

AIM

Corso di Metallografia applicata agli acciai e alle ghise

Università di Padova — marzo 2006

E. Ramous

Univ. Padova - DIMEG

**Diagramma di stato Fe-C e Fe-C-Si,
trasformazioni isoterme e anisoterme dell' austenite.**

1. Le microstrutture degli acciai e i trattamenti termici.

Una delle più importanti caratteristiche degli acciai che ne ha favorito un così largo impiego in applicazioni anche molto diverse è la possibilità di modificarne la microstruttura e quindi le proprietà mediante i cosiddetti trattamenti termici.

Scopo dei trattamenti termici (TT) è proprio conferire all'acciaio la struttura alla quale corrispondono le caratteristiche fisiche, meccaniche e tecnologiche più adatte all'uso dei pezzi da produrre: si parla in questo caso di TT "finali".

Inoltre i TT offrono la possibilità di modificare la microstruttura, e quindi le caratteristiche fisiche e meccaniche dell'acciaio, direttamente sui pezzi, anche dopo il completamento delle operazioni di formatura per deformazione plastica (stampaggio, fucinatura, ecc.) e, in generale, in tutte le fasi del ciclo di produzione. E' quindi possibile modificare la microstruttura di pezzi già formati, con TT che in tal caso sono chiamati "preliminari", allo scopo di renderla più adatta a facilitare le successive lavorazioni all'utensile le operazioni di finitura, ecc.

Le caratteristiche fisiche e meccaniche degli acciai dipendono infatti essenzialmente dalla loro costituzione microstrutturale: cioè dal tipo, forma e caratteristiche dei cristalli che formano tale microstruttura. La composizione degli acciai influisce sulle proprietà perché influisce sulla microstruttura, però solo in modo indiretto: per un acciaio di una certa composizione, il tipo di microstruttura dipende dalle condizioni nelle quali si è arrivati alla sua formazione. Non c'è quindi correlazione diretta tra composizione e proprietà, ma solo tra microstruttura e proprietà. La correlazione tra composizione e proprietà è solo indiretta: la composizione condiziona ma non determina la macrostruttura, perché questa è condizionata anche dalle modalità di formazione dei cristalli che la costituiscono.

2. Le basi dei trattamenti termici: le due forme cristalline del ferro.

Negli acciai è possibile modificare la microstruttura mediante opportuni cicli termici di riscaldamento/raffreddamento perché la maggior parte degli acciai assume microstrutture diverse al variare della temperatura:

- a bassa temperatura, cioè sotto i 720-900°C la microstruttura degli acciai è costituita da cristalli di ferro ccc (ferrite alfa) con il carbonio presente come carburi;
- sopra i 720-900°C invece la microstruttura è costituita da cristalli di ferro cfc (austenite gamma) con dentro il carbonio sciolto in soluzione solida interstiziale

Il passaggio da una microstruttura all'altra normalmente avviene seguendo il classico meccanismo della nucleazione ed accrescimento dei nuovi cristalli, sia in fase di riscaldamento che di raffreddamento. Per gli acciai queste trasformazioni sono sempre piuttosto lente perché richiedono il cambiamento della disposizione spaziale degli atomi di ferro e contemporaneamente la diffusione degli atomi di carbonio per la formazione o la dissoluzione dei carburi, e quindi la nucleazione e l'accrescimento di una o più nuove fasi (cristalli).

Variando i tempi di permanenza della lega nell'intervallo di temperatura nel quale avviene la trasformazione è possibile modificare sensibilmente le modalità di formazione dei nuovi cristalli e quindi il tipo, le caratteristiche, la morfologia, ecc, della microstruttura ottenuta: su queste possibilità si basano i T

3. Il diagramma Fe/C.

Le trasformazioni di fase degli acciai, in condizioni di equilibrio, sono descritte dal diagramma Fe/C che, fra l'altro, indica in particolare:

- le varie fasi (cristalli) presenti negli acciai, al variare della temperatura e del contenuto di carbonio;
- e temperature alle quali avvengono le trasformazioni, quando le variazioni di temperatura sono così lente da lasciare alle trasformazioni tutto il tempo necessario perché possano avvenire secondo i loro propri meccanismi;
- la sequenza della formazione delle nuove fasi, durante la graduale variazione della temperatura.

Ovviamente bisogna tenere presente che comunque il diagramma Fe/C è solo un riferimento perché descrive trasformazioni che avvengono in condizioni di equilibrio, mentre nella realtà le trasformazioni di fase negli acciai non avvengono mai in tali condizioni, che richiederebbero velocità di raffreddamento e/o riscaldamento che nella pratica, soprattutto industriale, sono molto difficili, se non impossibili da realizzare

La conoscenza del diagramma ferro-carbonio sta alla base dello studio degli acciai e delle ghise. Poiché il carbonio può essere contenuto nel ferro allo stato elementare (grafite) oppure combinato (Fe_3C - Cementite), la rappresentazione

grafica del sistema binario ferro-carbonio è duplice; diagramma ferro-grafite (stabile) e ferro-cementite (metastabile) (Figura 1).

