, Vanadium). Giesserei Forshung 1971, pp. 151-158.

ZINCO

Simbolo chimico: Zn; N° atomico: 30; Peso atomico: 65,37; Densità: 7,14 g/cm³; Temperatura di fusione: 419,5 °C; Temperatura di ebollizione: 906 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,6; Calore di vaporizzazione: 27,4 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 1,76 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,167 microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,27 kcal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,092 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,28 Å; Stato di ossidazione: 2.

Lo zinco volatizza così rapidamente che è difficile trovarlo nelle ghise. Già in piccole concentrazioni però (0,01%) può essere dannoso per le ghise grigie e per le malleabili; non esercita azioni negative per le ghise sferoidali.

Gli si riconosce una modestissima azione carburigena quando è aggiunto sotto forma di composti alla ghisa liquida (ZnS, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $7H_2O$).

BIBLIOGRAFIA

[1] C. R. LOPER, R. W. HEINE - Heavy white iron sections - British Foundryman - 1961, pp. 469-483.

ZIRCONIO

Simbolo chimico: Zr; N° atomico: 40; Peso atomico: 91,22; Densità: 6,49 g/cm³; Temperatura di fusione: 1.852 °C; Temperatura di ebollizione: 3.580 °C; Struttura cristallina: esagonale; Elettronegatività: 1,4; Calore di vaporizzazione: 120 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 4,0 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 0,024 microohms⁻¹; Calore specifico: 0,066 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,60 Å; Stato di ossidazione: 4.

Appartiene allo stesso gruppo del titanio e nelle ghise esercita una buona azione disossidante e desolforante, il che è sempre favorevole dal punto di vista della forma della grafite che risulta affinata.

Come il titanio, anche lo zirconio (0,24%) è uno dei pochi elementi che riescono ad inoculare l'austenite primaria, facendola passare dalla forma colonnale a quella equiassica, evitando così l'insorgere delle cricche a caldo.

Molta attenzione occorre fare per ottenere un buon rendimento con le aggiunte di zirconio, la cui elevata ossidabilità può causarne perdite notevoli.

Come il titanio, almeno per concentrazioni sino allo, 0,8%, lo zirconio ha una forte azione grafitizzante.

Nei confronti della sferoidizzazione, come titanio ed alluminio, lo zirconio è uno stabilizzatore della forma degenerata vermiculare. Può essere eliminato con aggiunte di cerio.

BIBLIOGRAFIA

[1] R. D. SCHELLENG, P. D. MERICA - Effect of certain elements on the form of graphite in cast iron - Trans. AFS, 1966, pp. 700-708.

[2] P. K. BASUTKAR, S. A. YEW, C. R. LOPER - Effect of certain additions to the melt on the as cast dendrite microstructure of gray cast iron - AFS Trans. 1963, pp. 321-328.

[3] B. LUX - Influence du titane, du soufre et d'autres éléments sur la solidification eutectique d'alliages Fe-C-Si - Rev. Sc. Rev. Metallurg. 1969, pp. 348-373.

ZOLFO

Simbolo chimico: S; N° atomico: 16; Peso atomico: 32,064; Densità: 2,07 g/cm³; Temperatura di ebollizione: 444,6 °C; Temperatura di fusione: 119,0 °C; Struttura cristallina: ortorombica; Elettronegatività: 2,5; Calore di vaporizzazione: 3,01 kcal/g-atomo; Calore di fusione: 0,34 kcal/g-atomo; Conducibilità elettrica: 10^{-23} microohms⁻¹; Conducibilità termica: 0,00007 cal/cm³/°C/sec; Calore specifico: 0,175 cal/g/°C; Raggio atomico: 1,27 Å; Stato di ossidazione: 6, 3, 4, —2.

Le ghise in pani contengono usualmente dei bassi tenori di zolfo (0,05% max.); un incremento di questo elemento si ha per rifusione al cubilotto. Il coke usato come combustibile cede infatti alla ghisa liquida circa il 30% del suo contenuto di zolfo.

L'azione di questo elemento sempre presente nella ghisa si può così sintetizzare: aumento del grado di nucleazione dell'eutettico stabile, diminuzione della velocità di crescita delle celle eutettiche, stabilizzazione della perlite, segregazione al bordo delle celle eutettiche.

Solidificazione

Insieme all'ossigeno, lo zolfo è l'elemento che più di ogni altro condiziona la forma assunta dalla grafite. Basti pensare che l'eliminazione di questi 2 elementi con magnesio permette di ottenere la ghisa sferoidale.

