

Capitolo IV

MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO

Per aumentare la resistenza dei materiali metallici e' fondamentale apporre opportuni ostacoli al percorso di movimentazione delle dislocazioni. Queste possono essere:

- altre dislocazioni,
- bordi di grani,
- atomi in soluzione solida,
- particelle deformabili di seconda fase,
- particelle indeformabili di seconda fase,

Metodi per aumentare la resistenza di un materiale metallico

Incrudimento: Nelle precedenti sezioni si è già fatto riferimento all'incrudimento come uno dei meccanismi che aumentano la resistenza meccanica di un materiale metallico. La Figura 4.1 mostra l'effetto che la densità di dislocazioni (lunghezza complessiva delle linee di dislocazione per unità di volume di materiale) ha sulla resistenza meccanica.

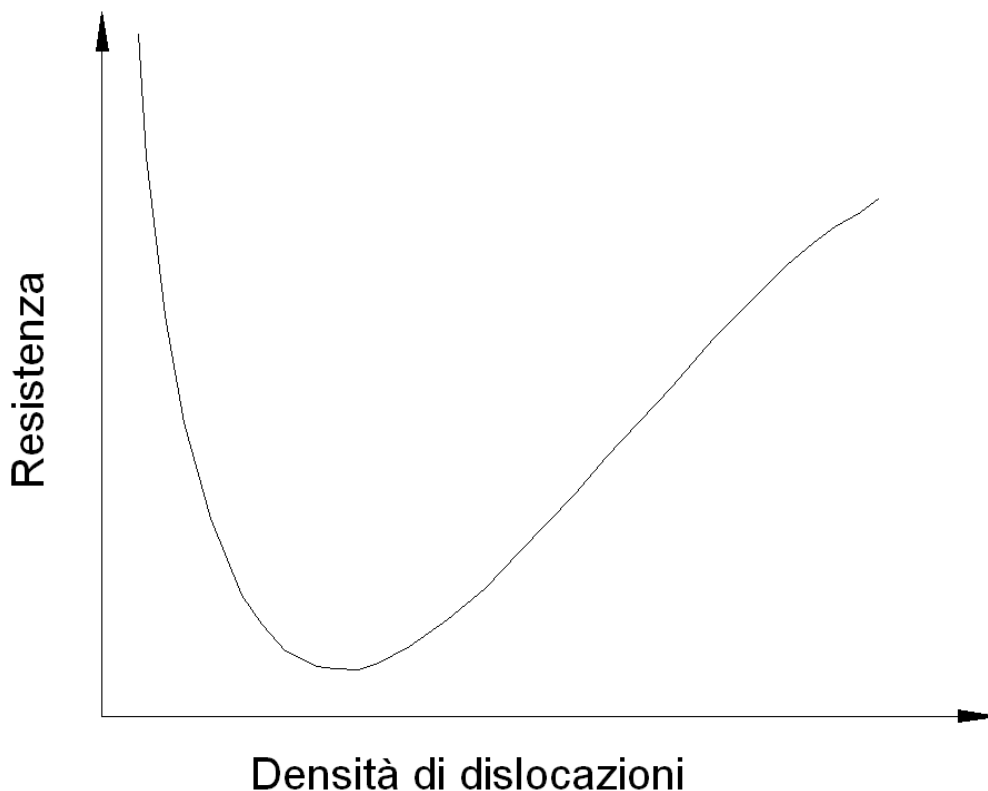


Figura 4.1: effetto della densità di dislocazioni (lunghezza complessiva delle linee di dislocazione per unità di volume di materiale) sulla resistenza meccanica.

Un numero molto basso di dislocazioni corrisponde ad una resistenza meccanica molto elevata, in quanto ci si avvicina ragionevolmente ad un cristallo esente da difetti, la cui resistenza meccanica,

come si è già visto, è prossima a quella teorica. Aumentando il numero di dislocazioni, la resistenza che il materiale oppone alla deformazione diminuisce, perché le dislocazioni rendono lo scorrimento più facile.

Quando il numero di dislocazioni diviene troppo elevato, però, la resistenza torna ad aumentare, perché le dislocazioni stesse tendono ad interagire fra di loro ed a bloccarsi vicendevolmente. Questo meccanismo viene denominato incrudimento.

Si è già parlato di incrudimento descrivendo, per esempio, la curva di scorrimento, di nuovo rappresentata in Figura 4.2, di un materiale monocristallino.

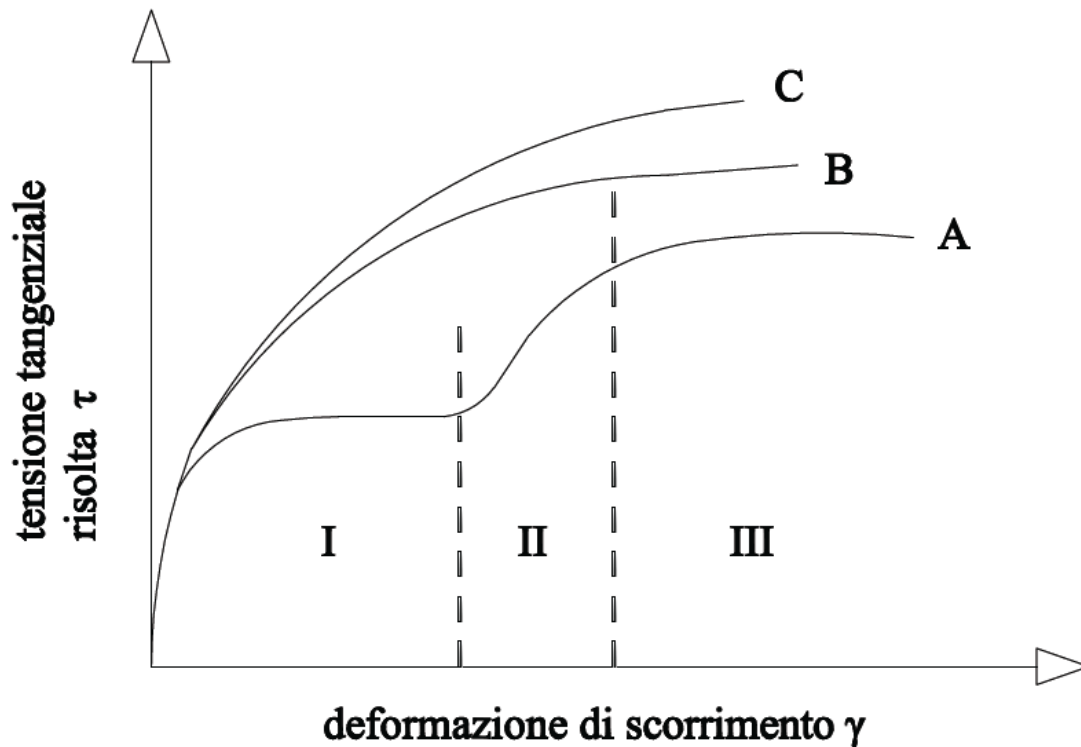


Figura 4.2: tensione di taglio risultante-deformazione di scorrimento per i policristalli e per i monocristalli.

In un primo tentativo di spiegare la variazione di resistenza fra i diversi stadi della curva, si era ipotizzato che nel corso dello stadio II l'attivazione di nuovi sistemi di scorrimento portasse all'interazione di dislocazioni che si muovevano su diversi piani; tale interazione, nel modello proposto, porterebbe al reciproco immobilizzarsi delle dislocazioni, cioè all'incrudimento. La fase III subentrerebbe quando, grazie allo scorrimento incrociato, le dislocazioni potessero liberarsi dagli ostacoli che le immobilizzano. In realtà questa teoria, benché ragionevole, è solo una delle varie che sono state proposte per spiegare l'andamento della curva in Figura 4.2. Può essere interessante, quindi, prenderne in considerazione un'altra (teoria della "mesh"). Secondo tale teoria, nel corso del primo stadio nel cristallo esisterebbe una distribuzione relativamente eterogenea di dislocazioni, libere di muoversi nel cristallo stesso senza interferenza da parte di altri difetti. In questo primo stadio, quindi, il materiale non incrudisce in maniera apprezzabile.

Al termine del primo stadio, la densità di dislocazioni dovrebbe essere relativamente alta, e la loro distribuzione omogenea; a questo punto, la microstruttura si evolverebbe in un arrangiamento di dislocazioni, che suddividerebbe fra di loro zone quasi prive di dislocazioni; tale struttura, definita a celle di dislocazioni, rappresenta una configurazione di minima energia per il materiale, e quindi una delle configurazioni verso le quali le dislocazioni tendono naturalmente a riarrangiarsi nel corso della deformazione.

Perché sia possibile una ulteriore deformazione, a questo punto, è necessario che la tensione esterna aumenti, in quanto nelle pareti delle celle le dislocazioni sono bloccate l'una con l'altra.

È questo lo stadio II (si noti che il modello non fa espresso riferimento all'attivazione di nuovi sistemi di scorrimento al passaggio fra la fase I e la II, nel senso che l'attivazione di nuovi sistemi non viene più collegata automaticamente a tale passaggio). In tale stadio l'incrudimento cresce linearmente grazie alle dislocazioni che muovendosi si intersecano su piani differenti, questo comportamento ha come effetto la formazione di "foreste" di jog e di dislocazioni sessili.

Man mano che la deformazione procede, la dimensione delle celle tende a diminuire, contemporaneamente ad un aumento del numero complessivo di dislocazioni, fino a raggiungere un valore di saturazione; quando la dimensione media delle celle ha raggiunto il suo valore stazionario, la resistenza del materiale cessa di aumentare velocemente e si ha il passaggio allo stadio III. In tale fase vi è una diminuzione della velocità d'incrudimento dovuta all'aumento del grado di possibilità di salto.

Un fattore da tenere presente, quando si parla di deformazione e incrudimento, è la temperatura; se la temperatura a cui si opera la deformazione è sufficientemente alta, infatti, la struttura a celle, osservata sperimentalmente in molti metalli dopo deformazione a bassa temperatura, si evolve in una struttura a sottograni, o addirittura in una struttura completamente ricristallizzata.

Indipendentemente dalla teoria che si scelga per descrivere il fenomeno, rimane il fatto che nei materiali policristallini la curva tensione-deformazione manca completamente dei primi due stadi.

Questo comportamento è legato al fatto che, essendo i grani orientati nella maniera più diversa, in generale si ha l'attivazione di un numero maggiore di sistemi di scorrimento, con le relative interazioni fra dislocazioni appartenenti a diversi sistemi di scorrimento che ne derivano.

La microstruttura relativa ai diversi stadi di incrudimento nel Fe puro appena descritti e' visualizzabile in figura 4.3.



Figura 4.3: evoluzione delle dislocazioni al variare del tasso di incrudimento per il ferro puro.

Nel materiale monocristallino, la relazione che lega la tensione normale alla tensione di taglio risulta è la seguente:

$$\sigma = \frac{\tau}{\cos \phi \cos \lambda} = \tau M \quad (4.1)$$

essendo $M=1/\cos \phi \cos \lambda$.

Dal punto di vista della tensione di taglio risolta, questa ha un'espressione del tipo:

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.2)$$

Dove τ_0 è la resistenza teorica del cristallo privo di dislocazioni, e α è una costante che vale 0.2 per i cristalli cfc e 0.4 per i cristalli ccc. L'aumento di resistenza dovuto all'incrudimento è dato da:

$$\Delta\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.3)$$

E in termini di tensione nominale:

$$\Delta\sigma = M\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (4.4)$$

Tipici andamenti della curva τ - γ per monocristalli con diversa struttura cristallografica si possono osservare in figura 4.4.

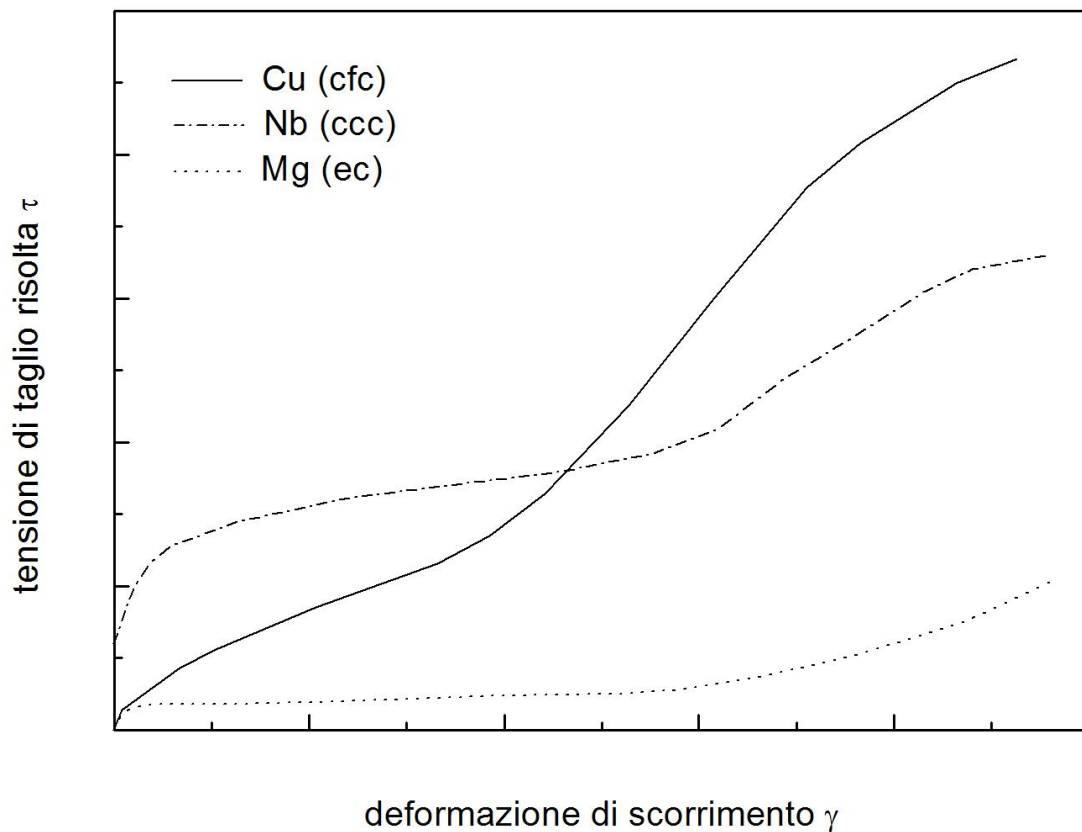


Figura 4.4: tipici andamenti τ - γ per diverse strutture cristallografiche.

In un materiale policristallino, in cui l'orientazione dei grani è varia e casuale, il valore di M che si considera risulta la media tra quelli relativi alle varie orientazioni; è chiaro però che, esistendo ad esempio nei cristalli cfc 384 combinazioni di 5 sistemi di scorrimento indipendenti, non è affatto facile calcolare tale valore medio M.

Una stima, fatta da Taylor per i metalli cfc, attribuisce a M il valore di 3,07.

In ogni caso, comunque, si ha che la velocità di incrudimento di un materiale policristallino è sempre superiore a quella di un materiale monocristallino.

Osserviamo ora quali sono i fenomeni che influenzano l'andamento della tensione di taglio risolta, all'aumentare della temperatura la tensione diminuisce; al diminuire della densità d'impurezze la tensione diminuisce; al diminuire della velocità di deformazione la tensione diminuisce; al diminuire della densità di dislocazioni la tensione diminuisce.

Si può schematizzare il tutto nel grafico seguente:

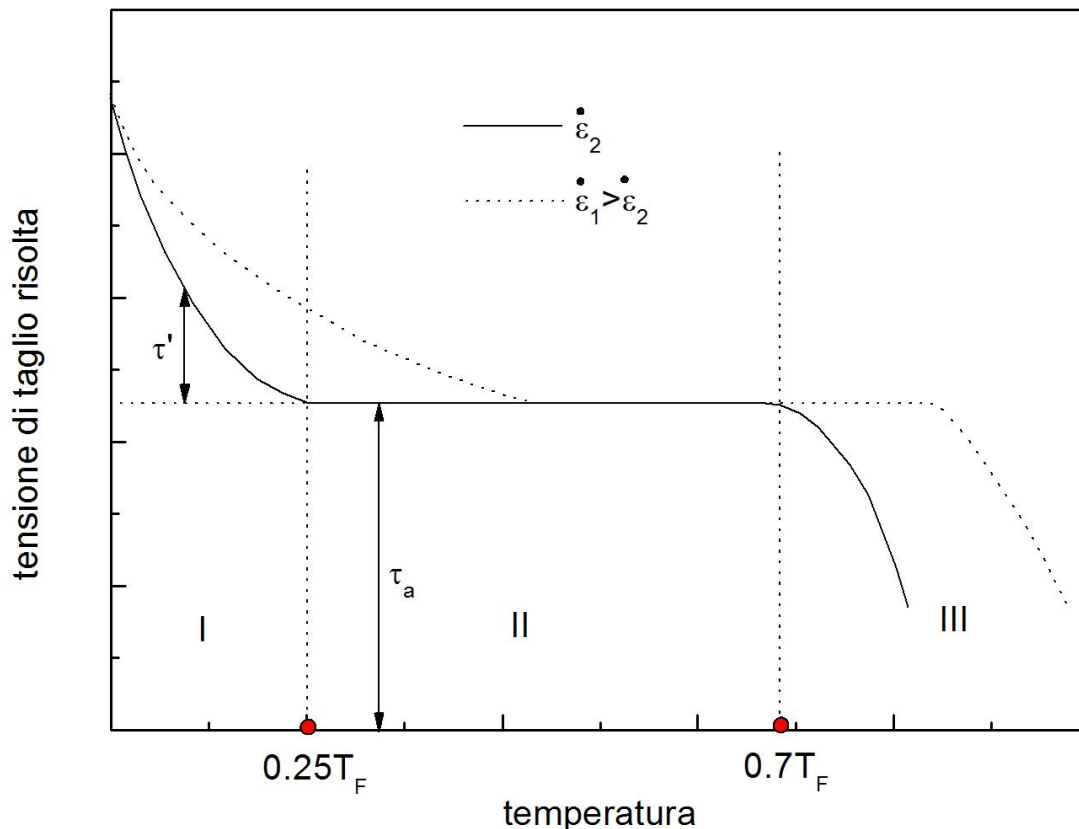


Figura 4.5: tensione di taglio risolta al variare della temperatura per due diverse velocità di deformazione.

La τ_a è un fattore dipendente dalla tensione necessaria a muovere le dislocazioni in presenza di campi tensionali su scala maggiore di quella atomica quali quelli generati da altre dislocazioni.

La τ' rappresenta la resistenza dovuta a barriere su piccola scala quali gl'atomi di impurezze in cui un aumento di temperatura fa variare lo stato vibrazionale e quindi l'eventuale campo tensionale generato. Tale componente diminuisce all'aumentare della temperatura.

Alle alte temperature (regione III) la tensione è influenzata sia dalla temperatura che dalla velocità di deformazione. In tale regione i processi diffusivi divengono notevoli e la diffusione atomica favorisce il moto delle dislocazioni.

Alle temperature intermedie (regione II) è indipendente sia dalla temperatura che dalla velocità di deformazione ed è data dalla τ_a .

Alle basse temperature (regione I) aumenta al diminuire della temperatura e all'aumentare della velocità di deformazione. In tale regione è difficile per le dislocazioni superare gl'atomi di impurezze che vibrano a bassa frequenza.

Normalmente i reticoli ccc sono fortemente influenzati dalle variazioni di temperatura, mentre quelli cfc lo sono meno.

Affinamento del grano

Un metallo non è di norma costituito da un unico grande cristallo, ma da numerosi piccoli cristalli detti grani, costituiti da reticoli aventi ciascuno un orientamento differente da quello adiacente. La formazione dei grani prende inizio durante la solidificazione del materiale: dunque quest'ultima fase influenza le caratteristiche dei grani, in termini di dimensioni e quantità. Le interfacce tra i diversi reticoli cristallini prendono il nome di bordi di grano, annoverati solitamente tra i difetti di superficie: sono regioni di 2-5 diametri atomici, dove non esiste ordine cristallino e i due grani adiacenti si adattano l'un l'altro. La dimensione e l'orientamento dei grani determinano alcune proprietà meccaniche del materiale: infatti i bordi di grano costituiscono degli ostacoli alla deformazione plastica, poiché le dislocazioni sono fortemente bloccate nel loro movimento in prossimità delle interfacce. Il loro effetto è tanto maggiore quanto più è differente l'orientamento dei piani cristallini da un grano all'altro.

La presenza dei confini di grano rappresenta un efficiente ostacolo al moto delle dislocazioni. Per descrivere questo comportamento, Hall e Petch hanno proposto la relazione:

$$R_{s0.2} = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \tag{4.5}$$

in cui $R_{s0.2}$ è la tensione di snervamento del materiale, σ_i è resistenza intrinseca del cristallo, k_y è un parametro che misura l'effetto di rafforzamento dei confini di grano, e d è la dimensione media dei grani. In generale k_y aumenta all'aumentare del fattore di Schmid.

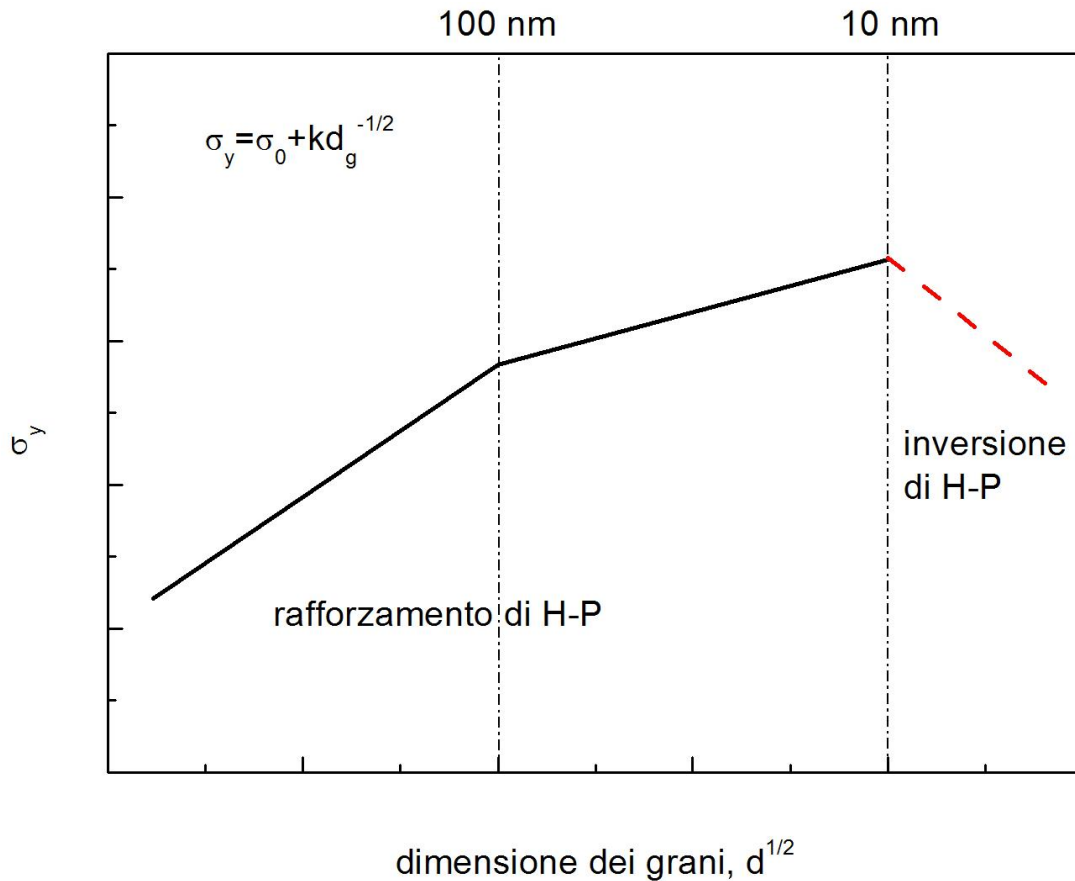


Figura 4.6: relazione di Hall-Petch.