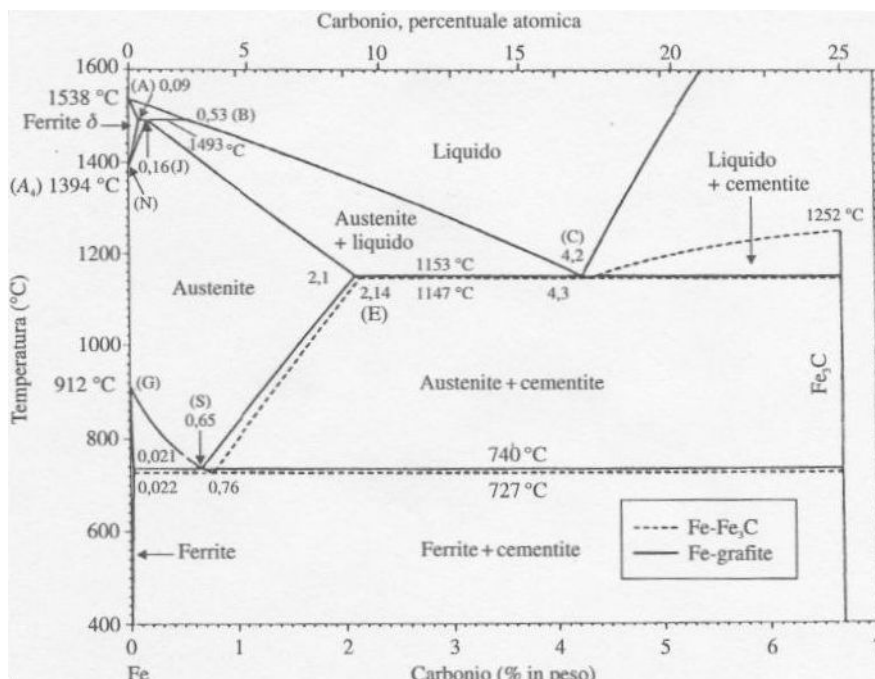


Figura 1 - Diagramma di stato ferro-grafite (linea continua) e ferro-cementite (linea tratteggiata)

Per lo studio degli acciai ha praticamente interesse solo il diagramma ferro-cementite peraltro limitatamente alla parte di diagramma che trovasi a sinistra del punto E (Figura 1). Poiché il carbonio abbassa la temperatura di solidificazione del ferro (linea A-B-C), la solidificazione delle leghe di ferro avviene in un intervallo di temperatura inferiore rispetto a quella del ferro puro e variabile con la composizione della lega. L'innalzamento del punto A4 e l'abbassamento della temperatura di solidificazione comportano che, a partire dallo 0,5 % di carbonio (punto B), la trasformazione A4 non ha più luogo e l'acciaio solidifica direttamente nella forma austenitica. Al di sotto della linea N-J-E ed al di sopra di quella G-S-E, gli acciai sono monofasici e costituiti solamente dalla fase austenite, (Figura 2) ovvero dalla soluzione solida interstiziale di carbonio in ferro γ .

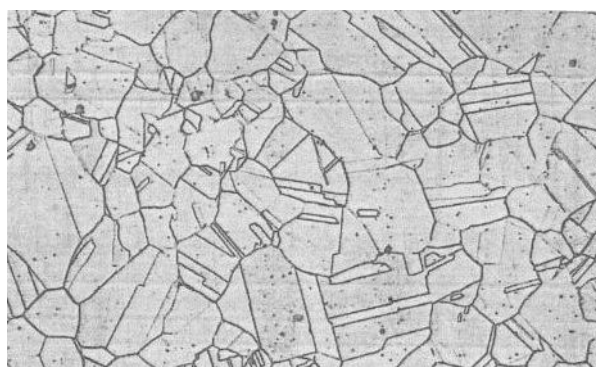


Figura 2 - Acciaio UNI X8CrNi1808. austenite. Attacco elettrolitico (acido ossalico) (500 X)

La solubilità del carbonio nel ferro G è massima (2,06%) alla temperatura eutettica (1147 °C) e decresce gradualmente al diminuire della temperatura fino all'eutettoide (0,8 %C - 723 °C); in questo intervallo di temperatura e composizione il carbonio in eccesso nell'austenite si separa sotto forma di cementite (linea E-S). Al crescere del tenore di carbonio in lega e fino allo 0,8 %, la temperatura A3 si abbassa fino alla temperatura eutettoidica (723 °C): il raffreddamento degli acciai fino a questa temperatura comporta una graduale separazione di ferrite (Figura 3) (soluzione solida interstiziale di carbonio in ferro α - CCC); contemporaneamente ha luogo un progressivo arricchimento di carbonio nell'austenite.

