

INGEGNERIA MECCANICA

CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

SOLIDIFICAZIONE DEI FUSI METALLICI

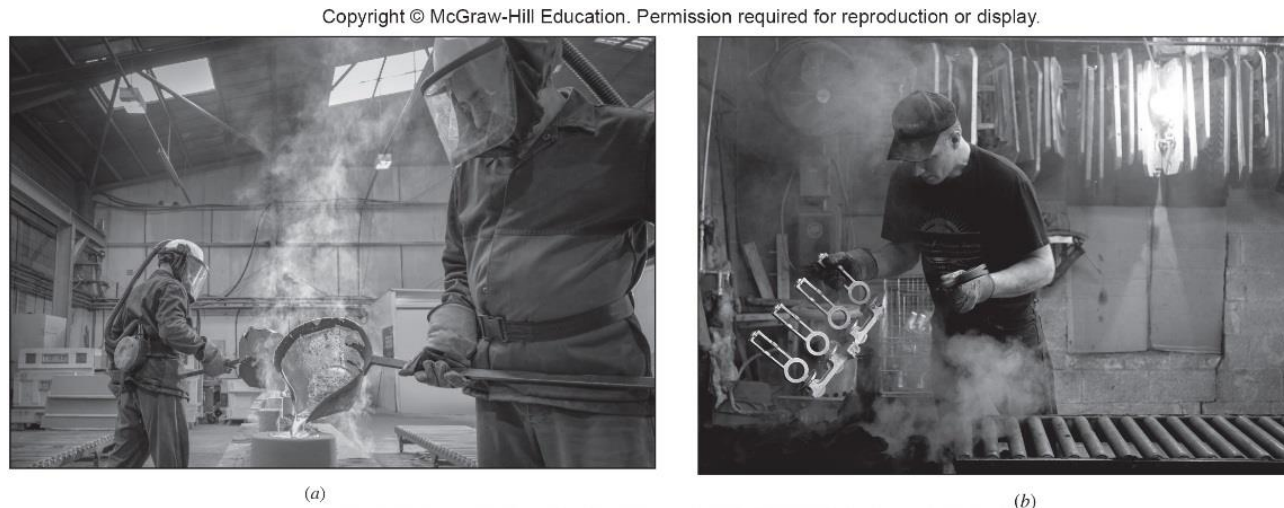
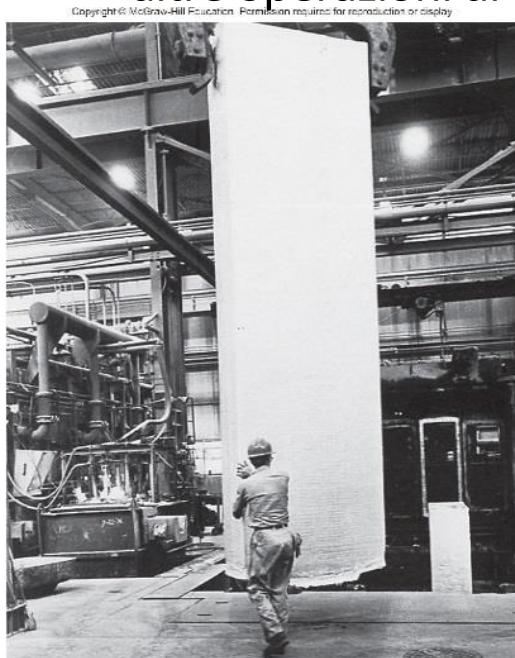
INGEGNERIA MECCANICA - CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

Solidificazione dei metalli

Solitamente i metalli vengono fusi e poi colati (*solidificati* in uno stampo) per produrre forme finite e semilavorate.