Il metodo dell'affinamento del grano è comunemente utilizzato per ottenere, tramite laminazioni controllate (in cui la ricristallizzazione gioca un ruolo importante), lamiere di acciaio basso-alligato con elevata resistenza.

Nonostante la relazione di Hall-Petch sia estremamente utile, essa ha carattere relativamente empirico, e deve essere utilizzata con cautela, per esempio in materiali con grano estremamente fine.

E' anche bene precisare che sono state formulate altre teorie, che vedono nei bordi di grano, più che un ostacolo al moto delle dislocazioni, una sorgente per la generazione di nuove dislocazioni.

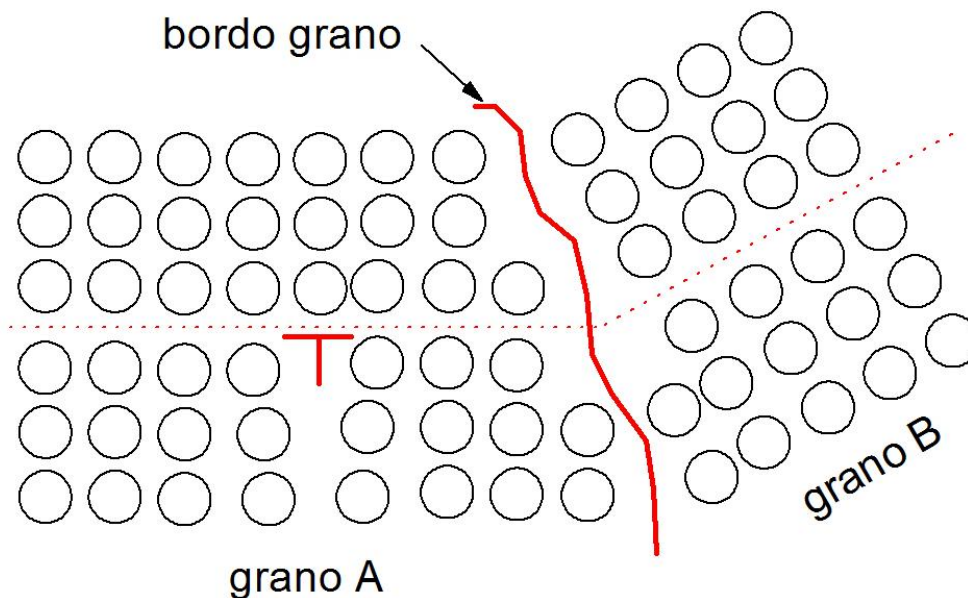


Figura 4.7: rappresentazione di un bordo di grano.

Il rafforzamento per affinamento del grano risulta, specie per i materiali a struttura ccc, un'ottima soluzione in grado di limitare il moto delle dislocazioni. I bordi di grano sono in pratica degli ostacoli per le dislocazioni, perché distruggono la continuità del cristallo, essendo una regione di disordine atomico; una dislocazione non può attraversarli in modo semplice. Siccome ogni grano nel policristallo è circondato da un bordo di grano, la dislocazione può muoversi solo all'interno del grano in cui è stata creata. Perciò, quanto più numerosi sono i bordi di grano o, in altre parole, quanto più piccole sono le dimensioni dei grani, tanto più difficile risulta la deformazione plastica del materiale. Particolare cura va riposta nell'ottimizzazione sia del processo di fabbricazione, che dei parametri tempo e temperatura degli eventuali trattamenti termici a cui viene sottoposto il materiale.

Le applicazioni più comuni di questo meccanismo di rafforzamento si hanno negli acciai al carbonio da costruzione di uso generale.

L'entità del rafforzamento dipende inoltre dalla struttura dei bordi di grano e dal grado di disorientazione tra i diversi grani.

Il modello più accreditato considera le sorgenti di dislocazioni all'interno dei singoli grani, tali dislocazioni incontrano resistenza da parte del reticolo τ_0 , che si oppone alla sollecitazione tangenziale τ generata dalla sollecitazione esterna σ .

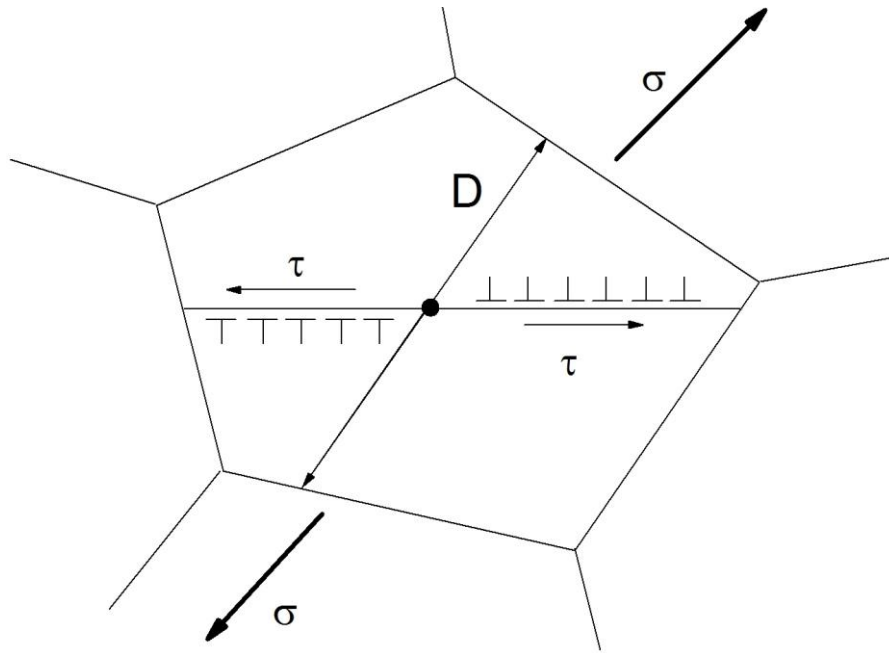


Figura 4.8: tensione tangenziale legata al movimento di una dislocazione all'interno di un grano.

Quindi la sollecitazione tangenziale effettiva che produce scorrimento sarà:

$$\tau_{eff} = \tau_a - \tau_0 \quad (4.6)$$

Ma questo all'interno del grano, ad un certo punto del loro percorso le dislocazioni dovranno possedere energia sufficiente per superare il bordo grano.

In tale modello la tensione tangenziale al bordo grano è data da:

$$\tau_{bg} = \tau_{eff} \sqrt{\frac{D}{4r}} = \tau_a - \tau_0 \sqrt{\frac{D}{4r}} \quad (4.7)$$

Dove r è la distanza del bordo grano dalla sorgente di generazione della dislocazione.

Quindi la tensione tangenziale necessaria per far muovere la dislocazione tenendo conto della resistenza intrinseca del metallo e della resistenza del bordo grano sarà data da:

$$\tau_a = \tau_0 + \tau_{bg} \sqrt{\frac{4r}{D}} \quad (4.8)$$

che è direttamente correlabile alla (4.5).

Alcuni ricercatori hanno osservato la capacità di emissione di dislocazioni dal bordo grano in determinati materiali specialmente man mano che le dimensioni medie dei grani si riducono. Per quantificare tale capacità di emissione si definisce un parametro:

$$\mu = \frac{\text{lunghezzatotaledelladislocazioneemessa}}{\text{areadelbordograno}}$$

Tale parametro è correlabile alla densità di dislocazioni dalla:

$$\rho = \frac{3\mu}{D} \quad (4.9)$$

Che sostituita nella (4.2) da:

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb \sqrt{\frac{3\mu}{D}} = \tau_0 + k_y' D^{-1/2} \quad (4.10)$$

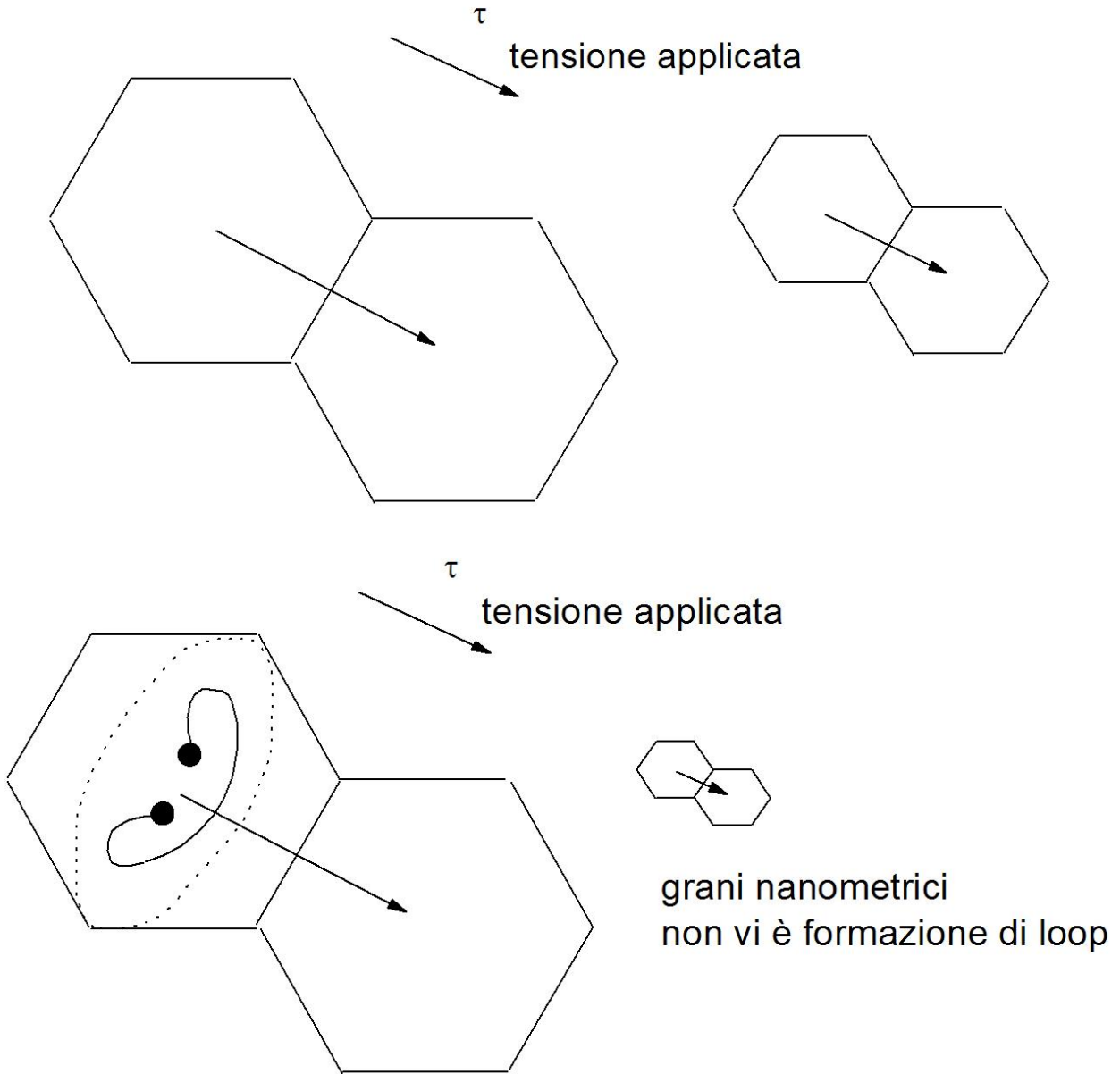


Figura 4.9: effetto delle dimensioni.

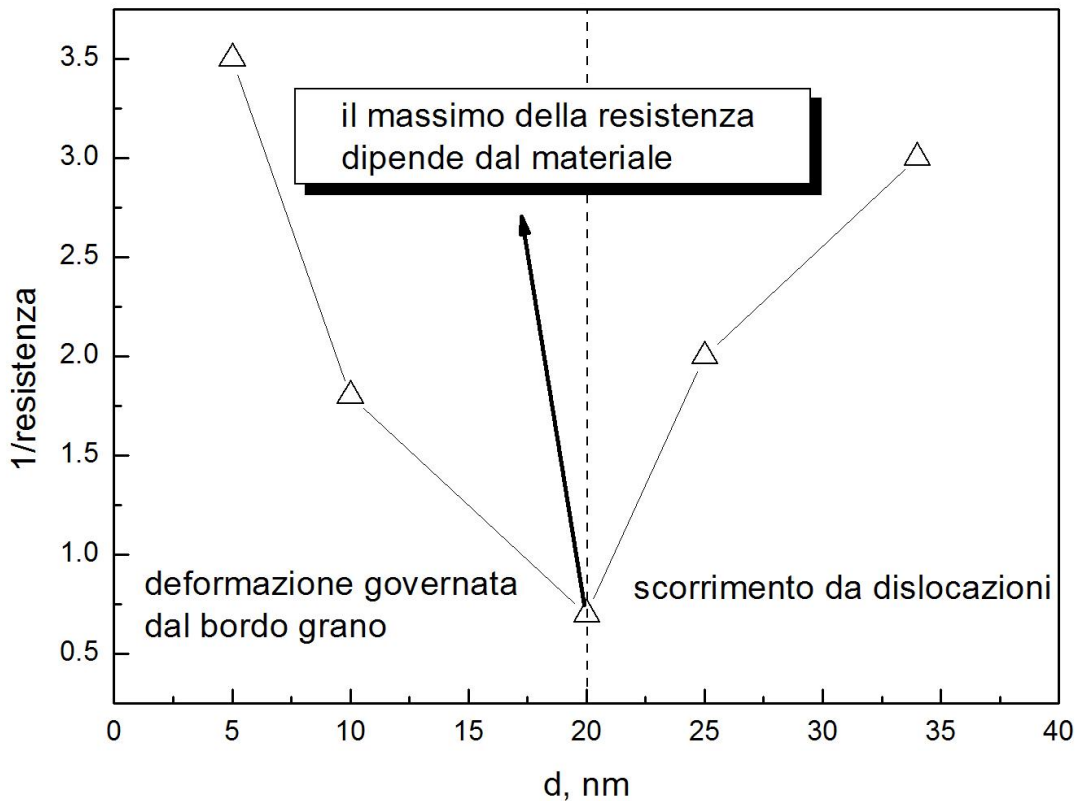


Figura 4.10: resistenza-dimensioni di grano nel rame puro.

Rafforzamento per soluzione solida

Quando si aggiunge ad un metallo un alligante, si aumenta sempre la resistenza della lega, anche se la struttura rimane monofasica. Questo fenomeno è legato all'interazione fra gli atomi in soluzione solida e la matrice; in particolare, si è visto come le dislocazioni siano circondate da un campo di deformazione che genera sollecitazioni di tipo tensionale di trazione e di compressione. La potenziale interazione fra una dislocazione ed un atomo di soluto dipende proprio dallo stato tensionale intorno alla dislocazione; per esempio, se l'atomo in soluzione ha una differenza non trascurabile di dimensioni con gli atomi del reticolo del solvente, si genera intorno ad esso un campo di tensione di "misfit", generata dalla distorsione del reticolo. Questo tipo di stato tensionale, di carattere idrostatico, può interagire con quello generato da una dislocazione. Raramente le soluzioni solide sono miscele casuali, spesso infatti hanno luogo dei fenomeni di raggruppamento di atomi simili, determinando quello che viene detto ordine a corto raggio; a seguito di questi fenomeni il movimento delle dislocazioni risulta ostacolato per via dell'esistenza di substrutture con differenti legami, determinando il rafforzamento del materiale. La differenza nella grandezza atomica degli atomi del soluto e del solvente incide sulla quantità del rafforzamento da soluzione solida a causa delle deformazioni prodotte nel reticolo cristallino. Le deformazioni del reticolo creano maggiore difficoltà al movimento delle dislocazioni e quindi rafforzano il metallo.

La figura 4.11, per esempio, mostra una dislocazione a spigolo; l'inserimento di due atomi in soluzione solida, di dimensioni più grandi rispetto a quelli del reticolo del solvente, complessivamente abbassa l'energia del sistema.

Atomi di dimensioni più piccole, invece, possono abbassare l'energia del sistema sistemandosi nella zona compressa della dislocazione.

-Comunque si abbassa l'energia del sistema. Per ciò che riguarda la differenza nell'interazione nei diversi sistemi cristallografici possiamo affermare che nei reticoli ccc vi è una forte interazione tra

gl'atomi di soluto e le dislocazioni a spigolo e a vite mentre nei reticoli cfc questa forte interazione si ha solo nel caso di dislocazioni a spigolo. Anche la resistenza intrinseca degl'atomi di soluto ha influenza, infatti, le dislocazioni devono compiere un lavoro maggiore per muoversi in prossimità di atomi di soluto che siano più "duri" rispetto a quelli del reticolo in cui si sono formate. Altro effetto degl'atomi di soluto si ha sull'energia del difetto d'impilaggio, tali atomi infatti possono segregare nei pressi di tale difetto (atmosfere di Suzuki) oppure essere respinte, questo abbassa l'energia del difetto d'impilaggio del materiale che conseguentemente si rinforza.

In particolare: si parla di soluzione solida di sostituzione quando nel reticolo cristallino principale alcuni atomi vengono sostituiti da quelli degli elementi aggiunti senza alterare la struttura geometrica e si parla di soluzione solida interstiziale quando negli spazi vuoti geometrici del reticolo cristallino principale (interstizi) si insinuano atomi degli elementi aggiunti, che di norma hanno dimensioni inferiori, alterando in modo modesto la struttura geometrica principale.

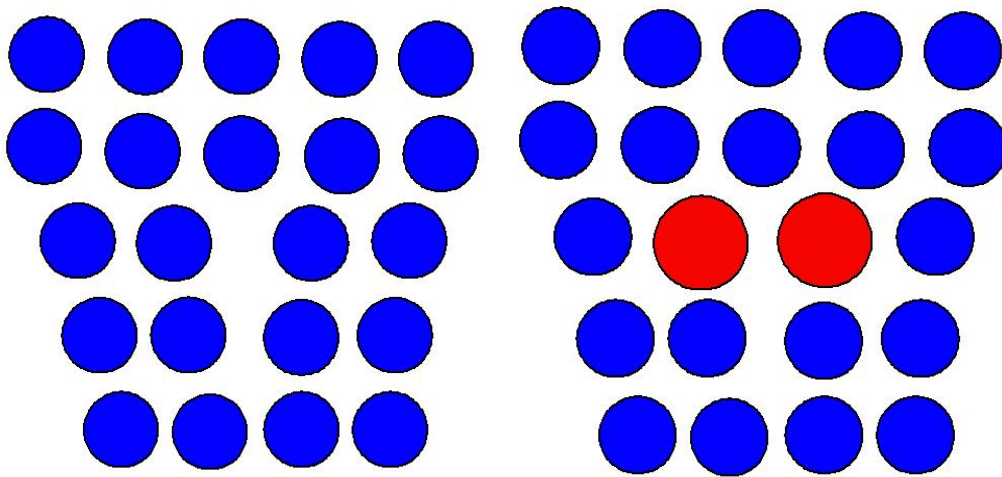


Figura 4.11: posizionamento degl'atomi in soluzione nei pressi di una dislocazione a spigolo.

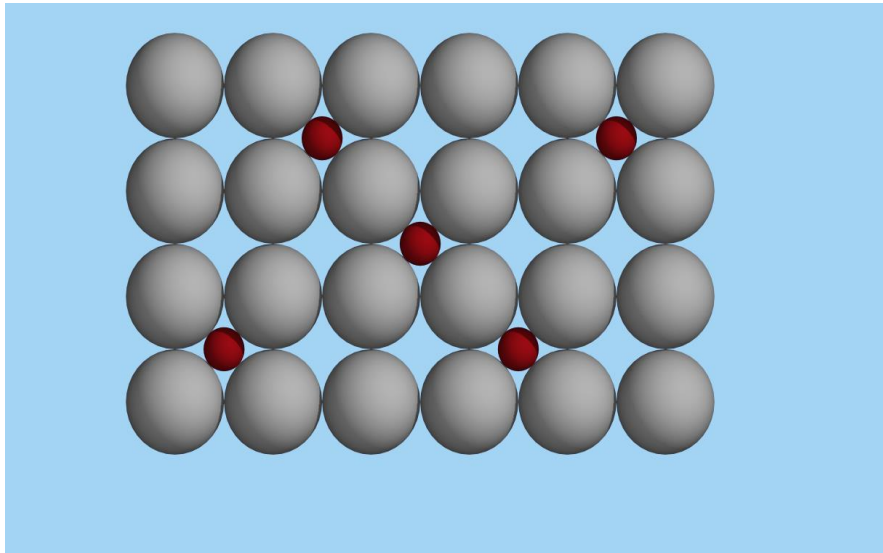


Figura 4.12: soluzioni solide interstiziali.

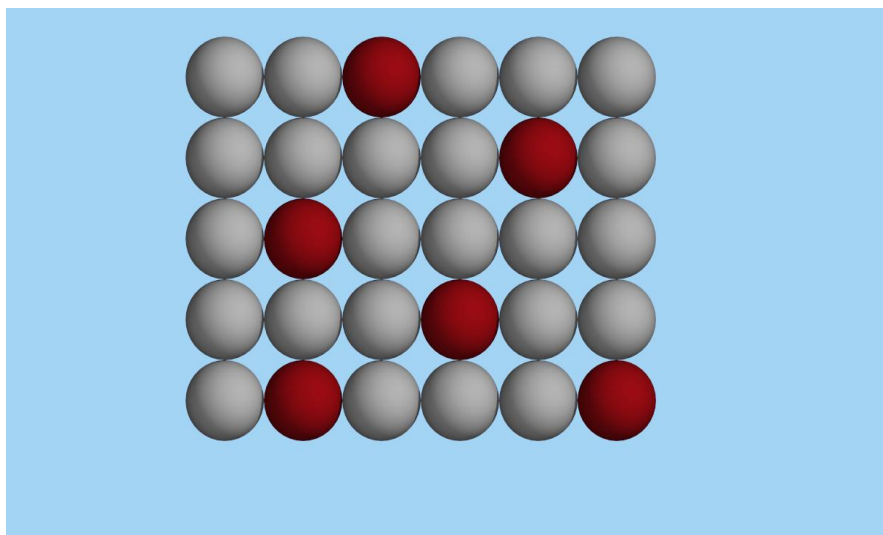


Figura 4.13: soluzioni solide costituzionali.

Vi sono una serie di regole, note come regole di Hume-Rothery che stabiliscono sotto quali condizioni una soluzione solida sostituzionale può formarsi. Tali regole sono legate al fattore dimensionale degli atomi, all'effetto elettrochimico e alla valenza relativa tra le specie:

- Se il diametro atomico degli atomi di soluto differisce da quello degli atomi del solvente di più del 15 % la possibilità di formare soluzioni solide sostituzionali è bassa,
- maggiore è la differenza di elettronegatività tra le due specie atomiche, maggiore sarà la tendenza a formare soluzioni solide sostituzionali,
- la solubilità di un metallo con alta valenza in un metallo con bassa valenza favorisce maggiormente la formazione di soluzioni solide sostituzionali rispetto al caso contrario.