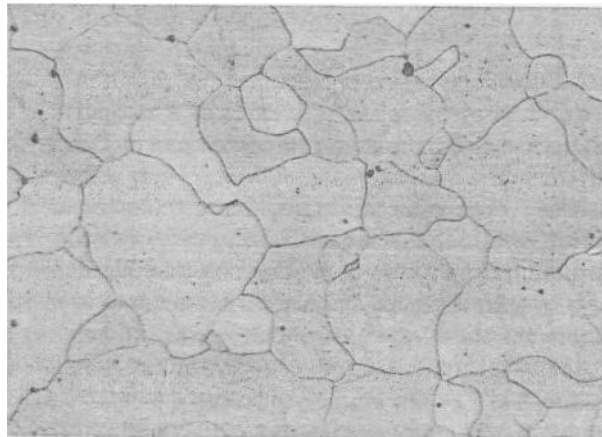


Figura 3-Acciaio UNI FeP 320: ferrite. Attacco: Nital 3% (500 X)

Nel corso del raffreddamento l'austenite di composizione eutettoidica si trasforma, alla temperatura A_1 (723°C), in ferrite e cementite: il costituente strutturale risultante dalla miscela meccanica di queste due fasi viene denominato perlite lamellare o semplicemente perlite (Figura 4).

Detto per inciso, per costituente strutturale si intende un sistema mono o polifasico, con composizione definita o variabile, caratterizzato da una particolare morfologia identificabile al microscopio; inoltre le caratteristiche meccaniche dei costituenti strutturali sono, entro certi limiti, definite o variabili gradualmente entro intervalli definiti.

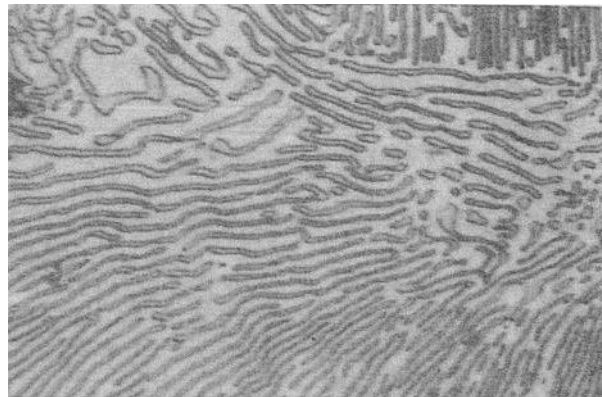


Figura 4-Acciaio UNI C80 ricotto: perlite lamellare. Attacco: Nital 3 (500 X)

In base a quanto precedentemente esposto la successione delle trasformazioni al raffreddamento degli acciai può così riassumersi.

- Acciai ipoeutettoidici ($C < 0,8 \%C$)

A temperature superiori ad A_3 l'acciaio è costituito unicamente da austenite: ad A_{c3} ha inizio la trasformazione parziale dell'austenite in ferrite. Questa trasformazione prosegue fino ad A_{c1} , temperatura in corrispondenza della quale la parte di austenite non trasformata origina perlite. Pertanto a temperatura inferiore ad A_1 questi acciai risultano costituiti da ferrite e perlite in proporzioni dipendenti dalla percentuale di carbonio. La microstruttura di un acciaio di questo tipo è riportata in Figura 5.

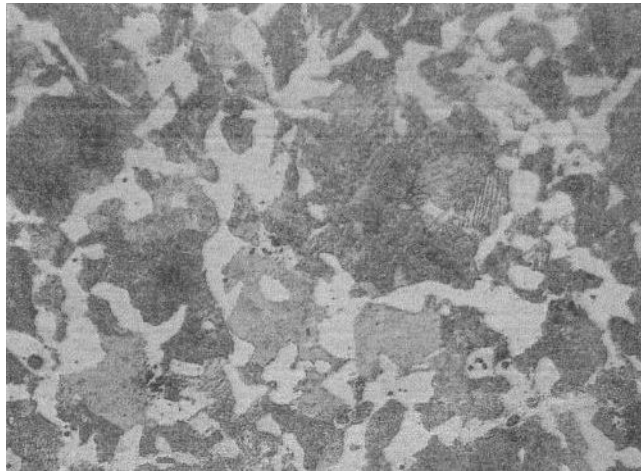


Figura 5 - Acciaio UNI C40 ricotto. Ferite e perlite. Attacco: Nital 3% (500 X)

- Acciai eutettoidici ($C = 0.8 \%$)

Per questi acciai i valori di A_1 e A_3 sono coincidenti; al di sopra di A_1 essi sono completamente austenitici e l'austenite si trasforma totalmente in perlite alla temperatura eutettoidica.