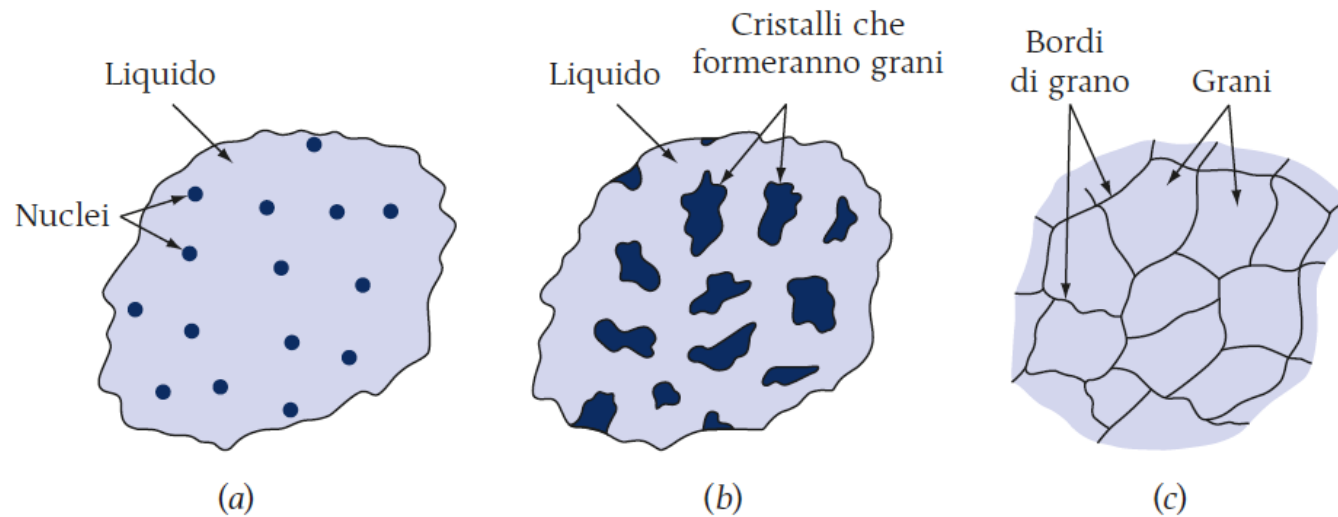
Le figure sottostanti mostrano un *lingotto* semilavorato in lega di alluminio pressofuso (a sinistra) e un prodotto finito pressofuso (a destra).

I lingotti vengono successivamente convertiti in forme e prodotti utili utilizzando altre operazioni di formatura dei metalli come la laminazione o la forgiatura.



Solidificazione dei metalli

- Due stadi di solidificazione
 - **Nucleazione:** formazione di nuclei stabili
 - **Crescita dei grani:** formazione della struttura a grani
- Gradienti termici definiscono la forma dei grani