Limiti di solubilità

Per molti sistemi di leghe metalliche, ad una determinata temperatura, esiste una concentrazione massima di atomi del soluto che possono diffondere nel solvente per dare origine ad una soluzione solida. Questa concentrazione massima è definita *limite di solubilità*. L'aggiunta di soluto in eccesso, rispetto a questo limite di solubilità, porta alla formazione di un'altra *soluzione solida* o di un composto che ha una composizione significativamente diversa.

Perché le dislocazioni possano muoversi è necessario che esse si trascinino dietro l'intera nuvola di atomi in soluzione, cosa che ovviamente comporta tensioni più elevate che non nel metallo puro.

Solo se la tensione è sufficientemente elevata da "strappare" le dislocazioni da queste nuvole di atomi, la resistenza del materiale intrinsecamente si abbassa.

Nel reticolo ccc, atomi piccoli come il carbonio e l'azoto tendono a sistemarsi intorno alle dislocazioni con estrema facilità. Solo per tensioni sufficientemente alte le dislocazioni si liberano dalle atmosfere di atomi di C; il movimento delle dislocazioni fa sì che esse si moltiplichino, rendendo la deformazione più semplice, tanto che essa avviene a tensioni più basse (snervamento inferiore).

La tensione si mantiene quasi costante man mano che altre dislocazioni si liberano dalle loro atmosfere, dando inizio alla formazione di altre bande di Luder.

Solo quando tutto il campione è deformato, come si è visto, inizia lo stadio successivo quello dell'incrudimento.

Se però si interrompe la prova nel tratto orizzontale, si scarica il campione, per poi ricaricarlo nuovamente, la curva risultante non presenta alcun fenomeno di snervamento.

Aspettando un tempo piuttosto lungo prima di riapplicare il carico, gli atomi di soluto hanno il tempo di riformare le nuvole intorno alle dislocazioni, e lo snervamento ricompare.

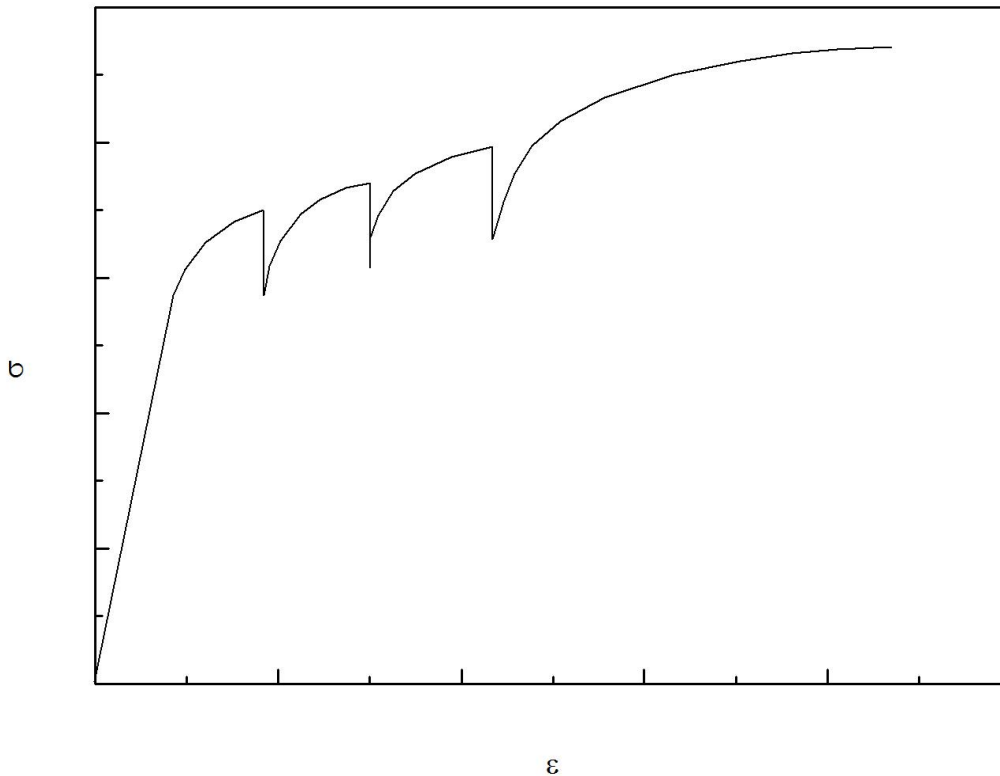


Figura 4.14: tipico effetto di atomi in soluzione solida sulla curva di trazione.

Soluzioni solide sostituzionali

Nelle soluzioni solide sostituzionali una parte dei punti reticolari degli atomi del solvente A sono occupate da atomi B senza che vi sia modificazione nella struttura cristallina di A. Si osserva solamente che le costanti reticolari di quest'ultimo variano con la concentrazione di B. Gli atomi di A e di B possono distribuirsi in modo del tutto casuale oppure dar luogo a una soluzione solida perfettamente ordinata oppure ancora possono originare raggruppamenti delle due specie atomiche.

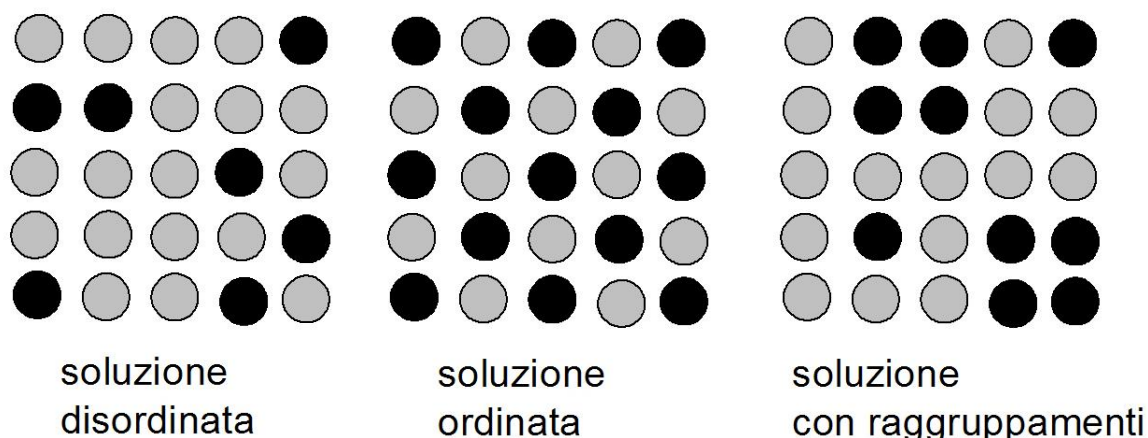


Figura 4.15: differenze tra i tipi di soluzione in funzione del posizionamento atomico nel reticolo.

Le soluzioni solide possono essere complete quando la sostituzione degli atomi di solvente A con atomi di soluto B nel reticolo cristallino ha la massima estensione, si passa quindi con continuità dal 100% di atomi A al 100% di atomi B. In altri casi la sostituzione di atomi A con atomi B è solo parziale; è allora possibile individuare la composizione della fase solida primaria cui corrisponde la massima solubilità di B in A; questa viene chiamata soluzione solida limite. Si osserva di frequente, nel caso di miscibilità parziale allo stato solido che, se il soluto B sostituisce parzialmente il solvente A, allora anche il soluto A si scioglie parzialmente nel solvente B. L'estensione delle due soluzioni solide primarie, rispettivamente ricche in A e in B, è di solito differente. In ogni caso l'estensione delle soluzioni solide dipende dalla temperatura, aumentando con essa in misura talvolta molto significativa.

Per avere un'idea dell'estensione delle soluzioni solide si può fare riferimento ad alcune regole che definiscono le condizioni necessarie, ma non sufficienti affinché si abbiano campi estesi di soluzione solida. I due costituenti A e B devono:

- avere la stessa struttura cristallina;
- avere dimensioni atomiche che differiscano di poco (non più del 15%);
- essere vicini nella scala delle elettronegatività avendo configurazioni elettroniche simili.

Si può inoltre tener presente che la solubilità è più forte per un soluto di valenza elevata in un solvente di valenza bassa che non viceversa.

Soluzioni solide ordinate

Supponiamo che gli atomi di B siano più piccoli di quelli di A. In questo caso la struttura più compatta si realizza solo se gli atomi di A e di B anziché disporsi casualmente si distribuiscono con regolarità in modo che vi sia un alternarsi di grosse sfere e di piccole sfere.

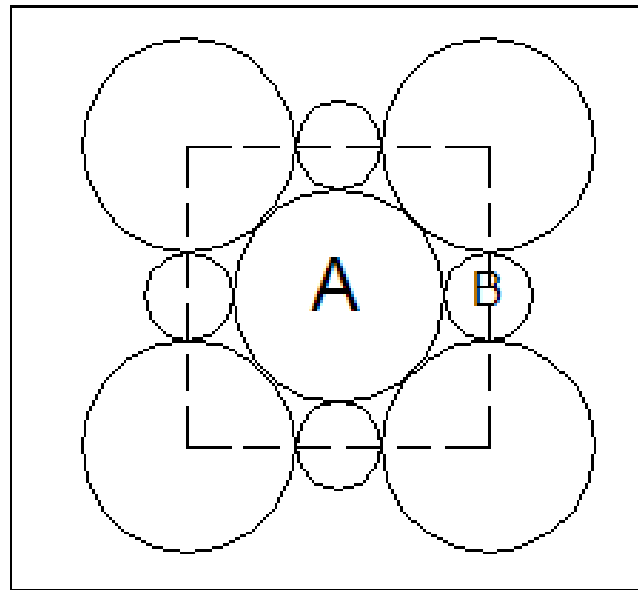


Figura 4.16: soluzione solida ordinata.

Un tale arrangiamento può verificarsi in modo perfetto solo se gli atomi di A e di B sono in un determinato rapporto stechiometrico. Nell'esempio della figura gli atomi di B sono preferenzialmente circondati da atomi di A. Un arrangiamento ordinato è favorito da una sufficiente differenza di elettronegatività di A e B nel senso che, da un punto di vista energetico, i legami interatomici AB sono favoriti rispetto ai legami AA e BB. Questa condizione si traduce nella relazione $\Delta H = H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB}) < 0$ dove le energie di legame H sono negative in quanto il legame fra due atomi diminuisce l'energia potenziale del sistema costituito dai due atomi separati.

Esempi di soluzioni solide ordinate

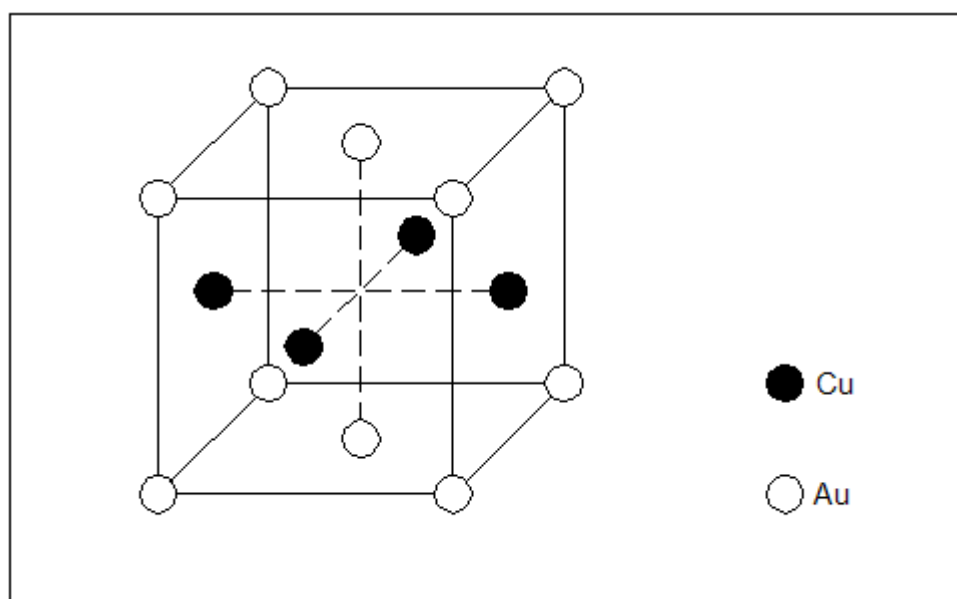


Figura 4.17: esempio di soluzione solida Cu-Au.

1°) tipo Au - Cu. Come si vede dalla figura in alto, per una composizione equiatomica la disposizione ordinata Au - Cu consiste nell'alternarsi di piani (001) di atomi di Cu e di piani (001) di atomi di Au. La struttura perde alcuni dei suoi elementi di simmetria. Questa distribuzione ordinata di atomi di dimensioni differenti porta a una deformazione della cella che, nel caso della lega AuCu, conduce a un valore del rapporto fra le costanti reticolari pari a $c/a = 0,93$.

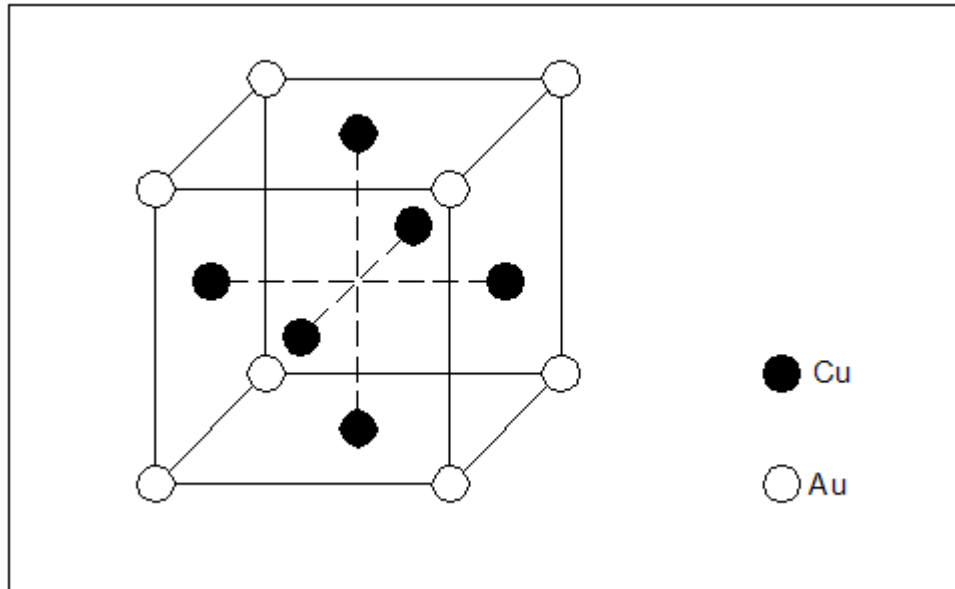


Figura 4.18: esempio di soluzione solida 3Cu-Au.

2°) tipo AuCu₃. Come si vede dalla figura gli atomi di una specie si trovano ai vertici del cubo e quelli dell'altra specie al centro delle facce. Questa distribuzione corrisponde proprio alla composizione stechiometrica AuCu₃. Ogni atomo Au ha a contatto 12 atomi Cu mentre ogni atomo Cu ha a contatto 8 atomi Cu e 4 atomi Au.

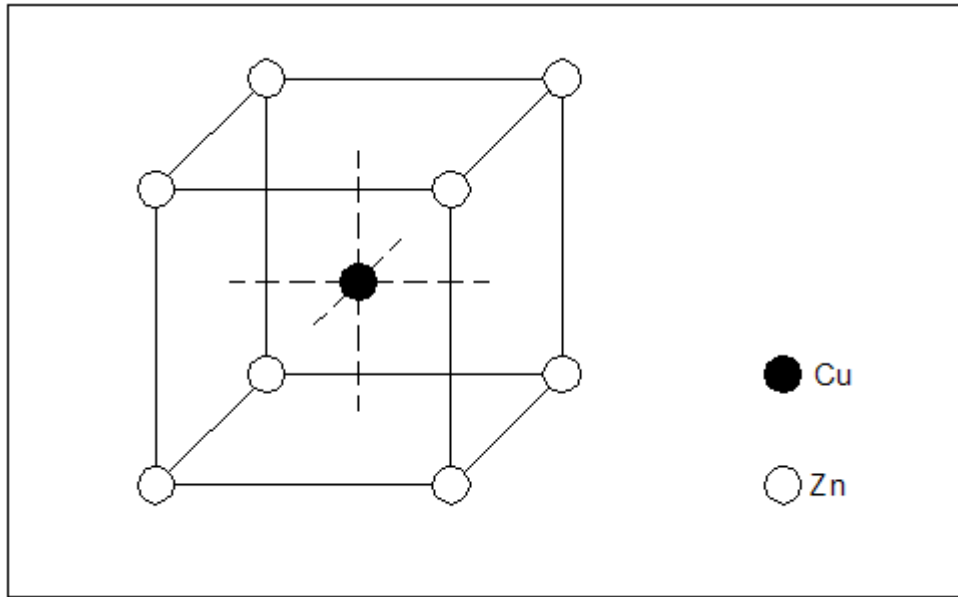


Figura 4.19: esempio di soluzione solida Cu-Zn.

3°) tipo CuZn (ottone β) o tipo CsCl. Questa struttura deriva da un reticolo ccc e la disposizione ordinata presenta un alternarsi di piani Cu e Zn del tipo (001). Una specie atomica occupa il centro mentre l'altra specie occupa i vertici. Ogni atomo ha a contatto otto atomi dell'altra specie. Tale distribuzione si osserva, tra gli altri, nei sistemi Cu - Zn ; Ni - Al ; Fe - Al.

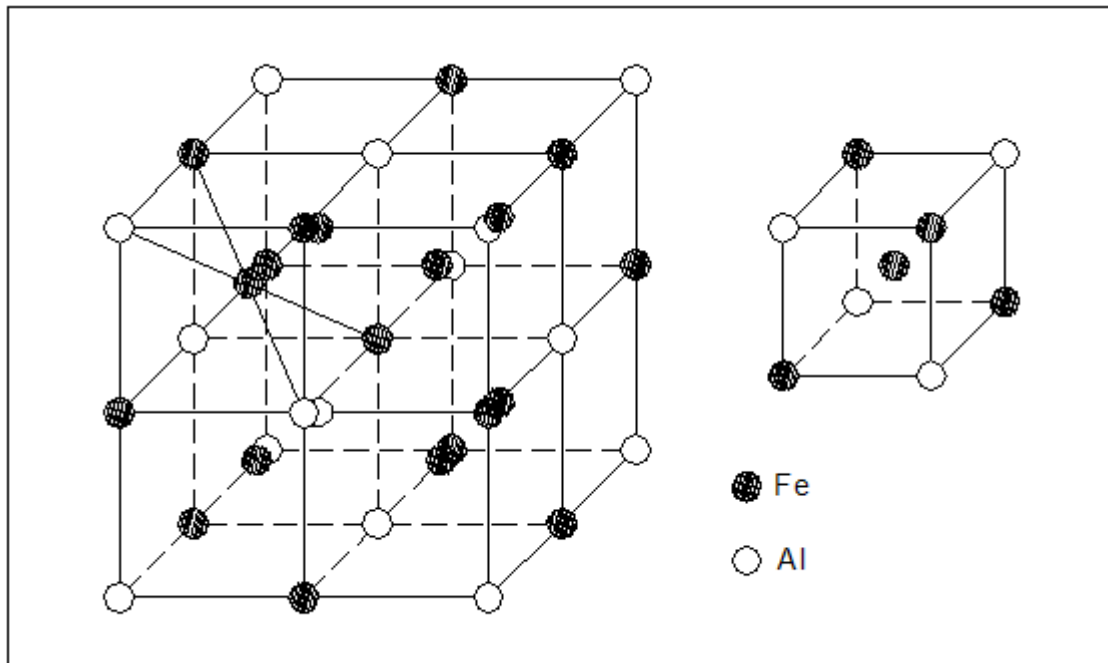


Figura 4.20: esempio di soluzione solida 3Fe-Al.

4°) tipo Fe_3Al . Nelle soluzioni ccc Fe - Al si possono immaginare diverse strutture ordinate in relazione a differenti composizioni, ma in pratica sono state osservate solo quelle corrispondenti alle composizioni FeAl e Fe_3Al . La prima è del tipo dell'ottone β mentre nella seconda gli atomi di Al formano una cella cfc di costante reticolare $2a$.

Strutture ordinate esistono anche in altri sistemi cristallini. Nel sistema esagonale possono assumere un assetto ordinato, ad esempio, le soluzioni del tipo MgCd_3 , MgCd, Mg_3Cd .

Trasformazione ordine-disordine

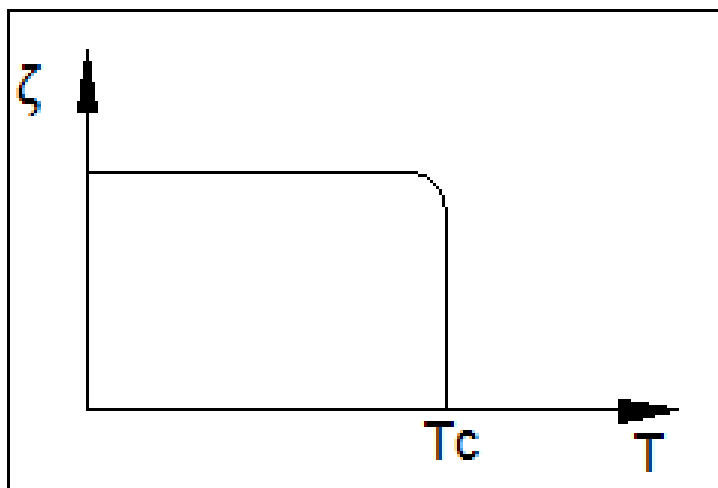


Figura 4.21: variazione del grado di ordine con la temperatura.

Nella figura è riportata, per una soluzione solida ordinata, la variazione del grado di ordine ζ con la temperatura. Si rileva che tale variazione reversibile è molto forte in prossimità della temperatura critica T_c . L'andamento suggerisce che, se si vogliono ottenere rapidamente strutture ordinate occorre, al raffreddamento, mantenere la temperatura poco al di sotto del valore T_c in quanto, in queste condizioni, la trasformazione disordine – ordine è praticamente completa e la temperatura relativamente elevata garantisce la rapidità della trasformazione. Quanto alla rapidità occorre osservare che nel passaggio disordine – ordine gli atomi devono spostarsi, attraverso processi di diffusione, compiendo percorsi di modesta lunghezza.

Frequentemente le trasformazioni ordine – disordine avvengono anche per composizioni che si discostano da quelle stechiometriche A_3B , AB, AB_3 , ecc.. In questi casi il valore di T_c è tanto più basso quanto più ci si scosta dalla composizione stechiometrica e, in talune condizioni di temperatura e di composizioni, si possono ottenere solidi bifasici, con differenti composizioni e costanti reticolari corrispondenti alla soluzione disordinata e alla fase ordinata.

La trasformazione disordine – ordine può essere evidenziata attraverso l'analisi della diffrazione dei raggi X allorchè è accompagnata da una variazione della struttura cristallina. La distruzione dell'assetto ordinato conseguente a un aumento di temperatura può essere evidenziato da misure di capacità termica in funzione della temperatura.