- Acciai ipereutettoidici ($C > 0.8 \%$)

Questi acciai a temperatura superiore a A_{cm} sono costituiti da austenite che, con il raffreddamento e al di sotto di tale temperatura, si trasforma in cementite secondaria. Questa trasformazione prosegue fino ad A_1 ; in corrispondenza di questa temperatura l'austenite eutettoidica si trasforma in perlite. Pertanto a temperature inferiori ad A_1 questi acciai risultano costituiti da cementite e perlite, in proporzioni dipendenti dal tenore di carbonio.

E' da tenere presente inoltre che il passaggio da ferro ccc a ferro cfc, e viceversa, comporta una non trascurabile variazione di volume, perché il ferro cfc ha una densità maggiore rispetto a quello ccc.

4. Influenza dei transitori termici sulle modalità di trasformazione gamma-alfa negli acciai.

Per i TT è importante soprattutto la trasformazione $Fe \text{ gamma} \rightarrow Fe \text{ alfa}$, cioè al raffreddamento, perché determina la microstruttura dell'acciaio a temperatura ambiente. E' necessario quindi di analizzare l'influenza del tempo disponibile per la trasformazione sul tipo di microstruttura ottenibile, o ancor più esplicitamente, l'influenza della velocità di raffreddamento, durante l'attraversamento dell'intervallo di temperatura di trasformazione, sulla microstruttura finale.

Aumentando la velocità di raffreddamento dell'austenite, si possono ottenere strutture, come già ricordato, anche molto differenti da quelle di equilibrio con conseguenti caratteristiche meccaniche dell'acciaio sensibilmente diverse: questa possibilità costituisce la base dei trattamenti termici degli acciai.

La trasformazione dell'austenite in ferrite e perlite (e viceversa al riscaldamento) avviene seguendo il classico meccanismo che prevede in successione le due fasi di nucleazione e accrescimento: pertanto avviene con le modalità descritte nel diagramma di stato solo quando le trasformazioni si realizzano in condizioni prossime a quelle di equilibrio, ossia quando il raffreddamento avviene con estrema lentezza. In pratica, aumentando anche leggermente la velocità di raffreddamento, le trasformazioni avvengono a temperature inferiori rispetto a quelle al riscaldamento. L'entità dell'isteresi è legata alla velocità di raffreddamento e cresce con l'aumentare di questa.

Dal diagramma di stato ferro-cementite non è quindi possibile ricavare informazioni sulle trasformazioni degli acciai al variare della velocità di raffreddamento. Le conoscenze sulle modalità di trasformazione al raffreddamento devono essere descritte invece in diagrammi che rappresentano le cinetiche delle trasformazioni, che cioè tengano conto anche del tempo disponibile per lo sviluppo della trasformazione.

Per la descrizione delle cinetiche di trasformazione degli acciai si usano diagrammi cosiddetti "per raffreddamenti continui" (CCT continuous cooling transformation), che indicano i tempi di trasformazione per raffreddamenti a velocità di raffreddamento costante e diagrammi cosiddetti "isotermici" (TTT tempo temperatura trasformazione) che indicano i tempi di trasformazione quando queste avvengono a temperatura costante, dopo che l'acciaio è stato raffreddato a tale temperatura, a partire dalla temperatura di austenitizzazione, cioè da una temperatura superiore a quella dell'intervallo critico.

4.1 Curve CCT ed uso relativo

I diagrammi delle cinetiche di trasformazione riportano in ordinata le temperature ed in ascissa i tempi in scala logaritmica. Nei diagrammi CCT le velocità di raffreddamento sono quindi rappresentate da curve discendenti con andamento esponenziale. In questi diagrammi, le curve che indicano i tempi di inizio e fine trasformazione alle varie temperature assumono invece un tipico andamento a C, caratteristico delle trasformazioni che avvengono per nucleazione e accrescimento, come indicato nella Figura 6. Per la maggior parte degli acciai i diagrammi CCT presentano due coppie di curve a C, per due intervalli di temperatura al di sotto della temperatura di stabilità dell'austenite.

Dall'andamento delle curve di trasformazione si nota che:

- anche al di sotto della temperatura di stabilità dell'austenite, questa permane ancora presente nell'acciaio: quindi la trasformazione impiega sempre un certo tempo ad innescarsi, di solito con la nucleazione dei carburi, e quindi un altro lasso di tempo a completarsi;

- poiché vi sono due curve a C, per intervalli di temperature diversi, la trasformazione dell'austenite segue due cinetiche, e quindi due meccanismi diversi, nei due intervalli di temperature;

- infine, al di sotto di una temperatura critica, indicata nei diagrammi con il simbolo M_s , avviene una nuova trasformazione, che segue una cinetica completamente diversa da quelle precedenti, evidenziata dalla mancanza di un "tempo di innesco" della trasformazione.