Abbiamo detto che lo zolfo aumenta la nucleazione e diminuisce la crescita delle celle eutettiche. Sono queste 2 azioni che agiscono in senso opposto, l'uno favorevole e l'altro contrario, alla stabilizzazione dell'eutettico grafitico.

L'effetto dello zolfo sulla forma assunta dalla grafite risulta chiaro dalla serie di micrografie di fig. 167. Per tenori inferiori a 0,01% S la forma assunta dalla grafite è fibrosa (fili irregolari), tra 0,01 e 0,03% si ha il progressivo passaggio alla grafite lamellare di tipo D, alla grafite a rosette e quindi alla grafite lamellare di tipo A. Dove lo zolfo segrega (bordo delle celle), si ha la stabilizzazione della perlite.

Nella crescita dell'eutettico lo zolfo ritarda la velocità di sviluppo dell'austenite e quindi la rende sempre meno capace di sovraccrescere rispetto alla grafite. Ne segue che dalle forme fini di quest'ultima, causate appunto dalla sovraccrescita dell'austenite, si passa a forme lamellari sempre più definite. Lo stesso risultato, nella pratica, si ottiene attraverso l'inoculazione.

Aumentando ancora il tenore di zolfo, si passa a forme degenerate di grafite, quale quella a maglie, sino ad ottenere la formazione di qualche sferoide. Scompare quindi sempre di più la grafite a favore della cementite, la quale diventa predominante in corrispondenza dello 0,6% S.

Ghise grigie

Se da un lato lo zolfo ha un effetto benefico sulla formazione della grafite lamellare e sulla stabilizzazione della perlite, dall'altro, con la sua segregazione al bordo delle celle eutettiche, provoca una diminuzione nelle caratteristiche meccaniche delle ghise grigie. Per questa ragione è bene venire ad un compromesso sul livello di zolfo tollerabile in questo tipo di getti. Valori intorno allo 0,05% S dovrebbero essere i più idonei, in presenza di inoculazione, a garantire buone caratteristiche ai getti di ghisa grigia per impieghi meccanici. Valori superiori possono essere tollerati, e lo sono nella maggior parte dei casi, con perdita di qualche punto nella resistenza a trazione. Valori intorno a 0,1% S sono quelli più comuni, ma non sarebbe male cercare di abbassarli.

Ghise sferoidali

La sferoidizzazione della grafite si ottiene mediante la desolforazione e la disossidazione con magnesio. È ovvio quindi che partire da tenori di zolfo elevati significa consumare più lega sferoidizzante per ottenere l'effetto voluto. Per questa ragione è norma comune desolforare a fondo la ghisa prima del processo di sferoidizzazione. Giungere a concentrazioni di zolfo pari od inferiori a 0,01% è da considerarsi come obbiettivo ottimale per questi trattamenti. La desolforazione è tanto più efficace quanto meglio è garantito il contatto tra massa liquida e desolforante. Nei successivi Volumi verrà ampiamente trattata la pratica della desolforazione.

Ghise malleabili

Lo zolfo è un potente stabilizzante dei carburi, per cui ostacola il processo di malleabilizzazione. In questo tipo di ghisa lo zolfo è bloccato con un tenore di manganese almeno pari al doppio della sua concentrazione.

Ricordiamo, infine, che si attribuisce allo zolfo non bloccato dal manganese il fenomeno della tempra inversa, l'ottenimento cioè di ghisa bianca nelle zone più interne, ultime solidificate e quindi più ricche di impurezze segregate quali appunto lo zolfo.

Per l'azione tensioattiva dello zolfo rimandiamo alle tabelle sulla tensione superficiale delle ghise, riportate in questa stessa Opera.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. PELHAN - Influenza dello zolfo sulla nucleazione - Fonderia Italiana, 1963, pp. 291-297.

[2] S. GARBER - The effects of sulphur, selenium, and tellurium on graphite formation - JISI, 1955, pp. 291-302.

[3] M. PALLADINO - Etude de l'inoculation des fontes grises par la determination des paramètres de solidification - 1ere Partie: Le soufre - Fonderie, 1971, pp. 317-329.

Con questa ultima parte si conclude la ripubblicazione, su industria fusoria, del Volume "La Metallurgia Generale".
L'importanza del tema ha giustificato il lungo percorso, durato oltre 30 numeri, nel corso del quale abbiamo accompagnato il lettore ad esplorare un tema, quello della metallurgia, di non facile "digestione"; una lettura che, diluita nel tempo ha avuto il vantaggio di poter essere agevolmente assimilata.