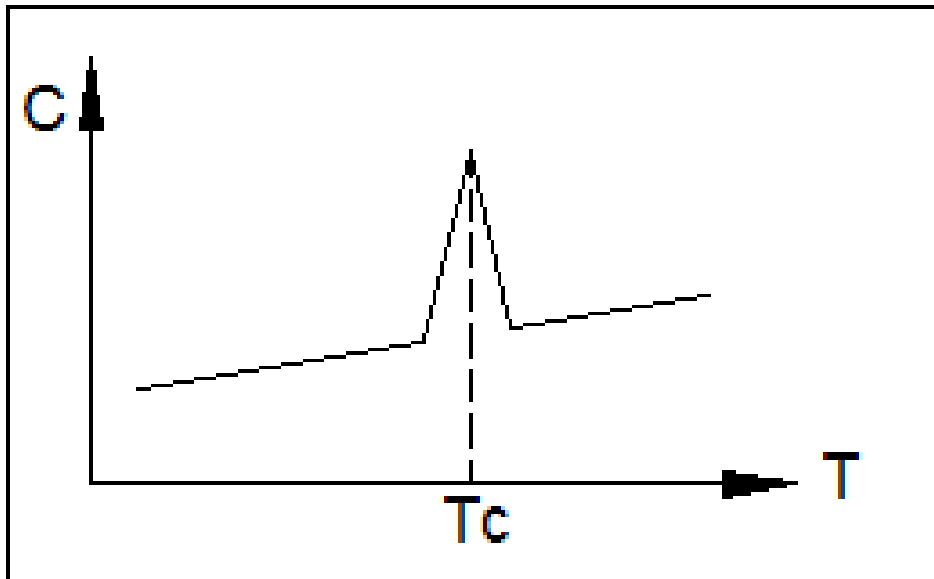


Figura 4.22: variazione della capacità termica con la temperatura.

Si osserva un brusco aumento della capacità termica C in prossimità della temperatura T_c da collegarsi all'energia aggiuntiva necessaria per rompere l'assetto ordinato della struttura.

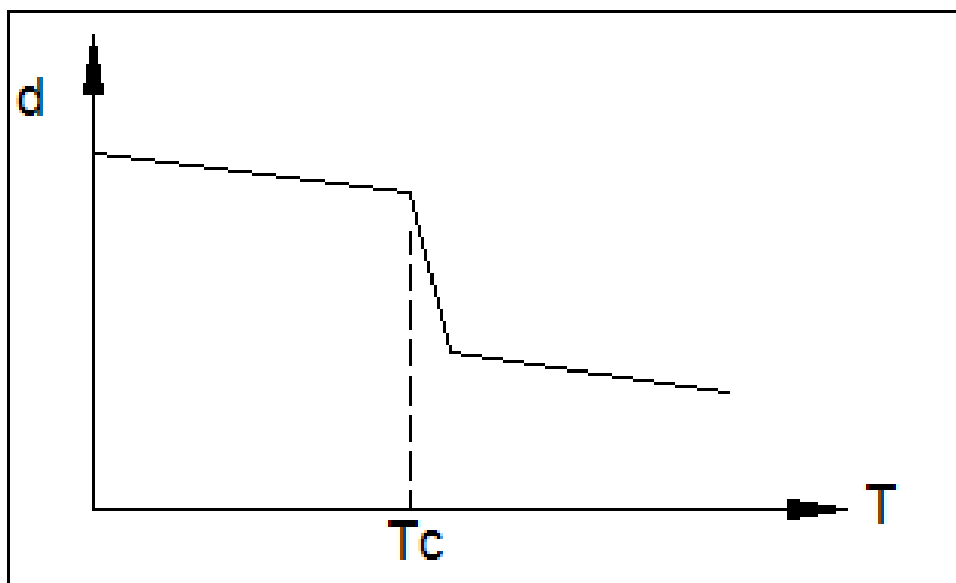


Figura 4.23: variazione della dilatazione con la temperatura.

Il passaggio disordine – ordine è anche accompagnato da un aumento della massa volumica o densità; quest'ultima diminuisce all'aumentare della temperatura, come si vede in figura, in quanto la massa rimane costante e il volume aumenta per effetto della dilatazione termica. Il passaggio dall'assetto ordinato compatto a quello disordinato meno compatto, alla temperatura T_c , provoca un'ulteriore brusca diminuzione della densità.

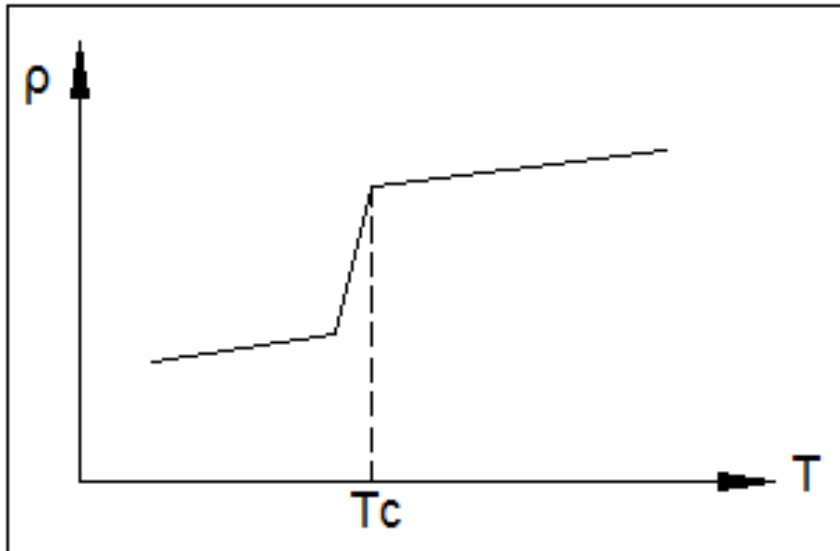


Figura 4.24: variazione della densità con la temperatura.

Il passaggio ordine – disordine è anche accompagnato da una variazione della resistività elettrica. Quest'ultima aumenta, come in figura, con la temperatura in quanto l'ampiezza delle vibrazioni termiche degli atomi dei conduttori aumenta con la temperatura contrastando sempre più il fluire degli elettroni. Questa diffusione delle onde elettroniche è inoltre dipendente dal grado di ordine della struttura ed è minore in una struttura ordinata. Ciò spiega il brusco aumento della resistività in prossimità della temperatura T_c .

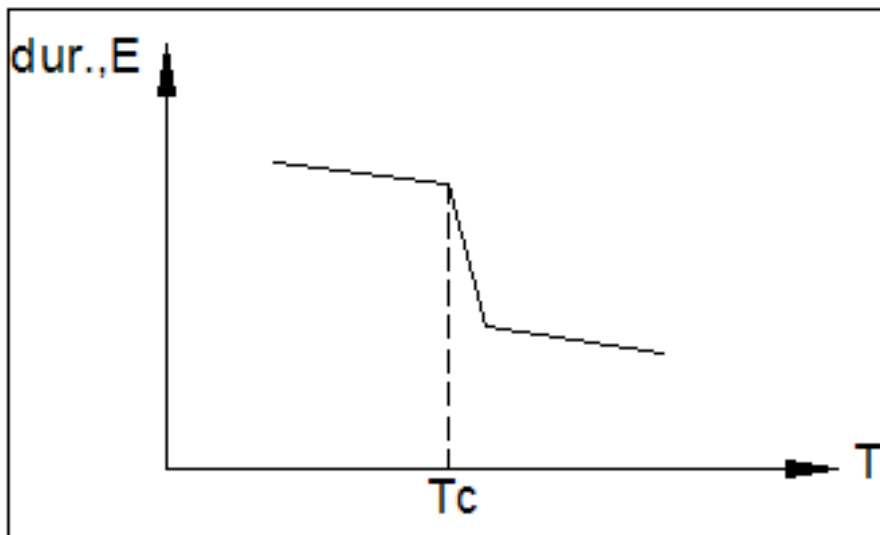


Figura 4.25: variazione della durezza e del modulo elastico con la temperatura.

La trasformazione ordine – disordine comporta una forte variazione di alcune caratteristiche meccaniche. A temperature superiori a T_c è presente una disposizione disordinata, caratterizzata da buona duttilità e malleabilità, poco dura (*dur.*) e con valore basso del modulo elastico *E*.

In queste condizioni, è cioè a caldo, il materiale può essere facilmente lavorato attraverso deformazioni plastiche. Conclusa questa lavorazione il componente può essere rafforzato e indurito a seguito di una permanenza a una temperatura di poco inferiore a T_c nel corso della quale avviene con rapidità la trasformazione disordine – ordine.

Infine la trasformazione ordine – disordine può avere riflessi sulle proprietà magnetiche dei materiali. A temperature superiori a T_c il materiale allo stato disordinato è paramagnetico, ma diventa ferromagnetico a temperature inferiori a T_c quando assume l'assetto ordinato.

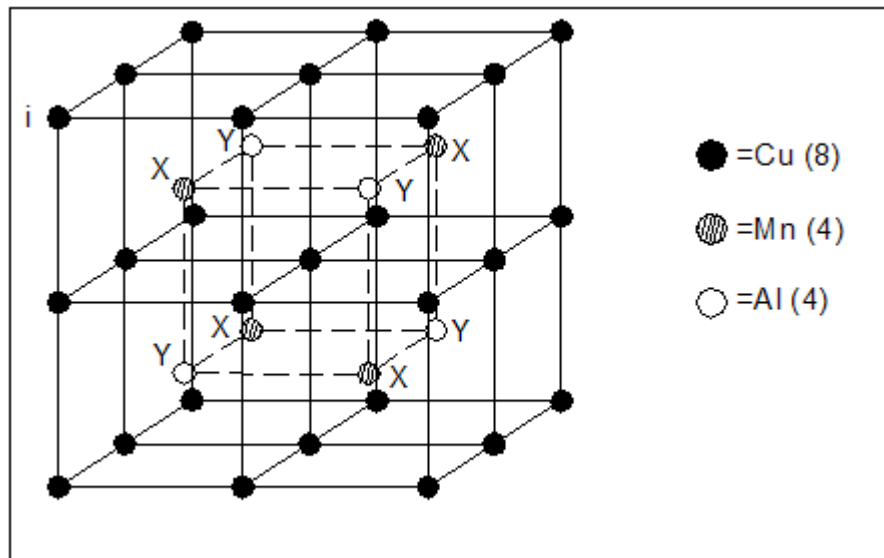


Figura 4.26: soluzione ordinata 2Cu-Mn-Al.

Un comportamento analogo mostra la lega di composizione corrispondente alla fase Cu_2MnAl in figura a proposito della quale si sottolinea che sono possibili trasformazioni ordine – disordine anche in materiali che contengono più di due specie atomiche. Nel caso specifico, inoltre, l'assetto ordinato conferisce al materiale proprietà ferromagnetiche nonostante che nella composizione non compaiano atomi degli elementi tipicamente ferromagnetici come Fe, Co, Ni.

Soluzioni solide interstiziali

Un metallo e un non metallo possono dar luogo ad una soluzione solida nella quale gli atomi del non metallo occupano posizioni interstiziali nel reticolo metallico. Questa condizione si realizza quando gli atomi del soluto hanno dimensioni tali da permettere l'inserimento degli interstizi, cioè nei vuoti del reticolo del solvente. In pratica ciò si verifica solo quando l'elemento da solubilizzare ha un raggio atomico dell'ordine di qualche decimo di quello del solvente; pertanto questa possibilità riguarda solamente l'idrogeno e, in minore misura, l'ossigeno, l'azoto, il carbonio ed il boro.

La percentuale di questi elementi è sempre modesta, ma gli effetti sono sensibili poiché gli atomi interstiziali deformano il reticolo atomico e rafforzano il legame metallico fornendo elettroni agli atomi circostanti (divenendo così ioni positivi). Per effetto di questi legami supplementari vi è un maggior ostacolo allo scorrimento dei piani reticolari e di conseguenza la lega migliora le sue caratteristiche meccaniche e aumenta la durezza e la fragilità; inoltre è maggiore l'incrudimento causato da una deformazione plastica. La solidificazione di un liquido di composizione chimica uniforme costituito da due o più elementi in soluzione è soggetto al fenomeno della *segregazione*, cioè la massa solidificata è la composizione chimica non uniforme. È un fenomeno che riguarda la

solidificazione di un liquido formato da due elementi in soluzione: quando ogni singolo cristallo solidifica, la prima parte solida che si forma al cento è più ricca dell'elemento a temperatura di fusione più alta; di conseguenza la parte di liquido che solidifica per ultima sarà più ricca dell'altro elemento a temperatura di fusione più bassa. Nel caso di più di due elementi in soluzione il fenomeno della segregazione risulta più o meno accentuato per i vari elementi. La segregazione avviene a livello microscopico.

Gli atomi auto-interstiziali: E' possibile che in alcuni casi uno degli atomi nei siti reticolari si sposti, dando origine ad una vacanza, in uno degli interstizi. Dal momento che in generale la dimensione degli atomi metallici è molto più elevata di quella degli interstizi, questo tipo di difetto causa severe distorsioni del reticolo; per questo motivo questo tipo di difetto è relativamente raro.

Le impurezze: Ottenere metalli puri è praticamente impossibile; anche con le tecniche più spinte, la purezza massima che si ottiene è pari al 99.999%; ne consegue che almeno un atomo per milione è una impurezza. La maggior parte dei metalli di uso ingegneristico non è affatto puro, ma è costituito da leghe. In una lega predomina un metallo, affiancato però da quantità più o meno elevate di altri metalli, aggiunti in lega volutamente, con lo scopo di alterare le caratteristiche meccaniche o fisiche del materiale. In effetti la resistenza di un metallo puro è talmente bassa da pregiudicarne qualsiasi applicazione pratica (fa eccezione il rame, utilizzato in quantità elevate con alti gradi di purezza, ma soltanto per le sue elevate caratteristiche di conducibilità elettrica). Anche nelle leghe, però, sono presenti impurezze, cioè atomi di elementi non desiderati, ma difficili, soprattutto per fattori tecnologici e economici, da eliminare. La presenza di atomi estranei in un metallo produce quella che viene definita soluzione solida; in altri casi, gli atomi estranei non rimangono inattivi, ma piuttosto vanno a formare nuove fasi, generando un materiale multifase, la cui trattazione esonera dagli argomenti trattati in questa sede. Le impurezze possono essere di due tipi: interstiziali e sostituzionali. Le impurezze di tipo interstiziale sono atomi che vanno a disporsi negli interstizi fra i siti reticolari occupati, e per questo motivo gli atomi di soluto sono generalmente piuttosto piccoli (per esempio il Carbonio e l'azoto). In ogni caso, poiché anche atomi piccoli sono sempre più grandi degli interstizi, la quantità di soluto che può essere ospitata in soluzione è relativamente piccola (meno del 10%). Nelle soluzioni solide sostituzionali, atomi di soluto vanno a sostituire atomi del solvente nei siti reticolari del cristallo; perché questo succeda è preferibile che la differenza di dimensioni fra le due specie atomiche sia modesta; quantità notevoli di soluto possono essere ospitate in soluzione solida se la differenza di diametro atomico non supera il 15%. Esistono comunque altri fattori che incidono sulla quantità massima di solvente in soluzione (per esempio l'elettronegatività), superata la quale si ha la formazione di una nuova fase.

Composti interstiziali: Si possono ottenere quando atomi di un elemento (con caratteristiche metalloidiche) si sistemano ordinatamente negli interstizi di un reticolo metallico base. La formazione di questi composti è possibile per l'affinità fra atomi di polarità opposte. Si hanno composti interstiziali con atomi di metalloidi, le dimensioni dei quali sono molto piccole, per esempio: C, N, B. In questi composti gli atomi di metallo, ovviamente vengono a trovarsi in soprannumero rispetto agli atomi di metalloide.

Impurezze

Entrando in merito, nelle soluzioni solide interstiziali, le impurezze rappresentano atomi che vengono a disporsi negli interstizi fra i siti reticolari occupati, motivo per cui gli atomi di soluto sono molto piccoli (ad esempio carbonio e azoto). Comunque la quantità di soluto che può essere ospitata in soluzione è relativamente piccola ovvero meno del 10%, infatti in un solido purissimo

all'equilibrio sono presenti circa 10^{12} atomi di impurezze per cm^3 . La presenza di impurezze modifica le proprietà fisiche dei materiali.

Le impurezze occupano posizioni interstiziali e distorcono il reticolo (siano più grandi o più piccole). Esse possono essere interstiziali o sostituzionali.

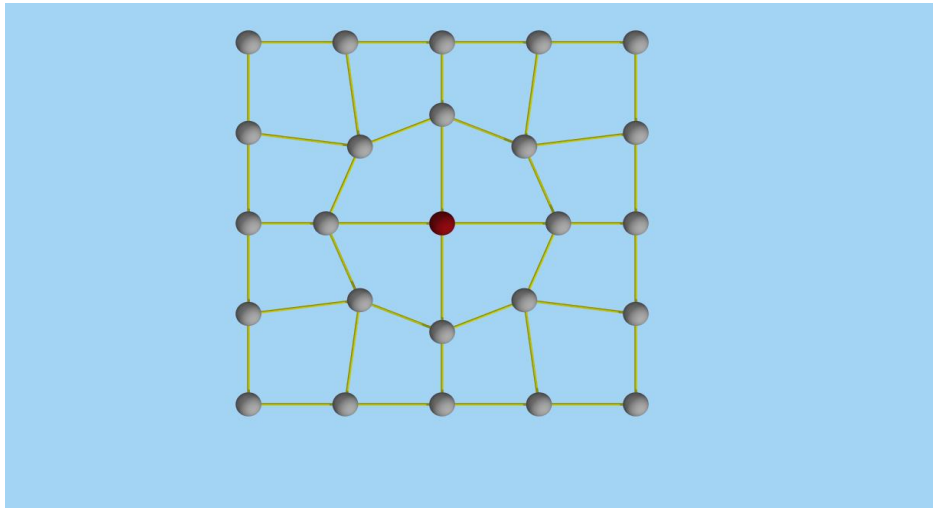


Figura 4.27: impurezze sostituzionali

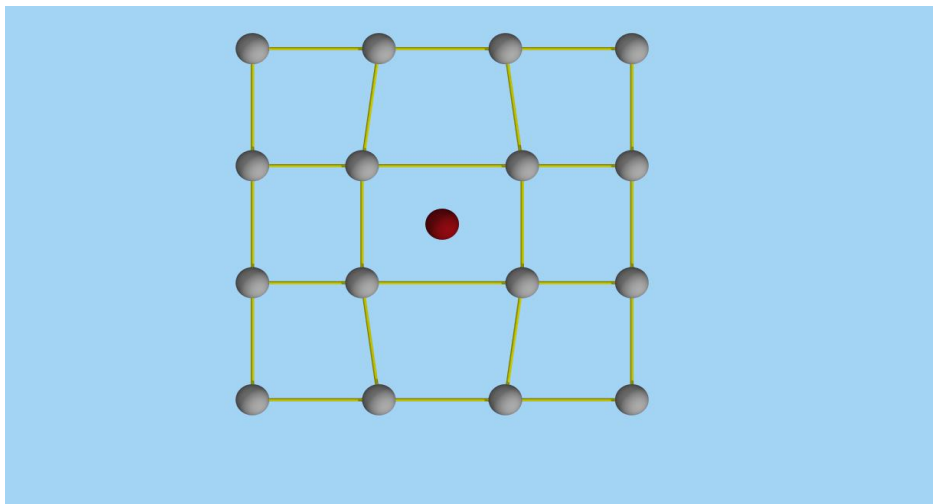


Figura 4.28: impurezze interstiziali

Spazi interstiziali

Affinché la soluzione solida avvenga, in ogni struttura cristallina esistono degli spazi vuoti, chiamati *spazi interstiziali*, che si formano tra gli atomi del reticolo dove possono essere alloggiati atomi più piccoli. Ogni atomo del sito interstiziale tenderà a stare a contatto con il maggiore numero possibile di atomi (data la sua dimensione) e quindi ad occupare un particolare tipo di sito interstiziale.

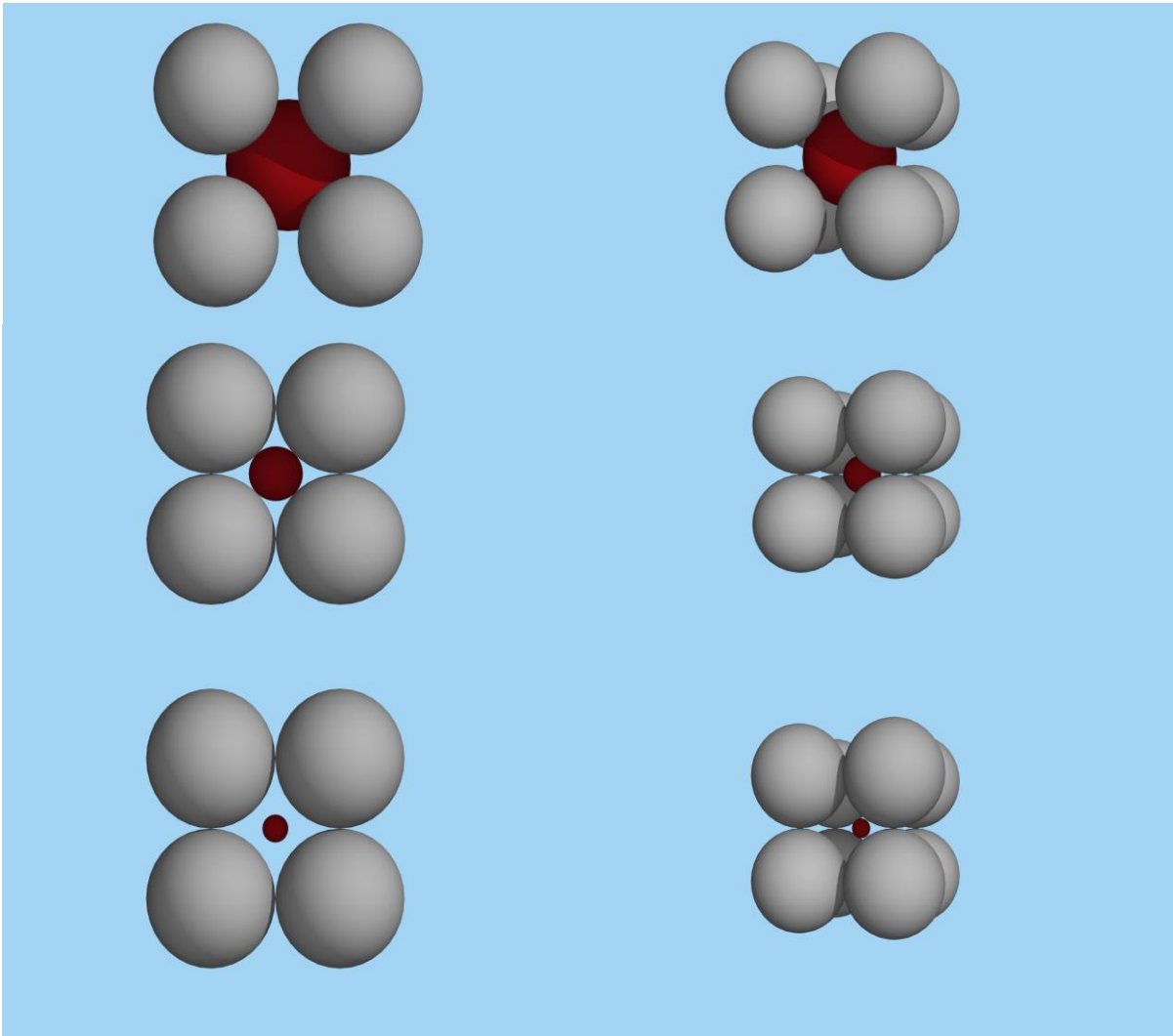


Figura 4.29: posizionamento di atomi in maniera interstiziale.