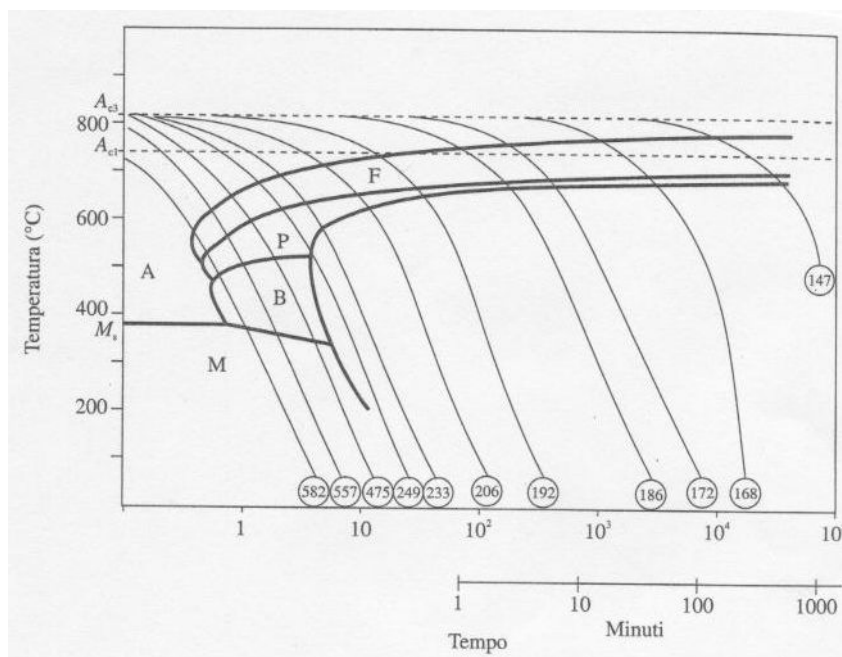


Figura 6 - Curve CCT acciaio C 0,32-Cr 0,15-Mn 0,55

Le curve CCT descrivono situazioni abbastanza simili a quelle che si verificano nella pratica dei trattamenti termici e sono quindi le più adatte per l'interpretazione di trattamenti quali la ricottura, la normalizzazione e la tempra.

Le curve CCT sono ormai disponibili per la maggior parte degli acciai unificati: si segnalano le raccolte di diagrammi CCT pubblicate dalla VDI tedesca e dalla Climax Molybdenum americana. Particolarmente dettagliati sono i dati della VDI, che riportano le curve CCT tracciate per una serie di velocità di raffreddamento che corrispondono ad una serie di valori della "distanza Jominy" e sono quindi direttamente correlabili ai risultati della prova Jominy usata per la determinazione della temprabilità dei singoli acciai.

4.2 Curve TTT ed uso relativo

Un'altra rappresentazione dell'andamento delle trasformazioni isotermitiche dell'austenite al raffreddamento viene fornita dalle curve TTT (temperatura - tempo - trasformazione), dette anche curve di Bain. Anche in questi diagrammi le curve che indicano i tempi di inizio e fine trasformazione alle varie temperature assumono il tipico andamento a C, caratteristico delle trasformazioni che avvengono per enucleazione e accrescimento. La Figura 7 rappresenta un diagramma TTT come schematicamente previsto dalle Norme UNI, nel quale in ordinata è riportata la temperatura ed in ascissa il tempo in scala logaritmica. Le principali informazioni che derivano dalle Curve TTT sono la conoscenza dei tempi e delle temperature richieste per effettuare trasformazioni isotermitiche, complete o parziali, e pertanto la possibilità di definire specifici cicli termici di interesse pratico quali la ricottura isotermitica, la bonifica isotermitica e la tempra scalare martensitica.

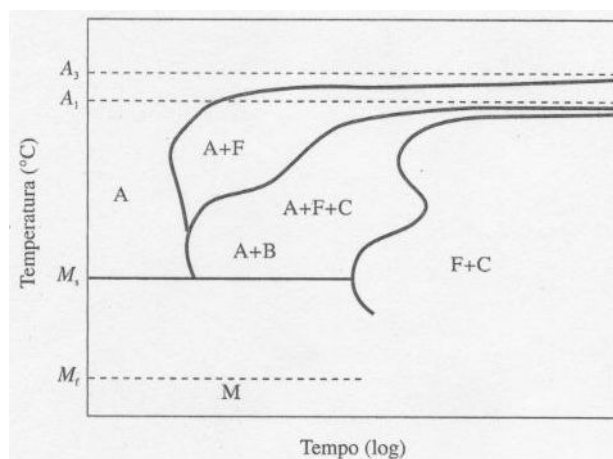


Figura 7-Curve TTT acciaio ipoeutettoide.