La figura rappresenta spazi interstiziali in vista frontale e in prospettiva: i primi due esempi rappresentano un esempio di spazio *stabile*, l'ultimo un esempio di spazio *instabile*.

Nelle strutture cristallografiche più comuni sono presenti diversi tipi di siti interstiziali:

Numero di coordinazione	Interstiziale	Rapporto dei raggi
2	Lineare	0 - 0.155
3	Triangolare	0.155 - 0.225
4	Tetraedrico	0.225 - 0.414
6	Ottaedrico	0.414 - 0.732
8	Cubico	0.732 - 1.000

I siti interstiziali nei reticoli cristallini compatti sono di tipo ottaedrico e tetraedrico:

cfc: 13 siti ottaedrici (non tutti appartenenti ad una singola cella), e solo il vuoto ottaedrico al centro appartiene ad una singola cella.

ccc: 1 sito ottaedrico su ogni faccia del cubo, ed 1 per ogni spigolo (nessuno totalmente appartenente ad una sola cella).

cfc: 8 lacune tetraedriche (tutte appartenenti ad una sola cella).

ccc: 24 lacune tetraedriche (4 per ogni faccia del cubo, ognuna condivisa tra due celle).

Soluzioni solide interstiziali

Abbiamo detto che le soluzioni solide interstiziali si formano quando gli atomi del soluto possono stare negli interstizi del reticolo del solvente. Tuttavia, un esame dei comuni reticoli cristallografici mostra che la dimensione degli interstizi disponibili è ristretta, e conseguentemente solo gli atomi piccoli, come idrogeno, boro, carbonio o azoto, con raggi atomici molto meno di un nanometro, formano tali soluzioni. Solitamente, la concentrazione massima raggiungibile di atomi di impurezze interstiziali è piuttosto bassa (inferiore al 10%). Inoltre, anche i più piccoli tra questi atomi sono solitamente più grandi dei siti interstiziali e, di conseguenza, introducono delle deformazioni nel reticolo e, più precisamente, sulla posizione degli atomi adiacenti.

Quando viene aggiunto al ferro, il carbonio forma una soluzione solida interstiziale; la concentrazione massima di carbonio è del 2%.

Gli esempi più comuni avvengono negli elementi di transizione, e in particolare la soluzione di carbonio o azoto nel ferro è di grande importanza pratica. Nel ferro fcc (austenite), l'interstizio più grande o "buco", è al centro dell'unità di cella (coordinate $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), dove c'è spazio per un atomo di raggio 52 pm, cioè $0,41r$ se r è il raggio dell'atomo del solvente. Un atomo di carbonio (80 pm (0,8 Å) di diametro) o un atomo di azoto (70 pm di diametro) perciò espande il reticolo sulla soluzione, ma ciò nonostante si dissolve in quantità fino a 1,7 wt% e 2,8 wt%, rispettivamente. Sebbene il reticolo bcc è la struttura più aperta, il più grande interstizio è più piccolo di quello nel reticolo fcc. Nel ferro bcc (ferrite), l'interstizio più grande è alla posizione $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ ed è un luogo tetraedrico dove 4 atomi di ferro sono situati simmetricamente intorno ad esso; ciò può contenere un atomo di raggio 36 pm, cioè $0,29r$. Tuttavia, l'attrito interno e gli esperimenti di diffrazione dei raggi X, mostrano che gli atomi di carbonio o azoto non usano questo luogo, ma invece occupano un luogo più piccolo che può contenere un atomo solo di $0,154r$, o 19 pm. Questa posizione $(0, 0, \frac{1}{2})$ ai punti medi dei margini della cella, è nota come il luogo ottaedrico, dato che ha una simmetria ottaedrica distorta per cui due degli atomi di ferro sono più vicini al centro del luogo rispetto agli altri 4 prossimi più vicini. La ragione per cui gli atomi interstiziali preferiscono questo luogo piccolo si pensa sia dovuta alle proprietà elastiche del reticolo bcc. I due atomi di ferro che si trovano sopra e sotto l'interstizio, e che sono responsabili della piccolezza dell'interstizio, possono essere spinti via più facilmente dei 4 atomi intorno all'interstizio più grande. Di conseguenza, la soluzione di carbonio nel ferro- α è estremamente limitata (0,02 wt%), e la struttura diventa distorta in un reticolo tetragonale a corpo centrato. L'asse c per ogni sito interstiziale è, tuttavia, disordinato, cosicché ciò da luogo a una struttura che è staticamente tridimensionale. La struttura tetragonale a corpo centrato forma le basi di martensite (un costituente metastabile estremamente duro di acciaio), poiché il trattamento di raffreddamento rapido dato all'acciaio trattiene il carbonio nella soluzione ipersatura.

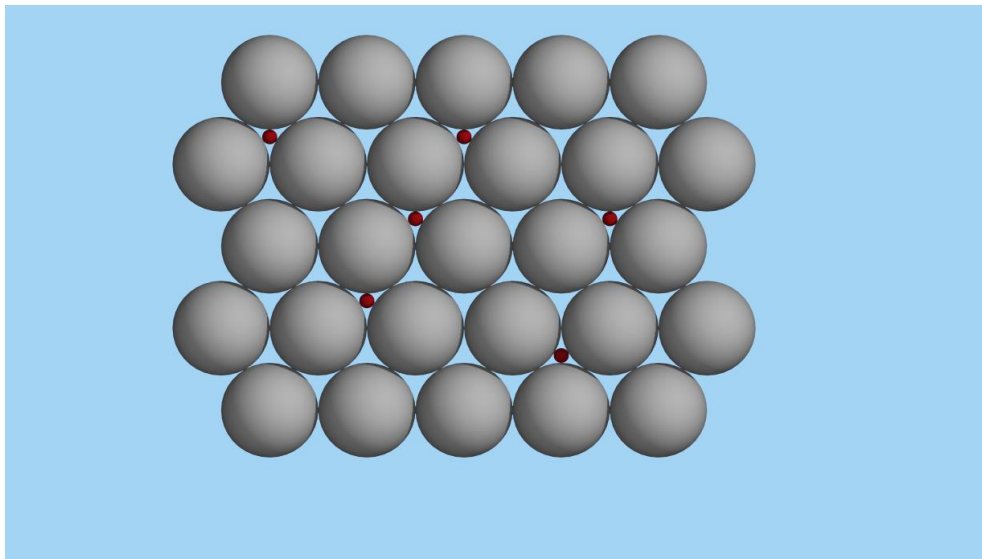


Figura 4.30: particelle di carbonio negli interstizi fra gli atomi di ferro. Si formano soluzioni solide interstiziali se un atomo è molto più piccolo dell'altro (es., atomi piccoli sono H, C, O, N). Di solito le solubilità sono basse (< 10%).

Osservazione

La solubilità di C ed N nel Fe- α è molto minore di quella nel Fe- γ .

Il Fe- α scioglie modeste quantità di C a causa del suo reticolo ccc. Tale solubilità varia con la temperatura secondo la relazione:

$$C (\%at) = 12 e^{9700/RT} \quad \text{dove } R=1,987 \text{ Kcal/Kmole}$$

Si può calcolare quindi che:

-a temperatura ambiente: si trova 1 atomo di C su $10 \cdot 10^6$ di Fe;

-a $T = 910^\circ\text{C}$: si trovano 2 atomi di C su 1000 atomi di Fe, come conseguenza della dilatazione dei siti e dell'aumento del numero di vacanze.

Un esempio in cui le soluzioni solide rivestono una grande importanza sono quelle in cui atomi come carbonio, ossigeno ed azoto, formano soluzioni solide interstiziali nel titanio. Gli effetti di rinforzo di questi elementi interstiziali scompaiono nel range di temperatura da 260°C a 430°C . Oltre all'effetto di rinforzo, entro questi limiti, gli elementi interstiziali causano infragilimento. I β stabilizzanti, come idrogeno (interstiziale), rame, silicio, palladio, cromo, niobio, ferro, manganese, molibdeno, tantalio e vanadio, abbassano la temperatura di trasformazione α - β , rendendo la fase β stabile alle basse temperature; stagno e zirconio, infine, sono altamente solubili in entrambe le fasi e sono sostanzialmente neutrali nelle quantità presenti nelle leghe attuali, agendo come rinforzanti della fase α .

Il raggio atomico degli atomi che formano soluzioni interstiziali è più grande del sito che hanno a disposizione.

Questo fatto comporta una deformazione del reticolo cristallino, ossia uno stato di tensione che aumenta l'energia libera del sistema. Per questi motivi la massima concentrazione tollerata è bassa (< del 10%). Per il carbonio nel ferro la massima concentrazione osservata è del 2.1%.

Calcolo dell'effetto di rinforzo nelle soluzioni solide

Il rafforzamento per soluzione solida dipende dai campi tensionali indotti nel cristallo dalle differenze tra i parametri reticolari e dalle differenze tra i moduli elastici. Le deformazioni reticolari

sono proporzionali al cambiamento locale del parametro reticolare per unità di concentrazione degli'atomi di soluto. Tale concetto si può esprimere analiticamente come:

$$\varepsilon_{reticolo} = \frac{1}{a} \frac{da}{dc} \quad (4.11)$$

Dove a è il parametro reticolare e c è la concentrazione degli'atomi di soluto. L'effetto dovuto alla differenza di modulo elastico è esprimibile come:

$$\varepsilon_{modulo} = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc} \quad (4.12)$$

Tale termine può essere positivo o negativo a seconda della differenza di modulo elastico. La deformazione totale dovuta ad entrambi i fattori è data da:

$$\varepsilon_s = \left| \varepsilon'_{modulo} - \beta \varepsilon_{reticolo} \right| \quad (4.13)$$

Dove:

$$\varepsilon'_{modulo} = \frac{\varepsilon_{modulo}}{\left(1 + \frac{1}{2} |\varepsilon_{modulo}| \right)} \quad (4.14)$$

$\varepsilon_{reticolo}$ e β sono sempre positivi, ε'_{modulo} è negativo per atomi "morbidi" e positivo per atomi "duri", β è un parametro empirico dipendente dall'efficacia di movimentazione delle dislocazioni. Ora indicando con L' la spaziatura media tra gli'atomi in soluzione l'aumento della tensione di flusso dovuta ad atomi estranei è dato da:

$$\tau = \frac{F_{max}}{bL'} \quad (4.15)$$

F_{max} è proporzionale a Gb^2 e vale:

$$F_{max} \cong \frac{Gb^2}{5} \div \frac{Gb^2}{10} \quad (4.16)$$

Per atomi duri che producono distorsioni tetragonali, mentre vale:

$$F_{max} \cong \frac{Gb^2}{130} \quad (4.17)$$

Per atomi deboli che producono distorsioni sferiche. Per i difetto tetragonali si può scrivere:

$$\tau_{tet} = \gamma G b \left(\frac{\sqrt{c}}{b} \right) = \gamma G \sqrt{c} \quad (4.18)$$

Da stime teoriche e sperimentali effettuate l'equazione che rende l'effetto rafforzativo dovuto ad atomi in soluzione solida è data da:

$$\Delta\tau = \frac{G\varepsilon_s^{3/2}c^{1/2}}{700} \quad (4.19)$$

Comunque proporzionale alla concentrazione di atomi in soluzione, esempi di tale comportamento sono riportati nella figura 4.31.

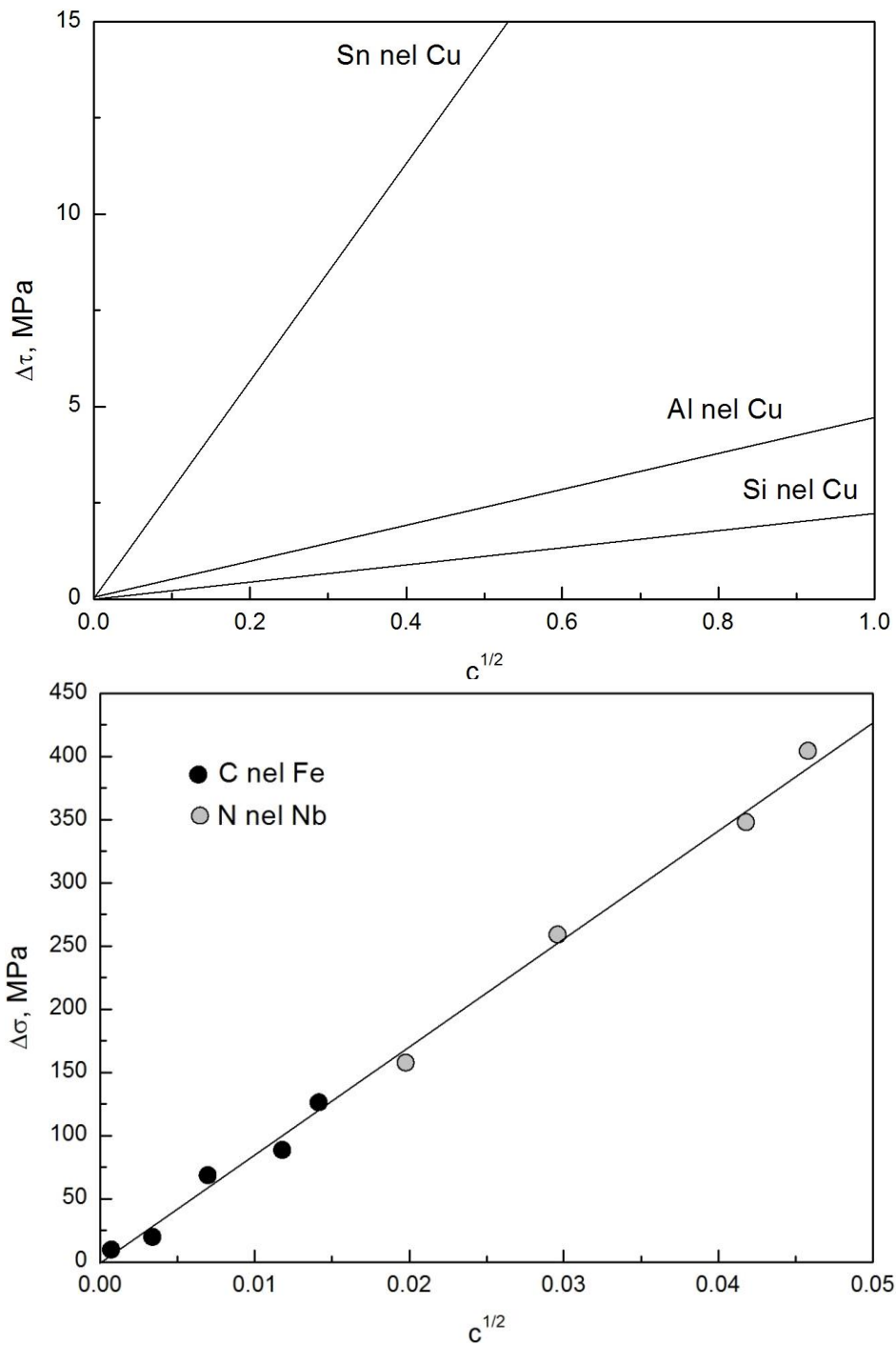


Figura 4.31: variazione della resistenza dovuta alla presenza di atomi in soluzione solida.

Precipitazione di seconde fasi (invecchiamento)

Questo metodo è basato sull'interazioni fra le dislocazioni e particelle di fasi secondarie disperse nella lega.

L'indurimento per precipitazione è uno dei metodi utilizzati per migliorare le proprietà meccaniche di un metallo. È un meccanismo particolarmente efficace nelle leghe metalliche. Il meccanismo di indurimento per precipitazione consiste in un aumento della difficoltà nel movimento delle dislocazioni a seguito di un'opportuna distribuzione di particelle all'interno dei grani. È opportuno evitare la formazione dei precipitati a bordo grano, dal momento che il bordo grano si comporta già come una barriera al moto delle dislocazioni. È preferibile inoltre ottenere una distribuzione di particelle quanto più omogenea possibile, poiché una diversità di concentrazione nei precipitati comporta anche una diversità nelle proprietà meccaniche locali. Anche la dimensione delle particelle assume una notevole rilevanza: a dimensioni più piccole corrispondono proprietà meccaniche migliori.

Per comprendere i meccanismi alla base di questo fenomeno, è bene fare riferimento proprio al tipo di interazione che si può avere fra una dislocazione ed una dispersione di particelle fini. Definiamo come fase porzione di materia caratterizzata da una propria struttura cristallografica e da una propria composizione chimica.

Si consideri una dislocazione che si sposta sul suo piano di scorrimento, fino ad incontrare alcune particelle, la cui distanza è λ ; sotto l'effetto della tensione, la dislocazione tende ad incurvarsi, dal momento che in corrispondenza delle particelle lo scorrimento è impedito.

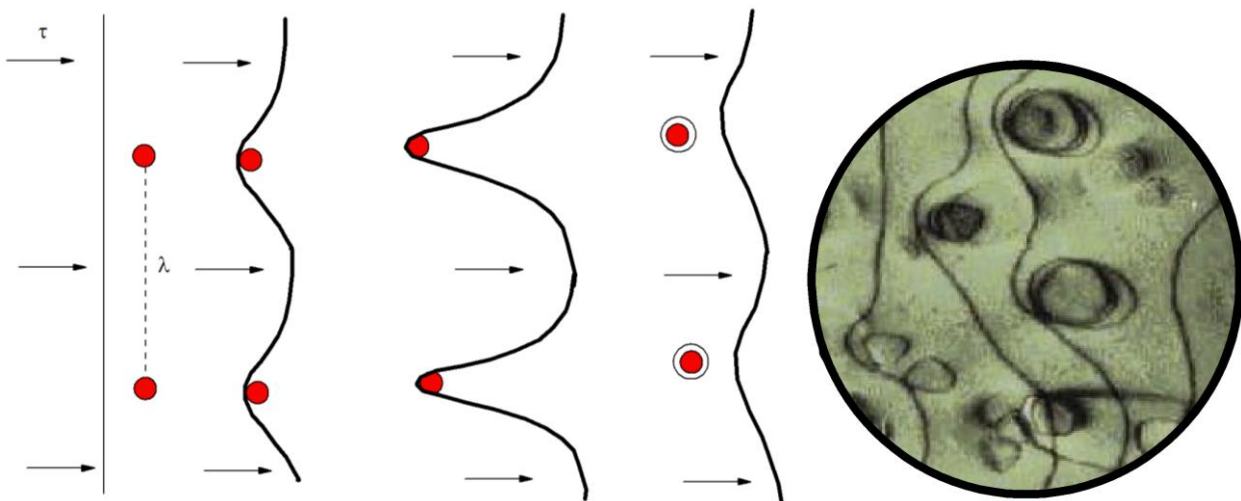


Figura 4.32: interazione tra particelle e dislocazioni.

Se la tensione di taglio aumenta, la dislocazione si incurva sempre di più, finché, con un meccanismo analogo a quello dei generatori di Frank-Read, le due braccia della dislocazione, ormai incurvate fino a formare quasi un circuito chiuso, si toccano.

In quel punto si ha un annullamento reciproco (il vettore di Burgers è lo stesso, ma il verso della linea opposto), e la dislocazione originaria si sdoppia a formare una nuova linea, libera di muoversi, ed un anello di dislocazione intorno alla particella.

Questo tipo di meccanismo di superamento delle particelle da parte delle dislocazioni è definito by-pass di Orowan.

In modo molto approssimato, si può calcolare che la tensione di taglio necessaria ad attivare il by-pass di Orowan è pari a

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (4.20)$$

Questa relazione è estremamente importante, in quanto suggerisce chiaramente come, per avere materiali di elevata resistenza, sia necessario che le particelle di seconda fase siano fittamente distribuite, in modo che la spaziatura interparticellare sia minima.

In base a questa osservazione, per una data frazione di seconda fase (quantità correlabile, in base ai diagrammi di stato, alla composizione chimica), è evidente come sia preferibile avere molte piccole particelle piuttosto che poche particelle grossolane.

Un secondo meccanismo che permette alle dislocazioni di superare le particelle di seconda fase è il taglio.

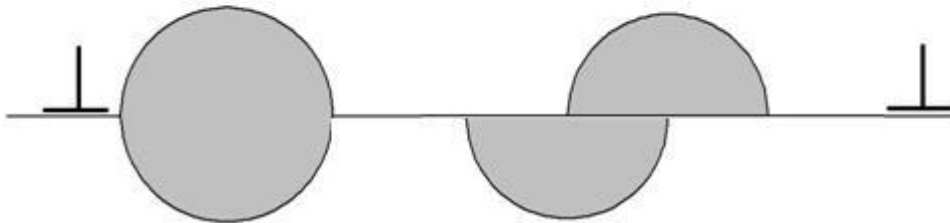


Figura 4.33: taglio di una particella a causa del passaggio di una dislocazione.

si ha che in generale

$$\tau \propto r^{1/2}$$

dove r è il raggio della particella.

In questo caso, quindi, il meccanismo è via via più efficiente man mano che le dimensioni delle particelle crescono.

In ogni caso va sempre tenuto conto che per una data lega, particelle grossolane sono più difficili da tagliare, ma sono anche relativamente poche.

E' chiaro che i due meccanismi coesistono, ma che è il più efficiente (quello che richiede tensioni minori) a permettere, di volta in volta, il superamento dell'ostacolo.

Ne deriva che, complessivamente, il contributo di diversi meccanismi di rafforzamento legati alla presenza di alliganti (soluzione solida, presenza di particelle di seconda fase che possono essere tagliate o by-passate)

Per invecchiamento in generale si intende quel trattamento termico volto alla precipitazione di particelle fini che possono garantire, in certe famiglie di leghe, un consistente innalzamento della resistenza meccanica.

Il processo in questione è basato sulla perfetta conoscenza della natura delle seconde fasi, cioè sul diagramma di stato.