Nell'uso dei diagrammi CCT e TTT si deve tener presente che i tempi di trasformazione sono stati ricavati da esperimenti di laboratorio e su campioni molto piccoli. Quindi le indicazioni fornite da questi diagrammi possono essere trasferite ai casi pratici, cioè su pezzi di dimensioni reali e quindi con varie distribuzioni dei gradienti termici e delle temperature nella sezione solo con una certa cautela e sempre tenendo ben presente i risultati già ottenuti nella pratica esecutiva dei trattamenti termici.

5. Trasformazioni strutturali dell'austenite al raffreddamento.

Come indicato nei diagrammi CCT e TTT la trasformazione dell'austenite al di sotto della temperatura di stabilità e in condizioni di non equilibrio avviene con cinetiche e meccanismi diversi a seconda della velocità di raffreddamento e della temperatura di trasformazione e porta quindi alla formazione di strutture notevolmente differenziate.

Con riferimento ai diagrammi CCT della fig. 6:

- Le prime due curve a C, quelle a temperatura più elevata, indicano i tempi della trasformazione dell'austenite che porta alla formazione di strutture con ferrite e perlite. Però in quest'ultima le lamelle di cementite (o i carburi) risultano progressivamente più sottili, sino ad essere praticamente non distinguibili al microscopio ottico. Inoltre, sempre col diminuire della temperatura, diminuisce l'aliquota di ferrite libera negli acciai ipoeutetoidici.

- Invece, se la velocità di raffreddamento è così elevata da evitare di intersecare le curve a C arrivando quindi ad incontrare direttamente la retta orizzontale in corrispondenza alla temperatura indicata con M_s (martensite start) la trasformazione avviene con modalità completamente diverse e porta alla formazione di una nuova fase, detta martensite, con reticolo a corpo centrato come la ferrite e con gli atomi di carbonio ancora posti in soluzione solida interstiziale, come nell'austenite. Si tratta di una struttura metastabile, non di equilibrio, e quindi non prevista dal diagramma di stato, caratterizzata da un reticolo con una elevatissima densità di dislocazioni e con una durezza molto elevata.

- Se infine le curve di raffreddamento intersecano le seconde curve a C, quelle a temperature intermedie, si ottiene una struttura diversa, sempre metastabile, detta bainite. Questa deriva dalla trasformazione dell'austenite c/c in ferrite c/c, secondo un meccanismo del tutto analogo a quello che porta alla formazione della martensite. Però, a differenza di questa, nella trasformazione a bainite, il carbonio riesce a diffondere, parzialmente o totalmente, uscendo dal reticolo della ferrite, per formare carburi estremamente fini. La bainite è quindi una struttura (non una fase)

intermedia, derivante dalla trasformazione dell' austenite con un meccanismo di tipo martensitico, ma con parziale o totale diffusione del carbonio e conseguente formazione di carburi. La bainite è quindi formata da un insieme di cristalli di ferrite e di carburi, entrambi estremamente fini.

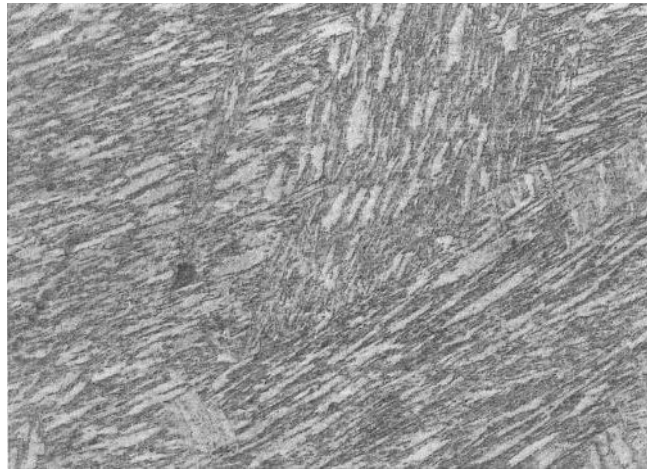


Figura 8 - Acciaio UNI C60: martensite Attacco: Nital 3% (500 X)

La formazione di una nuova struttura come la martensite intuitivamente può essere giustificata tenendo conto che la cinetica della trasformazione austenite $\rightarrow$ ferrite/perlite è lenta in quanto richiede che in un primo tempo si formino, di solito a bordo grano, i germi di cristallizzazione e che successivamente questi si accrescano per diffusione allo stato solido del carbonio e del ferro. Al di sotto di 500°C i fenomeni di diffusione risultano estremamente lenti e praticamente non realizzabili nel corso del raffreddamento, invece la trasformazione $\text{Fe } \gamma \rightarrow \text{Fe } \alpha$ è insopprimibile: con la formazione della martensite il ferro può nuovamente assumere un reticolo cubico a corpo centrato nel quale però restano forzatamente inclusi atomi di carbonio nelle posizioni interstiziali della cella elementare.

Però le dimensioni dei siti interstiziali della cella elementare cubica corpo centrato sono inferiori a quelle dell'atomo di carbonio, per cui l'inserimento anche parziale di atomi di carbonio ne provoca la modificazione e la cella elementare, dove rimane inserito il carbonio, passa da cubica a tetragonale, assumendo la forma di un prisma a base quadrata con un'altezza maggiore del lato di base. La variazione dei parametri medi della cella della martensite è correlabile con la percentuale di carbonio, perché con l'aumentare del contenuto di carbonio, aumentano le celle "deformate".

La trasformazione dell'austenite a martensite avviene con un meccanismo caratteristico, si parla quindi di "trasformazioni martensitiche", che in maniera molto semplice può essere assimilato ad uno scorrimento di piani a partire da un cosiddetto "piano d' abito" comune ai due reticoli cfc e ccc, che, dopo la trasformazione risultano quindi coerenti. Questo tipo di trasformazione induce nella martensite la presenza di una densità di dislocazioni molto elevata. Questa, unitamente alla presenza degli atomi di carbonio interstiziali, spiega le particolari caratteristiche meccaniche della martensite degli acciai: elevata durezza e resistenza a trazione, scarsa tenacità e deformabilità.

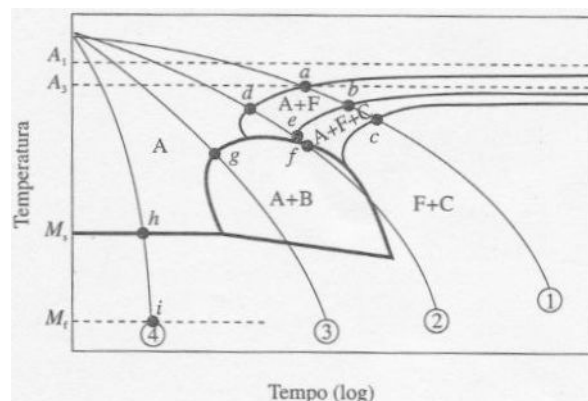


Figura 9- Diagramma CCT schematico.

Nella fig. 9 sono rappresentate quattro curve di raffreddamento, contrassegnate con i numeri 1, 2, 3, 4 che corrispondono a diverse velocità di raffreddamento correlabili a quattro casi di particolare interesse pratico, che verranno esaminate separatamente.

Curva 1 - Corrisponde ad una velocità di raffreddamento molto contenuta. Essa interseca la curva di inizio trasformazione nel punto “a”, in corrispondenza del quale l’austenite inizia a trasformarsi in ferrite; nel successivo intervallo “b-c” si realizza il completamento della trasformazione dell’austenite in perlite. Il susseguente raffreddamento fino alla temperatura ambiente non comporta ulteriori trasformazioni, in quanto l’austenite risulta completamente trasformata. A questo tipo di raffreddamento è riconducibile la ricottura completa.

Curva 2 - Aumentando la velocità di raffreddamento le curve del diagramma CCT vengono intersecate a temperature più basse (punti “d”, “e” ed “f”), dando origine, in sequenza, a ferrite, perlite e bainite. Questo trattamento è collegabile alla normalizzazione di acciai mediamente legati ().

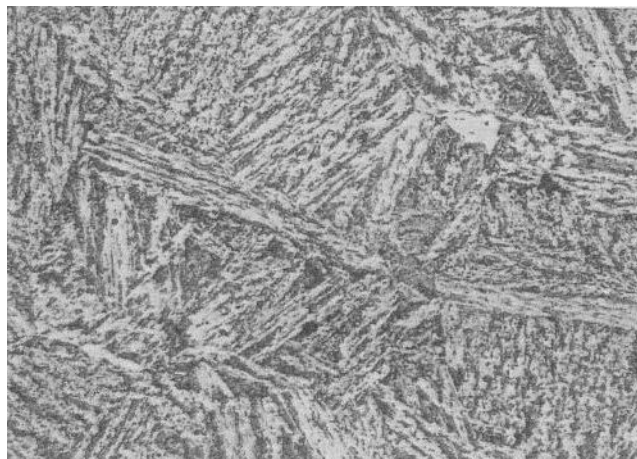


Figura 10 - Acciaio 42CrMo4: bainite. Attacco: Nital 3% (500 X)

Curva 3 - In questo caso la curva di raffreddamento interseca la curva di inizio della trasformazione bainitica nel punto “g”. L’austenite si trasforma solo parzialmente in bainite superiore ed inferiore, mentre l’aliquota restante si trasforma in martensite nell’intervallo Ms-Mf. Questo tipo di raffreddamento è relativo alla tempra incompleta () e la struttura dei pezzi risulta costituita da martensite mista a bainite.

Curva 4 - Rappresenta il caso in cui per l’elevata velocità di raffreddamento la curva non interseca né la zona di trasformazione perlitica né quella bainitica; l’austenite rimane stabile fino alla temperatura Ms e da questo punto fino ad Mf si trasforma totalmente in martensite. Rappresenta il trattamento della tempra completa ().