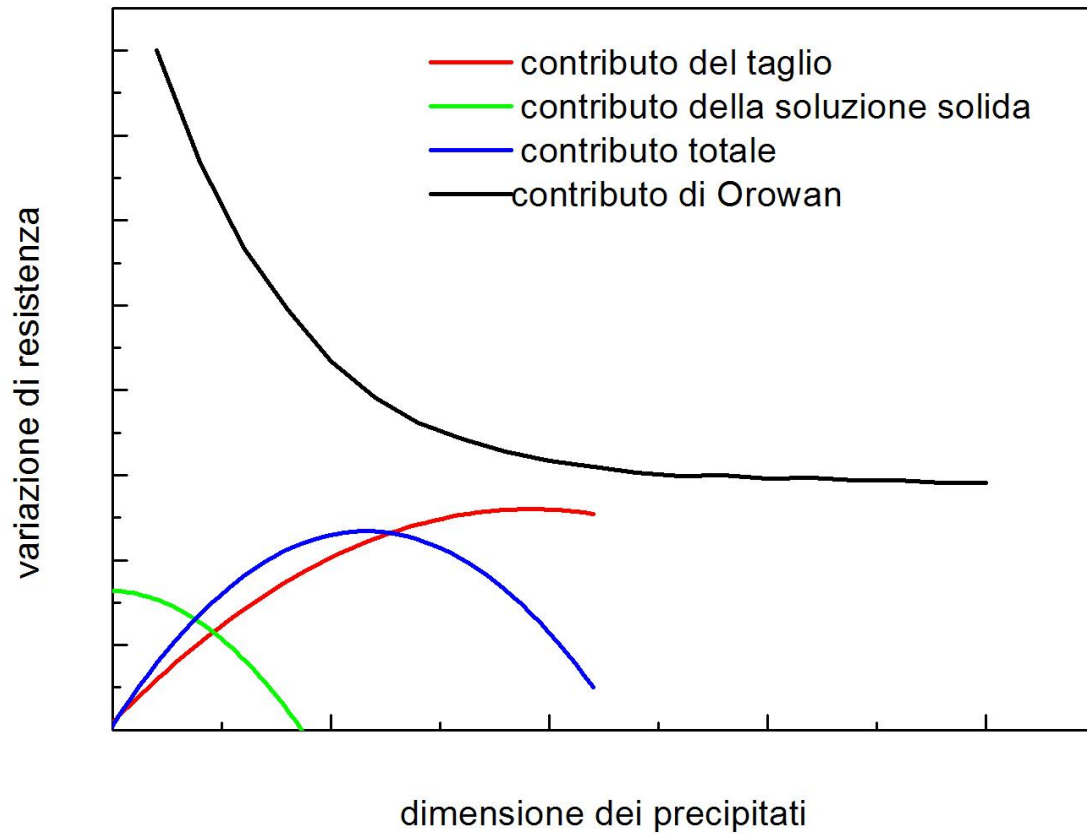
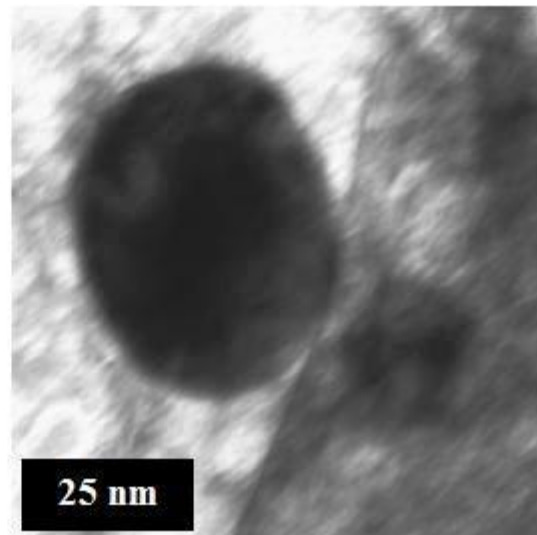
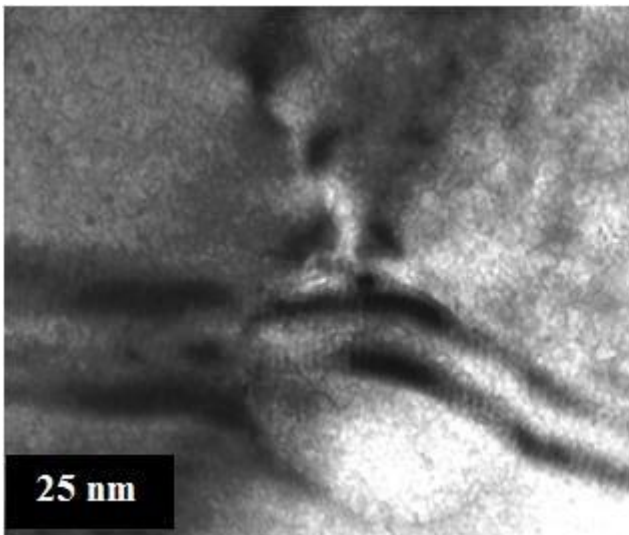


Figura 4.34: contributo alla variazione di resistenza da parte dei diversi meccanismi di rafforzamento.

Contributo al rafforzamento dei diversi meccanismi che si possono avere in una lega, in funzione del diametro dei precipitati (al crescere del diametro, una volta completata la precipitazione, si ha la diminuzione del numero delle particelle).



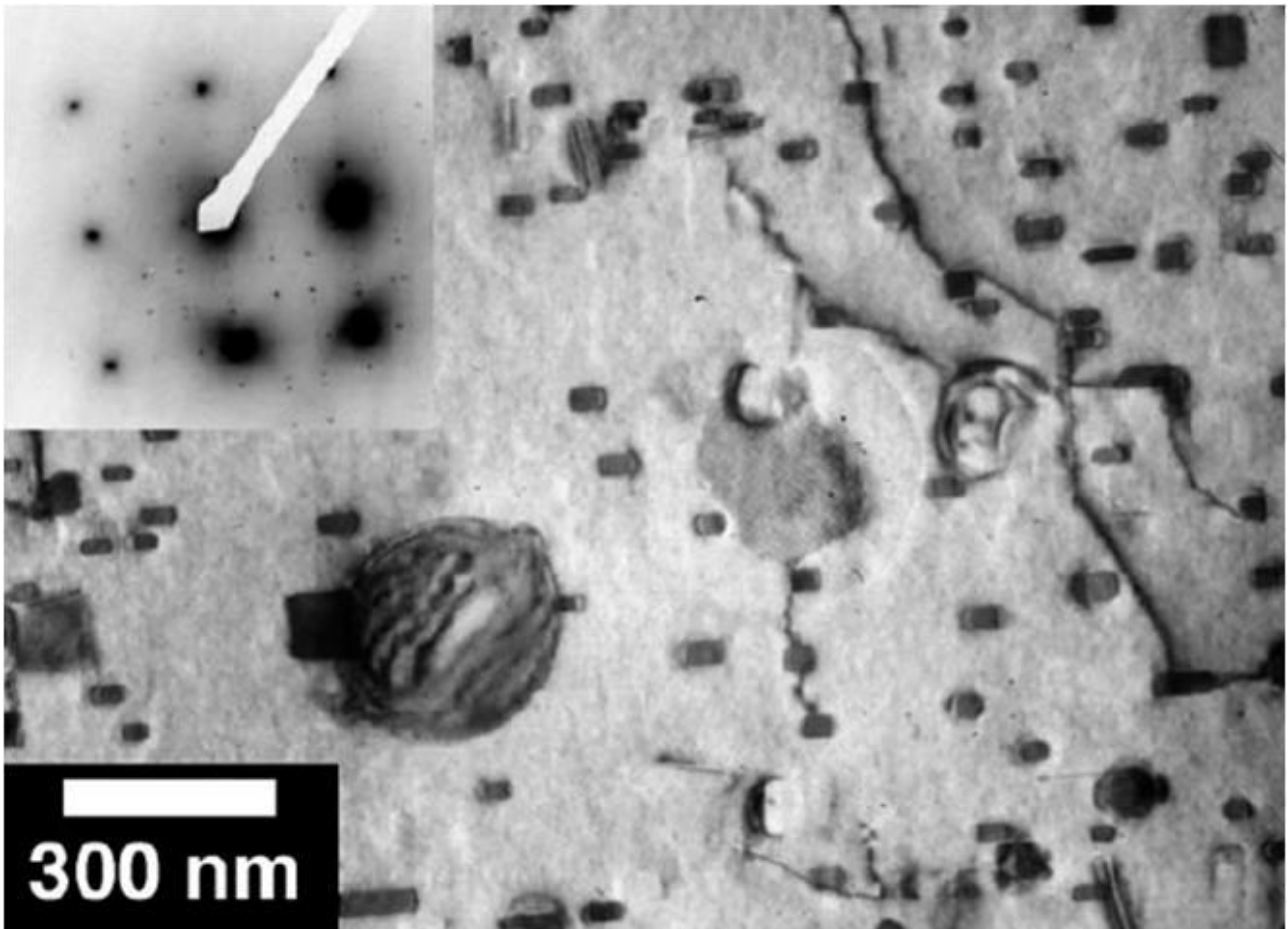


Figura 4.35: ancoraggio delle dislocazioni da parte di particelle fini.

La Figura 4.36 mostra il tipico diagramma di stato di una lega suscettibile, in linea di principio, di invecchiamento.

Come ben noto, il diagramma di stato consente di conoscere la composizione e la frazione percentuale di fasi presenti in una lega, il cui raffreddamento avvenga in maniera quasi-statica. Generico diagramma di stato che viene utilizzato per descrivere i processi alla base del trattamento di invecchiamento. La lega di composizione XB, a temperatura ambiente in condizioni di equilibrio (quelle corrispondenti al diagramma di stato) sarà costituita da una soluzione solida α e da una frazione modesta di fase β ;

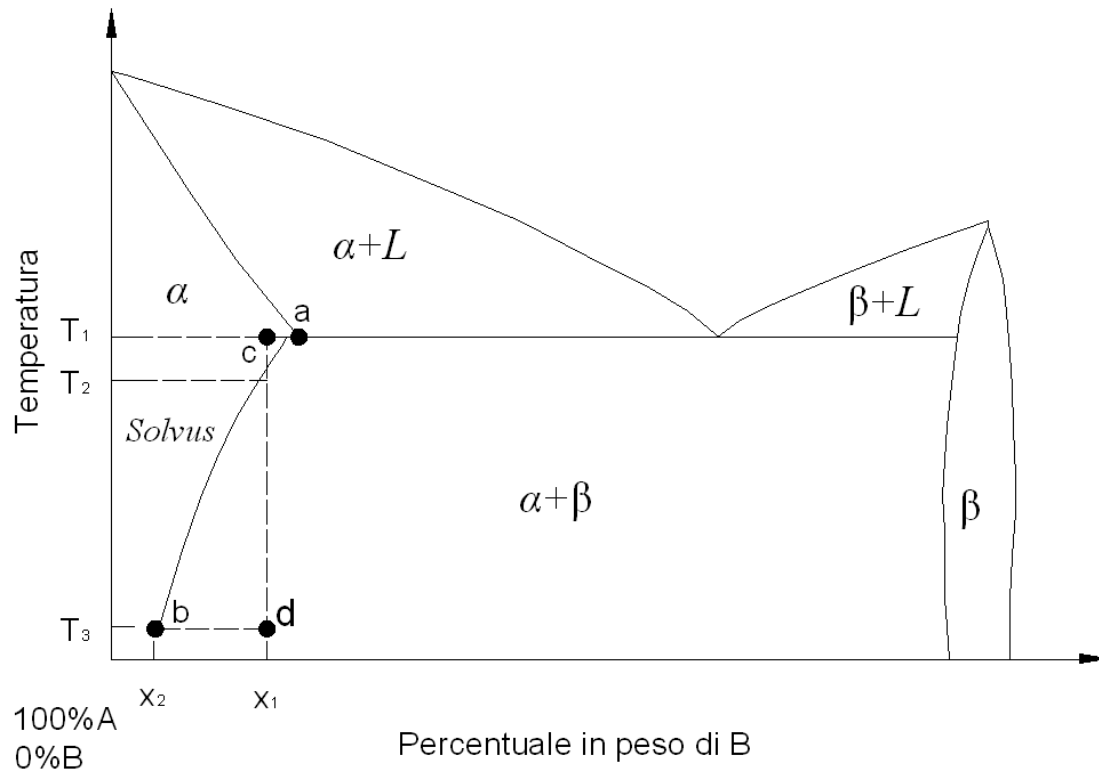


Figura 4.36: tipico diagramma di stato a due componenti.

Tale fase secondaria, formatasi in seguito della diminuzione di solubilità di B nella soluzione solida, in condizioni di equilibrio avrà la morfologia di precipitati grossolani, molto distanti gli uni dagli altri, spesso localizzati sul confine di grano.

Il contributo di rafforzamento dovuto a questi precipitati è, sostanzialmente, trascurabile.

Si supponga ora di riscaldare la lega fino alla temperatura T_1 , e di mantenerla a tale temperatura un tempo sufficiente ad avere la completa omogeneità delle distribuzioni di temperatura all'interno del pezzo (solubilizzazione).

A questa temperatura, la lega sarà costituita da una soluzione solida di B in A.

Se si opera una tempra fino a temperatura ambiente T_a (un raffreddamento sufficientemente veloce, per esempio tramite immersione in acqua), i meccanismi diffusionali non avranno il tempo di avvenire, tanto che la lega si manterrà monofasica.

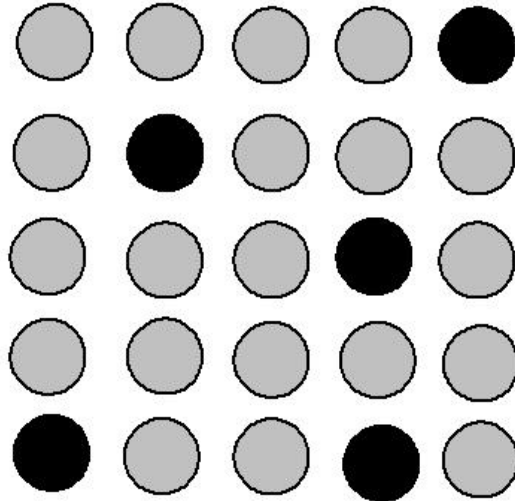


Figura 4.37: atomi estranei disposti nel reticolo in maniera casuale.

E' chiaro che questa condizione è ben lontana da quella di equilibrio leggibile sul diagramma di stato; in effetti, la soluzione solida che si ottiene dopo tempra viene definita sovrassatura ed è metastabile.

In sostanza tale soluzione tende a depositare, più o meno velocemente a seconda della natura della lega, particelle di fase β anche a temperatura ambiente, in modo da potersi avvicinare il più possibile alle condizioni di equilibrio e da minimizzare l'energia interna immagazzinata durante il trattamento di tempra.

Nella maggior parte dei casi, questa precipitazione di fase β che avviene a temperatura ambiente è estremamente lenta; essa viene definita invecchiamento naturale.

Si supponga ora di riscaldare la soluzione solida sovrassatura alla temperatura T2 (invecchiamento artificiale);

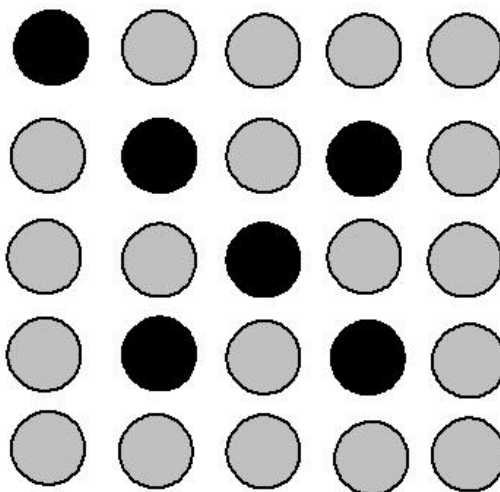


Figura 4.38: soluzione solida sovrassatura.

i meccanismi diffusionali, faranno sì che la precipitazione di fase β sia notevolmente accelerata; a questa temperatura si avrà dapprima la formazione di molti nuclei composti da pochi atomi, che cresceranno fino a diventare particelle fini, molto numerose e distribuite nella matrice.

La distribuzione ha spesso caratteristiche di eterogeneità perché la nucleazione delle particelle avviene preferenzialmente su difetti (dislocazioni, bordi di sottogranò o di grano).

In maniera sintetica si può dire che il processo di precipitazione avviene seguendo le diverse fasi:

1. si formano clusters (grappoli) di atomi; si nucleano poi le prime particelle
2. i nuclei cominciano a crescere, mentre contemporaneamente si formano altri piccoli nuclei
3. una volta raggiunta la frazione in volume di seconda fase prevista dal diagramma di stato all'equilibrio a quella temperatura, le particelle cominciano a crescere in maniera competitiva; in altre parole le particelle più grandi tendono a crescere a spese di quelle più piccole, che si dissolvono; il processo è guidato dalla necessità di ridurre l'energia di interfaccia fra particelle e matrice, cioè di ottenere la configurazione di minima entalpia di processo; pochi grossi precipitati comportano un'energia di interfaccia molto minore rispetto a moltissimi precipitati fini.

Utilizzando tempi di invecchiamento sufficientemente lunghi, si avrebbe una microstruttura relativamente simile a quella ottenibile tramite raffreddamenti quasistatici.

Esiste una dimensione ottimale dei precipitati, in generale piuttosto fine, che garantisce al materiale la migliore resistenza meccanica.

Bisogna fare in modo quindi che la precipitazione sia completata, evitando però che abbia inizio l'accrescimento competitivo delle particelle, che darebbe una resistenza insufficiente.

Il fenomeno di addolcimento legato all'accrescimento competitivo viene definito sovrainvecchiamento, ed è, naturalmente, condizione da evitare, a meno che non si voglia ottimizzare la duttilità della lega, come si fa, ad esempio, prima di sottoporre il materiale a lavorazioni meccaniche di deformazione plastica.

Oltre al tempo, anche la temperatura di invecchiamento gioca un ruolo fondamentale.

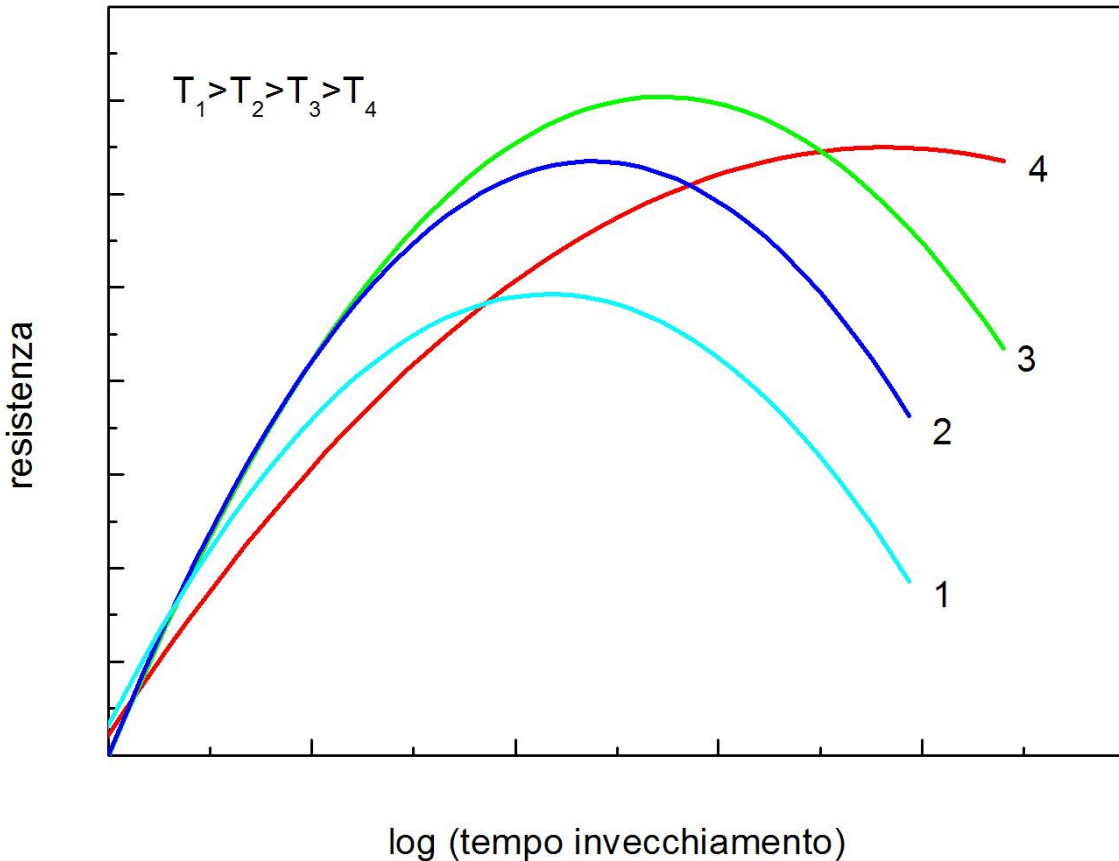


Figura 4.39: curve resistenza –tempo d’invecchiamento per diverse temperature.

Si nota che al crescere della temperatura, il picco della curva di durezza, corrispondente alla condizione di massima resistenza della lega, si sposta verso tempi di trattamento più brevi, ed è comunque sempre più basso che non alle temperature inferiori.

Temperature troppo basse, d'altra parte, richiederebbero tempi di trattamento troppo lunghi per dare effetti apprezzabili; esiste quindi un optimum (combinazione di temperatura e tempo di trattamento ottimale, che consente di massimizzare le caratteristiche resistenziali della lega) che costituisce un compromesso tra tempi di invecchiamento ragionevolmente brevi e valori di picco della durezza elevati.

Per completare questa trattazione schematica del trattamento di invecchiamento è necessario ricordare che la temperatura di solubilizzazione deve essere inferiore, con un dovuto margine di sicurezza, a TL, temperatura di inizio della formazione del liquido.

La formazione anche di poche tracce di liquido, in effetti, porterebbe alla perdita del componente, che dovrebbe essere rifiuto.

La natura dei precipitati, ovviamente, gioca un ruolo fondamentale nel determinare la resistenza del materiale; nella precedente trattazione schematica, si è parlato genericamente del raggio dei precipitati come un fattore determinante; in realtà, l'effetto di un precipitato può essere sostanzialmente superiore a quello che ci si aspetterebbe soltanto misurando il suo raggio.

Si consideri la fase i. di nucleazione dei precipitati precedentemente descritta: nella maggior parte dei casi, il processo di nucleazione dei precipitati frequentemente (come nel caso delle leghe di Alluminio) passa attraverso diversi stadi, così schematizzabili:

i. formazione di aggregati di atomi (a); successivamente come evoluzione di questi aggregati, o in maniera indipendente, si formano dei precipitati coerenti (b); il precipitato si dice coerente quando i suoi parametri reticolari, benché differenti da quelli della matrice, sono tali da consentire una continuità dei piani atomici fra matrice e particella; una condizione di questo tipo causa naturalmente una severa distorsione del reticolo della matrice intorno alla particella

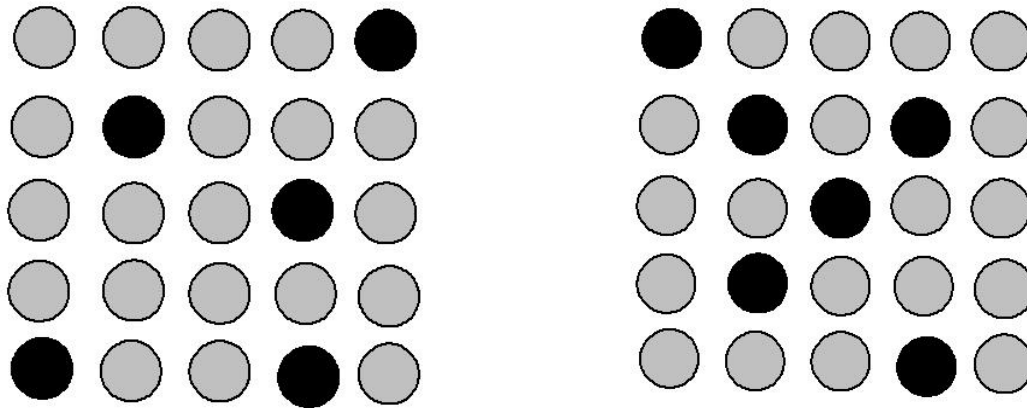


Figura 4.40: formazione di aggregati e formazione dei primi precipitati.

ii. evoluzione dei precipitati coerenti in semi-coerenti (solo alcuni piani atomici mantengono la continuità) e quindi incoerenti (c'è netta separazione fra i piani reticolari della matrice e quelli della particella)

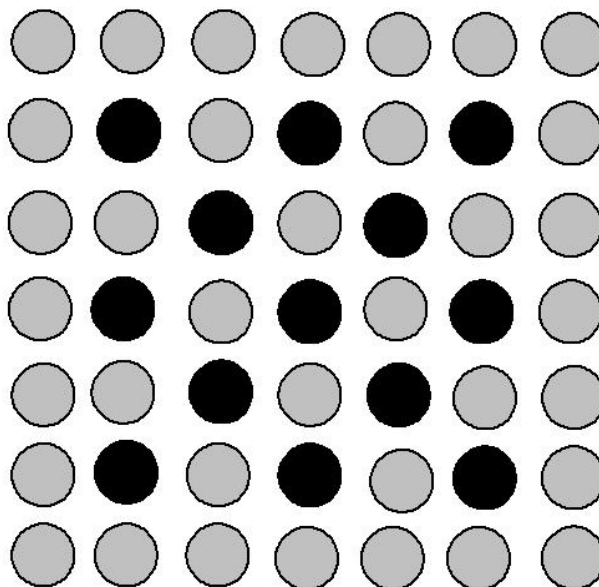


Figura 4.41: precipitati semicoerenti.