Ai quattro casi sopra illustrati vanno naturalmente aggiunti quelli che si verificano con velocità intermedie, nel qual caso si ottengono strutture miste.

La forma e le posizioni delle curve CCT, analogamente a quanto avviene per le curve isoterme, è differente per i vari tipi di acciai dipendendo principalmente dalla loro composizione

5.1 Trasformazioni strutturali della martensite al riscaldamento.

E’ già stato detto che la martensite è una struttura metastabile per cui, qualora venga sottoposta ad un riscaldamento a temperature inferiori ad Ac1, cioè ad un rinvenimento, tende a trasformarsi nelle fasi stabili previste dal diagramma Fe - C, ossia in ferrite e carburi, che però assumono morfologia ben diversa da quella che si ottiene per le stesse fasi, ferrite e carburi, quando si formano durante il raffreddamento. Nella martensite che passa gradualmente a ferrite, diminuisce progressivamente la densità delle dislocazioni e dei difetti, e i carburi assumono varie forme ma non lamellari, che, alle temperature più elevate sono tendenzialmente sferoidali, con benefici effetti sulle caratteristiche meccaniche e soprattutto sulla tenacità.

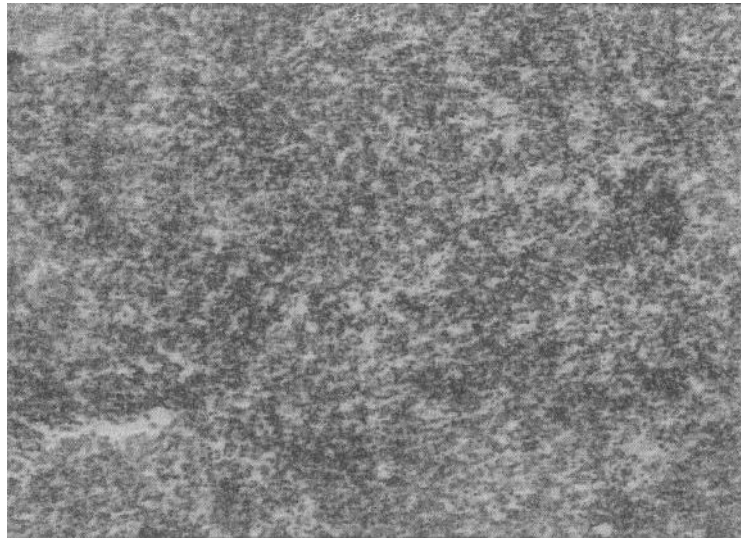


Figura 11 - Acciaio UNI 38NiCrMo4 temprato e rinvenuto: martensite rinvenuta. Attacco: Nital 3% (500 X)

La trasformazione della martensite in ferrite e carburi è graduale e pertanto nell'acciaio temprato durante il rinvenimento si modificheranno progressivamente anche le caratteristiche meccaniche con diminuzione di quelle resistenziali ed aumento di quelle legate alla tenacità del materiale. Nella Figura 12 viene riportato, a titolo di esempio, il diagramma di rinvenimento per l'acciaio UNI 40NiCrMo2.

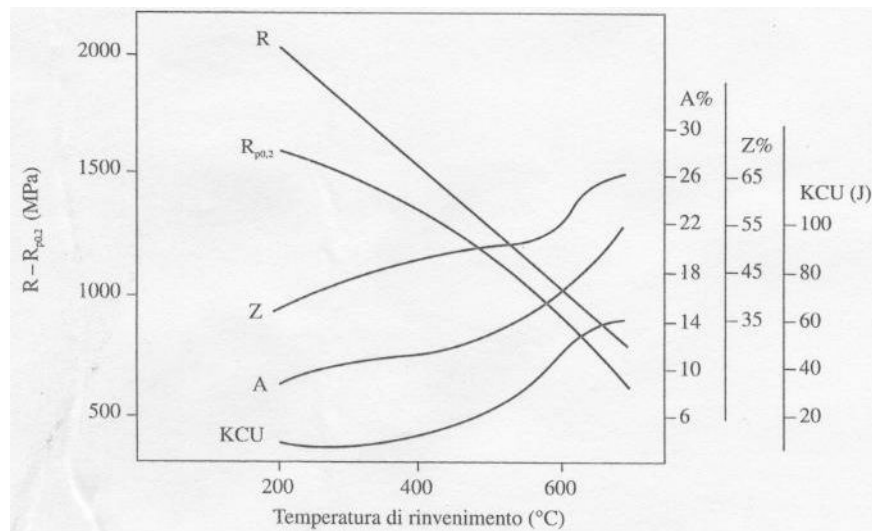


Figura 12 - Diagramma di rinvenimento per l'acciaio UNI 40NiCrMo2.