I precipitati di equilibrio sono spesso quelli incoerenti; quelli coerenti e semi-coerenti sono forme metastabili intermedie.

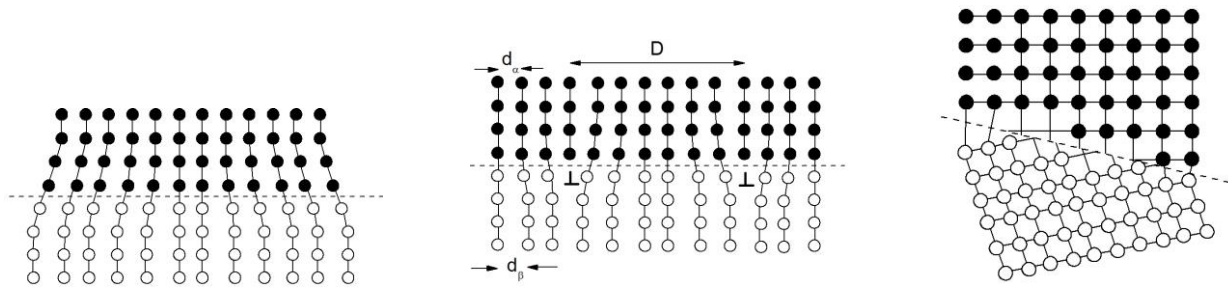


Figura 4.42: differenza tra interfaccia coerente, semicoerente ed incoerente.

I precipitati incoerenti distorcono assai poco il reticolo, mentre nel caso dei precipitati coerenti, come si è visto, una grossa porzione del reticolo della lega madre è severamente distorta.

Si dà ora il caso che il raggio r utile a rallentare il moto delle dislocazioni, nel caso dei precipitati coerenti, includa anche la zona distorta (cioè lo stato tensionale indotto nel reticolo dalla presenza di un precipitato coerente ostacola esso stesso il moto della dislocazione).

Le deformazioni reticolari “coerenti” riducono la velocità delle dislocazioni e aumentano la resistenza del cristallo. L’aumento della tensione di taglio risulta dovuto alla presenza di precipitati coerenti è dato da:

$$\tau_{coe} = 7|\varepsilon_{coe}|^{3/2} G \frac{rf}{b}$$

Dove:

$$\varepsilon_{coe} = \frac{a_{precipitato} - a_{matrice}}{a_{matrice}}$$

E il termine rf/b è proporzionale alla concentrazione di soluto con f frazione in volume degli’atomi estranei.

Di conseguenza, a parità di frazione in volume e raggio del precipitato vero e proprio, il raggio efficiente dei precipitati coerenti è più elevato di quelli incoerenti.

Concludendo, si può dire che per massimizzare la resistenza meccanica, converrebbe arrestare il processo di invecchiamento prima che si abbia la transizione da particelle coerenti a particelle incoerenti.

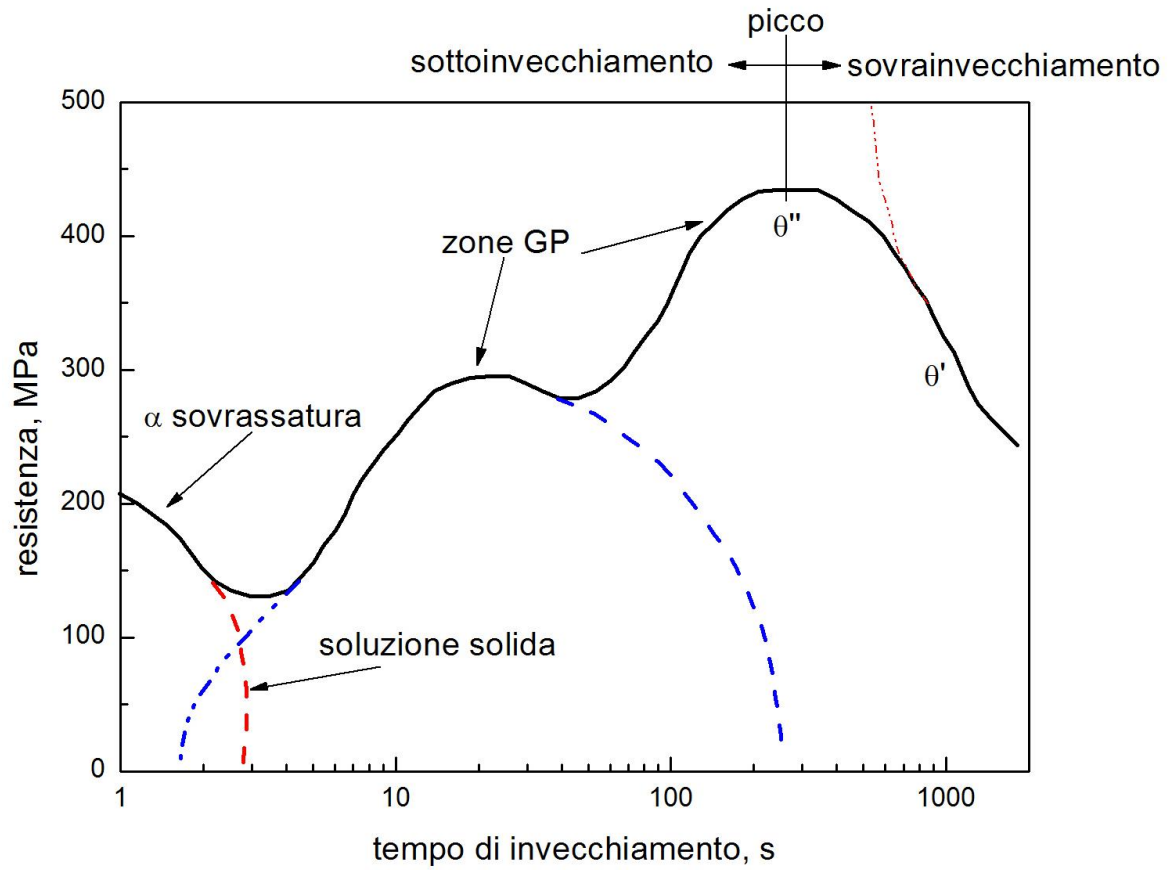


Figura 4.43: formazione dei diversi precipitati al variare del tempo d'invecchiamento.

Alla luce di quanto sopra esposto, è possibile spiegare l'effetto di indurimento a seguito della formazione dei precipitati θ' e alla loro evoluzione verso la fase θ . La presenza di precipitati θ' ostacola il movimento delle dislocazioni per effetto del disturbo provocato nel reticolo cristallino. La dislocazione incontrando il precipitato coerente θ' si blocca e per muoversi necessita di uno sforzo σ maggiore. Attorno al precipitato incoerente θ le dislocazioni si fermano, si deformano e si attua un meccanismo per cui la dislocazione si scinde in due segmenti creando un loop attorno al precipitato (meccanismo descritto da Orowan). Il loop prodotto sarà un ulteriore ostacolo alle dislocazioni successive. In entrambe i casi (θ' e θ) si ha un effetto di indurimento del materiale. In conclusione per riuscire a capire perché il materiale diventa più duro durante il trattamento, bisogna far riferimento al moto delle dislocazioni nel reticolo e cercare di capire l'influenza dei precipitati coerenti e incoerenti sul loro moto.

Precipitato coerente : l'indurimento qui è dovuto al fatto che la dislocazione non è più libera di muoversi nel reticolo perché questo è distorto e quindi si ferma.

Precipitato incoerente : in questo caso la dislocazione quando trova davanti al suo cammino il precipitato incoerente si ferma, si deforma, riesce poi a passare oltre lasciando alle sue spalle un loop, ovvero una dislocazione ad anello. Si nota come la dislocazione in questo caso non si fermi indefinitamente e questo è dovuto al fatto che il reticolo è tendenzialmente ordinato. I loop inoltre aumentano e si moltiplicano durante la deformazione producendo incrudimento nel materiale. I parametri che influenzano l'intero processo della precipitation hardening sono sostanzialmente due: la temperatura e la composizione chimica. Come si può notare, il processo è più rapido ad alta temperatura, anticipando il picco di durezza, principalmente per effetto della maggior velocità di diffusione. Il valore della durezza massima diminuisce all'aumentare della temperatura. Si consideri invece l'effetto della composizione chimica. All'aumentare della percentuale di soluto aumenta la temperatura di solubilizzazione TS e ciò dà la possibilità che si verifichi un ingrossamento del grano durante la fase di solubilizzazione: aumentano le dimensioni medie del grano della matrice di alluminio e conseguentemente calano le proprietà resistenziali, tra cui la durezza. Tuttavia un aumento di soluto provoca una maggior quantità di precipitato dopo invecchiamento, aumentando il valore della durezza massima. Inoltre una maggior quantità di soluto e una conseguente maggior sovrassaturazione a fine tempra consente di avere una maggior forza motrice del processo di invecchiamento: divengono più alta la cinetica di invecchiamento e conseguentemente si riducono i tempi per ottenere il picco di durezza. Questo può essere un fatto non sempre positivo. In alcune leghe, la precipitazione del composto può avvenire anche a temperatura ambiente. Ciò significa che il pezzo può cambiare proprietà durante la sua vita (si dice che il pezzo "vive") e si deve tenere conto dell'overaging in base al tempo di vita richiesto del manufatto. La percentuale di soluto e la temperatura di invecchiamento sono quindi scelte allo scopo di ottenere un buon compromesso tra le varie esigenze.

Indurimento per precipitazione di una lega Al-4%Cu

Si consideri una lega di alluminio con il 4% di rame; a temperatura superiore a 500°C , la lega è costituita dalla sola soluzione solida α .

Se ora si raffredda la lega molto lentamente, passando quindi per successive condizioni di equilibrio e seguendo la verticale in Figura 4.44, si ottiene a temperatura ambiente una lega a struttura bifasica costituita da particelle incoerenti di CuAl_2 (fase θ) distribuite nella soluzione solida α (caso a).

Questa precipitazione inizia a temperatura A e continua fino a temperatura ambiente. La struttura risultante ha scarsa resistenza meccanica, poiché la struttura è composta da una matrice α contenente poco rame e da particelle grossolane di CuAl_2 , che la rendono fragile.

Se viceversa la lega viene raffreddata velocemente (*tempra di soluzione*) si costringe il rame a rimanere disciolto

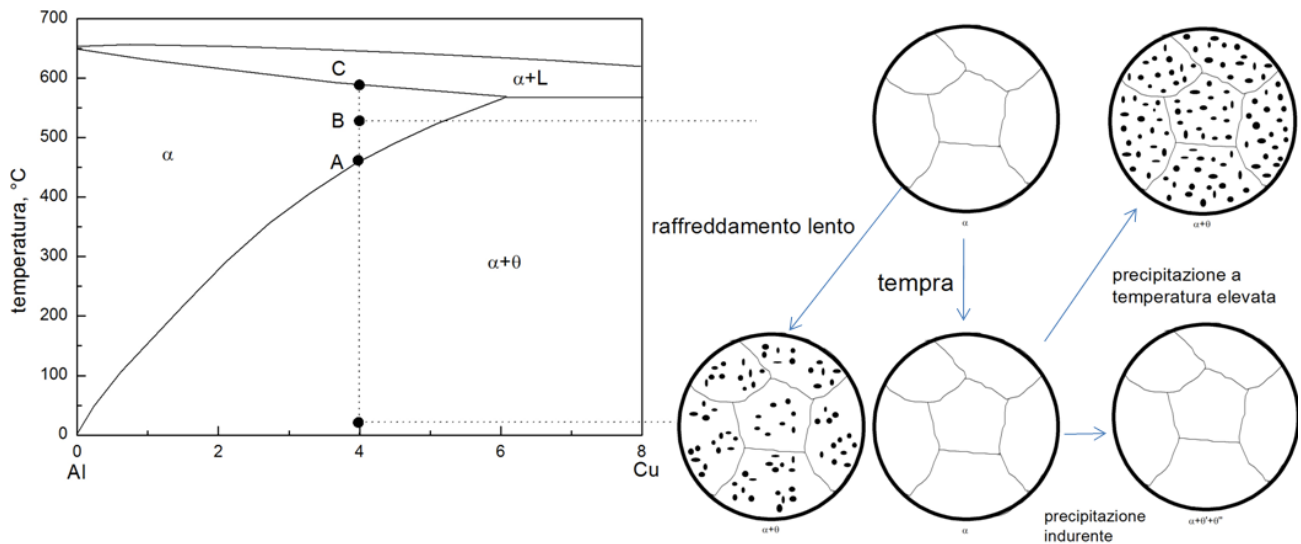


Figura 4.44: sequenza di solubilizzazione e invecchiamento di una lega Al-4Cu.

nella soluzione solida α la quale è pertanto sovrassatura di rame (caso b). In questa condizione la lega è più dura e resistente del caso precedente, poiché nella soluzione solida α è disciolto tutto il rame inizialmente presente; essa è anche più duttile per l' assenza delle particelle grossolane ed incoerenti di θ (CuAl_2). A temperatura ambiente la struttura così ottenuta non è tuttavia in equilibrio e tende a modificarsi nel tempo attraverso un rigetto di atomi di Cu che porterà alla formazione delle particelle di θ .

Ma questo stadio finale e gli eventuali stadi intermedi sono difficilmente raggiungibili a temperatura ambiente data l'estrema lentezza del processo diffusivo del rame nel reticolo dell'alluminio.

Tuttavia, se si rinviene la lega ad una temperatura compresa tra 130 e 190°C (invecchiamento artificiale), il movimento degli atomi di rame è facilitato e questo conduce innanzitutto alla formazione di addensamenti di atomi di rame nel reticolo cfc dell'alluminio; questi addensamenti, definiti precedentemente zone di Guinier-Preston, sono detti in particolare zone G.P.1.

Zone GPI Queste zone di precipitati si formano a temperature di invecchiamento più basse e sono ottenute dalla segregazione di atomi di rame nella soluzione solida sovrassatura α . Le zone G.P. 1 sono composte da regioni di addensamenti a forma di dischi dello spessore di pochi atomi (0,4-0,6 nm) e del diametro non superiore a 100 Å e si formano sui piani cubici {100} della matrice. Dato che gli atomi di rame hanno un diametro dell'11% circa inferiore rispetto agli atomi di alluminio, il reticolo della matrice intorno a queste zone è caratterizzato da una certa distorsione elastica di forma tetragonale. Le zone G.P. 1 sono dette *coerenti* con il reticolo della matrice in quanto gli atomi di rame sostituiscono semplicemente gli atomi di alluminio nel reticolo.

Le zone G.P.1 sono individuabili con il microscopio elettronico grazie ai campi di deformazione che esse creano.

Mantenendo la lega alla temperatura di invecchiamento per tempi più lunghi, le zone G.P. 1 sono sostituite dalle cosiddette zone G.P. 2.

Zone GP2 (fase θ'') Anche queste zone hanno una struttura tetragonale, ma hanno dimensioni maggiori che, al procedere dell'invecchiamento, vanno da circa 1 a 4 nm di spessore e da 10 a 100 nm di diametro. Le zone G.P. 2 a differenza delle zone G.P. 1 sono già un vero e proprio precipitato sia pure metastabile. Esse sono ancora coerenti con la matrice sia pure a costo di una forte ed estesa distorsione elastica del reticolo circostante (Figura 4.45).

Successivamente ed in parte contemporaneamente alle zone G.P. 2 cominciano a comparire dei precipitati più grossi di composizione nominale CuAl_2 che vengono indicati con fase θ' .

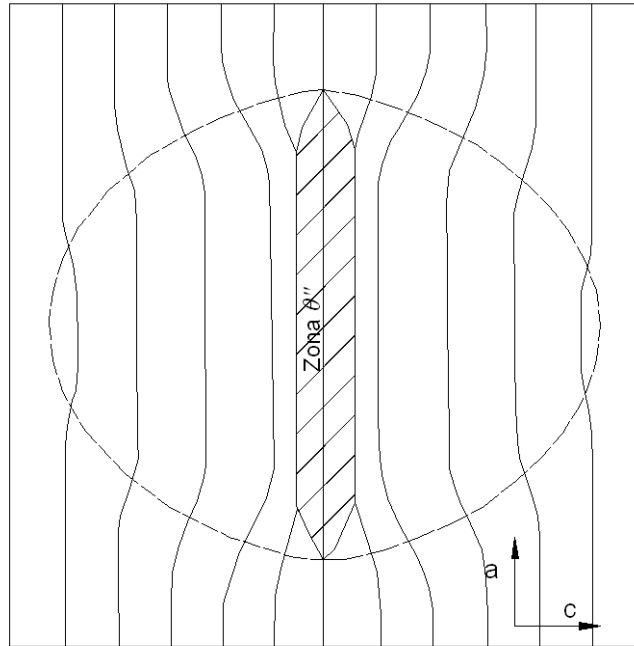


Figura 4.45: rappresentazione schematica della deformazione in vicinanza delle zone G.P. 2 nelle leghe Al-Cu; la linea tratteggiata individua l'area della matrice interessata dalla deformazione.

Fase θ' . Questa fase nuclea in modo non omogeneo soprattutto sulle dislocazioni ed è parzialmente incoerente con la matrice; un *precipitato incoerente* è un precipitato che ha una propria struttura cristallina, diversa da quella della matrice. La fase θ' ha una struttura tetragonale con uno spessore che va da 10 a 150 nm. Date le notevoli dimensioni di θ' la matrice non è più capace di assorbire elasticamente gli sforzi interni e pertanto li riduce creando un insieme di precipitati parzialmente coerente (zone di coerenza separate da dislocazioni a spigolo), come si evince dalla Figura 4.46.

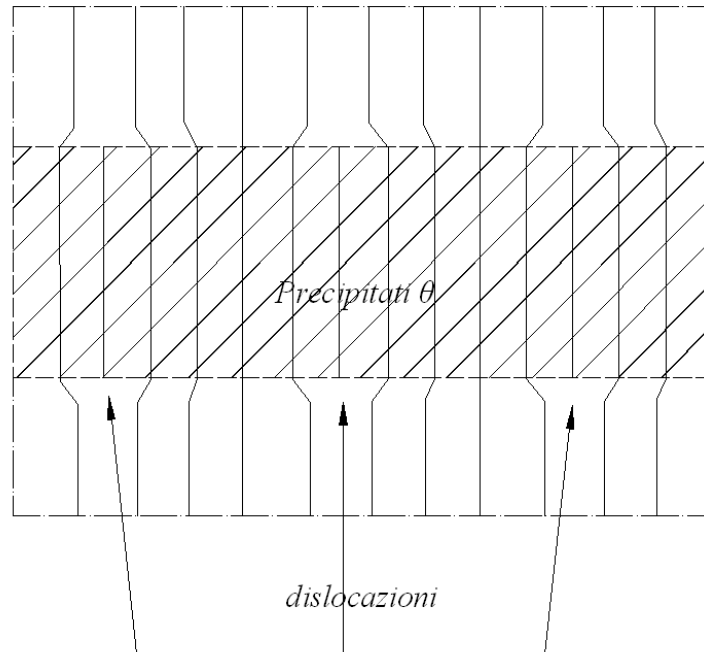


Figura 4.46: rappresentazione schematica illustrante il caso di precipitato parzialmente coerente e le associate dislocazioni a spigolo interfacciali.

Le particelle θ' possono essere considerate i veri nuclei di cristallizzazione della fase di equilibrio θ ; infatti, mantenendo ulteriormente la lega alla temperatura di rinvenimento, esse si ingrossano e si trasformano nelle particelle incoerenti θ . Da questo momento la lega diviene sovrainvecchiata.

Fase θ . La fase di equilibrio θ è incoerente e ha la composizione CuAl_2 . Questa fase ha una struttura TCC ($a = 0,607$ nm e $c = 0,487$ nm) e si forma da θ' o direttamente dalla matrice.

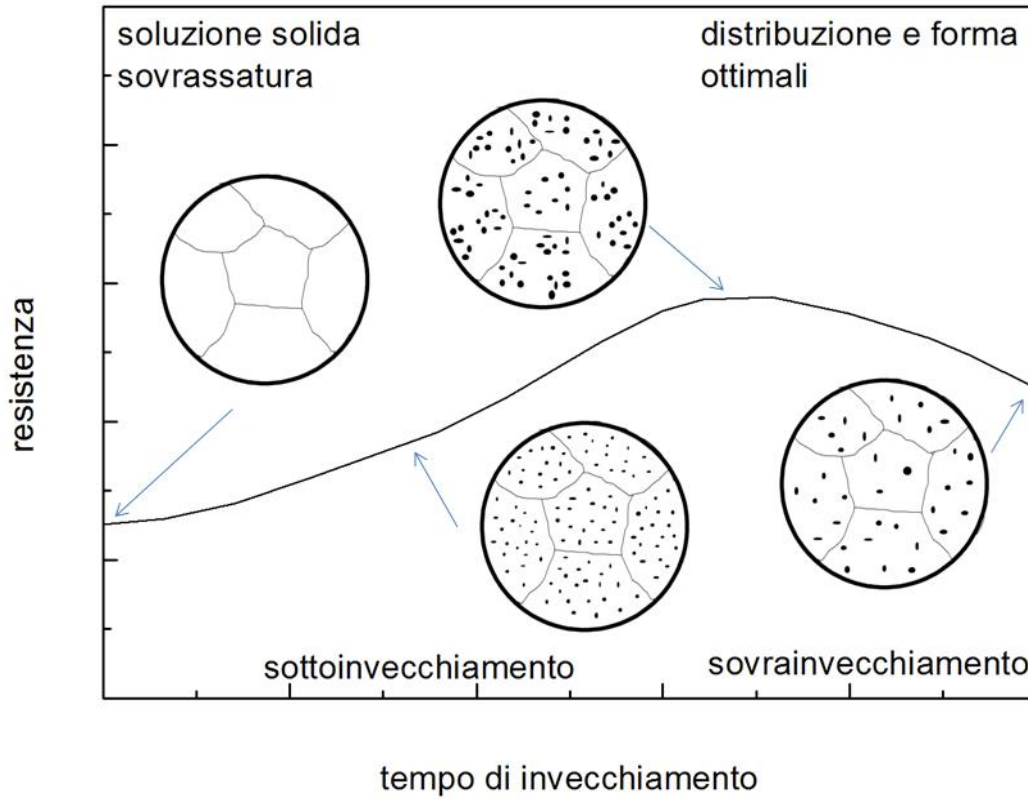
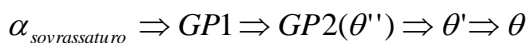


Figura 4.47: forma e distribuzione dei precipitati al variare del tempo d'invecchiamento.

In definitiva, il trattamento termico di indurimento per precipitazione su una lega Al-4%Cu consta delle seguenti fasi:

1. Solubilizzazione a circa 515°C.
2. Tempra di soluzione in acqua a temperatura ambiente.
3. Invecchiamento artificiale tra 130 e 190°C.

Gli stadi successivi attraversati dalla lega nel corso del suo invecchiamento sono:



Non tutte queste fasi possono essere prodotte a tutte le temperature di invecchiamento. Le zone GP1 e GP2 sono prodotte a temperature di invecchiamento più basse, mentre le fasi θ' e θ si hanno a temperature più alte. Il tutto è schematizzato nella figura 4.48.

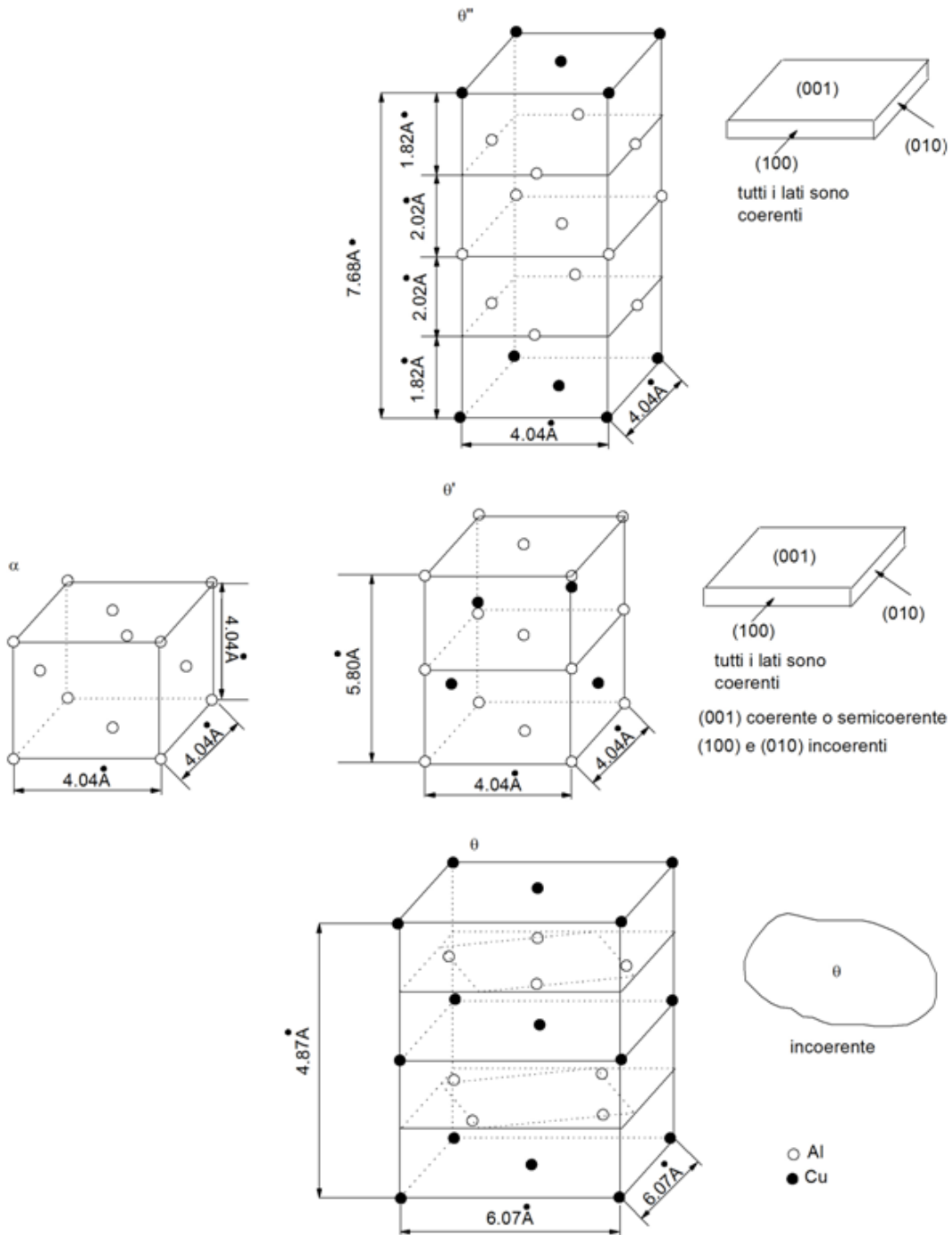


Figura 4.48: Evoluzione dei precipitati in una lega Al-Cu.

Effetto del tempo di invecchiamento sulla resistenza e la durezza di una lega indurita per precipitazione: L'effetto dell'invecchiamento sul rafforzamento di una lega che può essere indurita per precipitazione e che è stata sottoposta a tempra di soluzione, è solitamente descritto da una *curva di invecchiamento*, che riporta l'andamento della resistenza meccanica o della durezza in funzione del tempo di invecchiamento (solitamente in scala logaritmica) ad una particolare temperatura.

La resistenza meccanica della soluzione solida sovrassatura è indicata sull'asse delle ordinate del grafico in corrispondenza al tempo zero; all'aumentare del tempo di invecchiamento, si formano le prime zone di Guinier-Preston e le loro dimensioni aumentano, rendendo la lega più resistente e

dura e meno duttile. Se la temperatura di invecchiamento è sufficientemente elevata, si raggiunge una resistenza massima (condizioni di invecchiamento al picco), solitamente associata alla formazione di un precipitato intermedio metastabile. Se l'invecchiamento viene protratto, in modo che i precipitati intermedi coalescano e si ingrossino, la lega invecchia troppo (condizioni sovrainvecchiamento) e diminuisce la sua resistenza rispetto alla condizione di massimo.

Vacanze e precipitazione

È chiaro che poiché la precipitazione è controllata dalla velocità di diffusione atomica nella lega, la temperatura avrà un effetto notevole sul processo. Inoltre, siccome la precipitazione è un processo attivato termicamente, altre variabili come tempo di ricottura, composizione, dimensione del grano e le eventuali precedenti lavorazioni a freddo sono molto importanti.

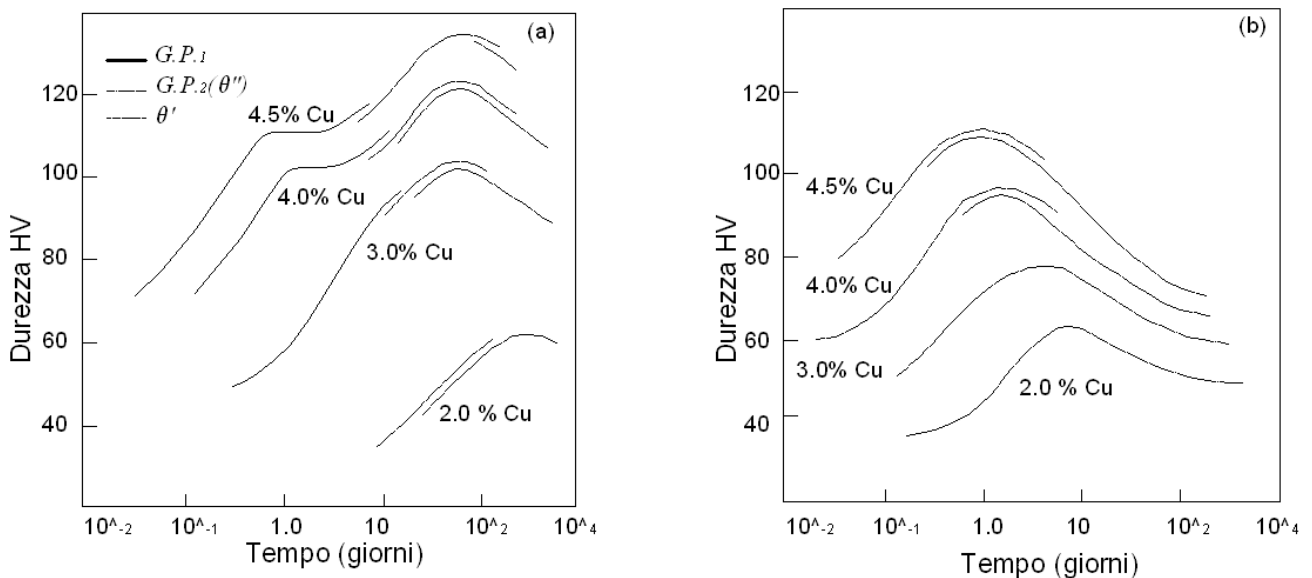


Figura 4.49: effetto dell'invecchiamento artificiale delle leghe AL-Cu a 130°C (a) e 190°C (b) sui costituenti strutturali e sulla durezza.

Si è visto come il trattamento di invecchiamento consista in un trattamento di solubilizzazione seguito da tempra. Ed è proprio l'introduzione di vacanze a causa di quest'ultimo processo ad avere un importante ruolo nel comportamento cinetico del processo.

È noto che vicino alla temperatura ambiente, la formazione di zone G.P. in leghe come alluminio-rame ed alluminio-argento avviene ad una velocità molti ordini di grandezza più grande di quella calcolata dal coefficiente di diffusione degli atomi di soluto. In Al-Cu, per esempio, la formazione di zone di G.P. è già apparente dopo solamente alcuni minuti a temperatura ambiente, ed è completa dopo un'ora o due. Questo corrisponde ad un apparente coefficiente di diffusione del rame in alluminio di 10^{-20} - 10^{-22} m²/s che è molti ordini di grandezza più grande del valore di 5×10^{-29} m²/s ottenuto da estrapolazione di dati alle alte temperature.

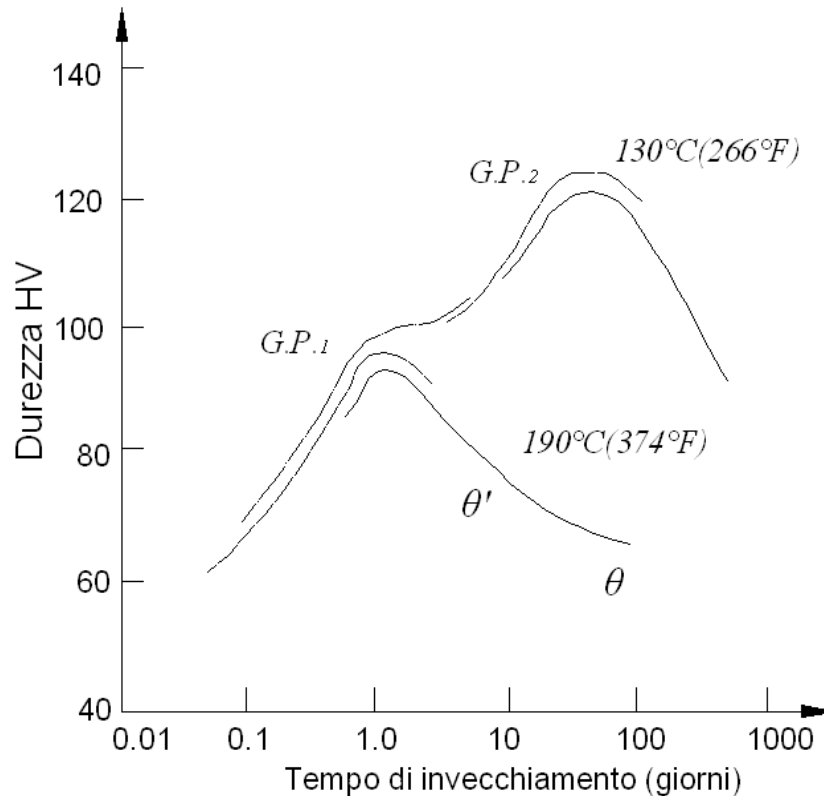


Figura 4.50: correlazione tra struttura e durezza di una lega Al-4%Cu invecchiata a 130°C e a 190°C.

Molti ricercatori hanno attribuito questo eccesso di diffusione alla presenza di vacanze addizionali formatesi durante il trattamento di tempra.

Così l'espressione per il coefficiente di diffusione ad una determinata temperatura contiene un fattore proporzionale alla concentrazione di vacanze a quella temperatura.

Quindi se il campione contiene una abnorme concentrazione di vacanze allora il coefficiente di diffusione dovrebbe essere aumentato dal rapporto CQ/C_0 , dove CQ è la concentrazione di vacanze nel materiale temprato e C_0 è la concentrazione di equilibrio.

Chiaramente, non appena le vacanze in eccesso sono rimosse, l'incremento di diffusione diminuisce, il che è in accordo con le osservazioni che la velocità di formazione delle zone di G.P. cali continuamente con il trascorrere del tempo. Infatti, si osserva che il coefficiente di diffusione decresce rapidamente all'inizio e poi resta ad un valore poco al disopra del valore di equilibrio per mesi a temperatura ambiente; il processo è perciò diviso in quelle che sono chiamate reazioni lente e veloci.

Un meccanismo proposto per spiegare la reazione lenta è che alcune vacanze di tempra sono intrappolate temporaneamente e poi rilasciate lentamente. Misurazioni mostrano che l'energia di attivazione nella reazione veloce (circa 0.5 eV) è più piccola rispetto a quella nella reazione lenta (circa 1eV) di una quantità che può essere attribuito all'energia di legame tra vacanze e siti di intrappolamento. Queste trappole sono come piccoli anelli di dislocazioni o lacune formate dal raggruppamento di vacanze.

Altri fattori noti per avere una certa influenza sulle fasi iniziali dell'invecchiamento (per esempio variazione della velocità di tempra o lavorazioni a freddo) possono essere anche interpretati con il fatto che essi conducono a concentrazioni diverse di vacanze addizionali.

In generale, le lavorazioni a freddo prima dell'invecchiamento causano un calo nella velocità di formazione delle zone G.P. , il che deve voler dire che le dislocazioni introdotte dalle lavorazioni a freddo sono più efficaci nella soppressione di vacanze che nella loro generazione.

Pertanto le lavorazioni a freddo e la tempra hanno effetti opposti sulla formazione delle zone.

Le vacanze sono importanti anche negli altri aspetti dell'indurimento per precipitazione. Per esempio, le vacanze in eccesso, condensando, possono fornire siti di nucleazione per precipitati intermedi. Questo conduce all'interessante osservazione nelle leghe alluminio-rame che le lavorazioni a freddo o la tempra, producendo siti di nucleazione, hanno lo stesso effetto sulla formazione della fase θ' ma, come abbiamo visto sopra, effetto opposto sulla formazione di zone di G.P.

A conclusione di questa trattazione, pertanto, si può affermare che il processo di rafforzamento per precipitazione è fortemente influenzato dalla presenza di difetti nel reticolo cristallino, come le vacanze. Queste infatti costituiscono dei siti preferenziali di formazione dei precipitati, i quali a loro volta, interagendo con il movimento delle dislocazioni, determinano il rafforzamento del materiale.

Rafforzamento per dispersione

Questo tipo di rafforzamento è sempre basato sull'interazione fra particelle e dislocazioni, ma in questo caso le particelle non derivano da un processo di precipitazione, ma sono insolubili nella lega e vengono aggiunte durante il processo di fabbricazione.

Tipicamente i rinforzi sono costituiti da particelle di ossido (ad esempio Al_2O_3 , o TiO_2 nelle leghe di alluminio e nichel rispettivamente).

Le dislocazioni possono by-passare queste particelle grossolane incoerenti con una relativa facilità, e quindi la resistenza di questi materiali non è elevatissima; d'altra parte, mentre i precipitati alle alte temperature tendono a diventare grossolani o possono anche dissolversi, i dispersoidi sono sostanzialmente stabili.

Ne deriva che alle alte temperature la resistenza di questi materiali è abbastanza stabile, e quindi superiore a quella delle leghe convenzionali.

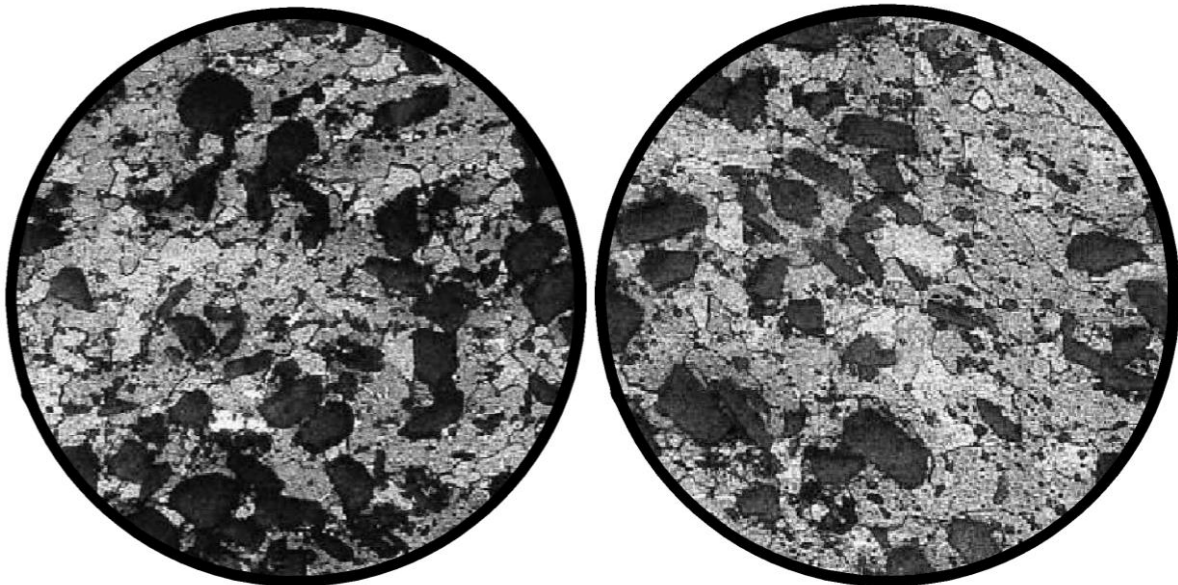


Figura 4.51: particelle ceramiche disperse in una matrice d'alluminio.

Metodi per aumentare la resistenza di un acciaio al carbonio

Il caso degli acciai si presta molto bene ad alcune osservazioni sui meccanismi comunemente utilizzati per aumentare la resistenza meccanica di una lega, ed oltre tutto forniscono un esempio di un particolare metodo di rafforzamento peculiare di questi materiali, la tempra.

Le tipiche strutture che si trovano negli acciai sono la ferrite, la perlite (aggregato di ferrite e cementite), l'austenite, la bainite (aggregato di ferrite e carburi con morfologia più o meno fine) e la martensite (struttura metastabile che si ottiene temprando l'acciaio dal campo austenitico; all'atto della transizione da struttura cfc a ccc, l'elevato tenore di C in soluzione distorce il reticolo, che diventa tetragonale. Questo si accompagna alla riduzione dei sistemi di scorrimento disponibili, e quindi determina un brusco aumento dello snervamento (a scapito di duttilità e tenacità, ridottissime).

Per acciai a struttura ferritica, il meccanismo più efficiente per aumentare la resistenza è la riduzione della dimensione del grano, collegato alla resistenza allo snervamento tramite la relazione

$$R_{S0.2} = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \quad (4.21)$$

con d = dimensione del grano ferritico.

Negli acciai a struttura perlitica, si è osservato che la resistenza allo snervamento varia con lo spessore S delle laminette perlitiche secondo la relazione:

$$R_{S0.2} = \sigma_i + k_1 S^{-1/2} + k_2 S^{-1} \quad (4.22)$$

Nel caso degli acciai martensitici, si ha la concorrenza di molti diversi meccanismi, come il rafforzamento per soluzione solida, il rafforzamento per la presenza di confini fra un pacchetto e l'altro di lamelle martensitiche, il rafforzamento per interazione di dislocazioni (spesso la densità di dislocazioni è estremamente elevata già dopo il trattamento di tempra), oltre ad un aumento della resistenza intrinseca del reticolo tetragonale rispetto al cubico a corpo centrato.

Il rinvenimento facilita la precipitazione di carburi, che danno un contributo positivo alla resistenza del materiale, che però è più che controbilanciato dall'annullamento del rafforzamento per soluzione solida e dal ritorno della struttura alla geometria ccc non distorta.

A questo punto è possibile stabilire una quantificazione dei diversi effetti che i precedenti meccanismi hanno sull'aumento di resistenza:

-Incrudimento, effetto elevato:

$$\Delta\tau = \alpha G b \rho^{1/2}$$

α è circa 0.2 per i metalli CFC mentre 0.4 per quelli CCC, G è il modulo elastico a taglio, b il vettore di burger e ρ la densità delle dislocazioni.

-Affinamento di grano, effetto elevato:

$$\Delta\tau = k_y d^{-1/2}$$

-Atomi in soluzione solida, effetto moderato:

$$\Delta\tau = \frac{G\varepsilon_s^{3/2}c^{1/2}}{700}$$

ε e c sono parametri empirici dipendenti dalle dimensioni degli atomi di soluto e dalla loro concentrazione.

-Particelle coerenti, effetto moderato

$$\Delta\tau = CG\varepsilon^{3/2}(fr/b)^{1/2}$$

C dipende dai meccanismi di precipitazione, ε dal meccanismo di precipitazione.

-Particelle incoerenti, effetto elevato:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{L-2r}$$

r è il raggio delle particelle e L è la loro spaziatura.

E infine stabilire alcune regole generali sull'effetto dei vari meccanismi di rafforzamento:

-*Incrudimento*: diminuisce la tenacità del materiale, può essere eliminato elevando la temperatura, ha un'efficacia limitata nei materiali ad alta resistenza in cui il carico di snervamento è molto prossimo al carico ultimo in trazione.

-*Rafforzamento per affinamento del grano*: fa aumentare sia la resistenza che la tenacità, l'aumento di resistenza è limitato, l'affinamento del grano è deleterio per le applicazioni ad alta temperatura il materiale diventa meno resistente al Creep, i bordi di grano sono percorsi preferenziali di diffusione, subiscono ingrossamento all'aumentare della temperatura.

-*Rafforzamento per soluzione solida*: l'aggiunta di atomi in soluzione solida produce un moderato aumento di resistenza, l'efficacia è limitata dalla solubilità dei diversi elementi, soluti con grande distorsione reticolare hanno bassa solubilità, i soluti interstiziali hanno un effetto molto limitato nei reticoli ccc. Possono però ridurre la suscettibilità alla corrosione e legarsi ad altri elementi per formare precipitati.

-*Rafforzamento per precipitazione*: necessita di precipitazione di particelle molto fini per avere una grande efficacia di rafforzamento, precipitati fini ma poco resistenti hanno un effetto molto moderato. Utilizzare la precipitazione di particelle il più fini possibile e il più dure possibile.