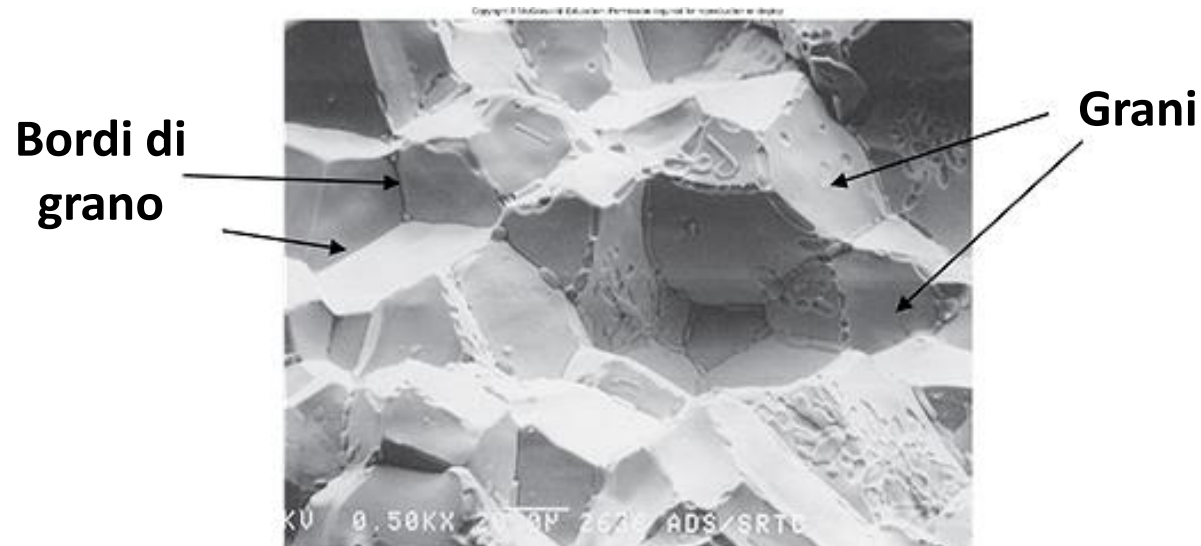
Solidificazione dei metalli

Nella nucleazione omogenea (caso principale e più semplice):

- Il metallo stesso fornirà gli atomi per formare i nuclei.
- Il metallo fuso, quando significativamente sottoraffreddato, avrà i suoi atomi in lento movimento legati l'uno all'altro per formare un piccolo gruppo (*cluster*) di atomi.
- Il cluster di atomi al di sotto di una dimensione critica è chiamato *embrione*. Se raggiunge la dimensione critica, cresce in un cristallo, altrimenti si dissolve e torna liquido (embrione instabile).

Formazione di nuclei stabili

- Un cluster di atomi che è più grande della dimensione critica forma un *nucleo stabile*. Tutti i nuclei stabili alla fine crescono in grani di vari orientamenti.
- I grani interagiscono tra loro e formano *bordi di grano*.
- Più siti di nucleazione si traducono in più grani.



Energie coinvolte nella nucleazione omogenea

Energia libera di volume G_v

- Emessa nella trasformazione da liquido a solido
- $\Delta G_v \rightarrow$ scambio in energia libera per unità di volume tra liquido e solido
- Lo scambio di energia libera per un nucleo sferico di raggio r è dato da

$$r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

Energia di superficie G_s

- Richiesta per formare una nuova superficie solida
- $\Delta G_s \rightarrow$ energia necessaria per formare una superficie
- $\gamma \rightarrow$ energia libera di superficie specifica

Quindi:

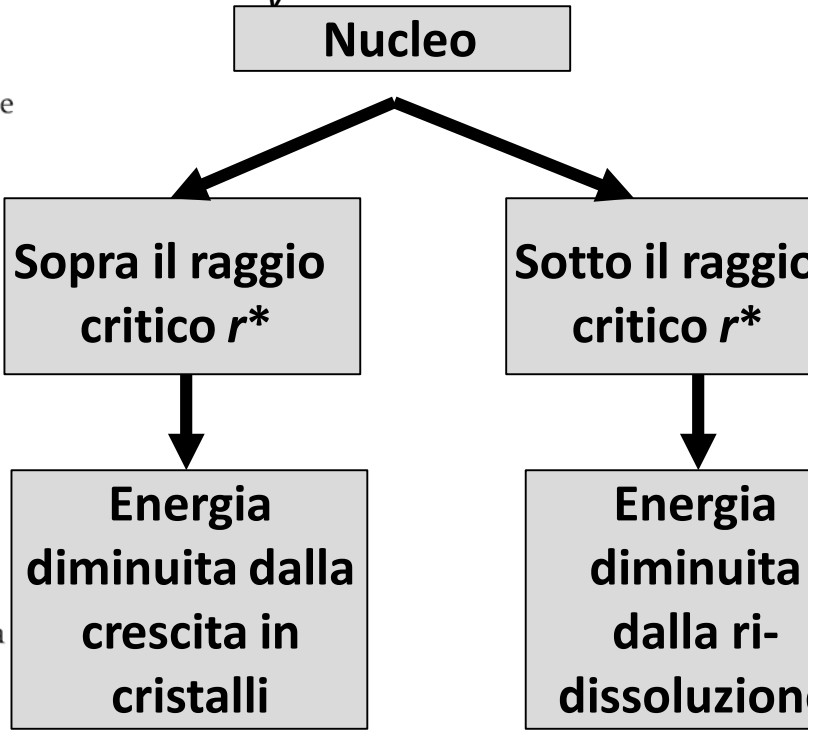
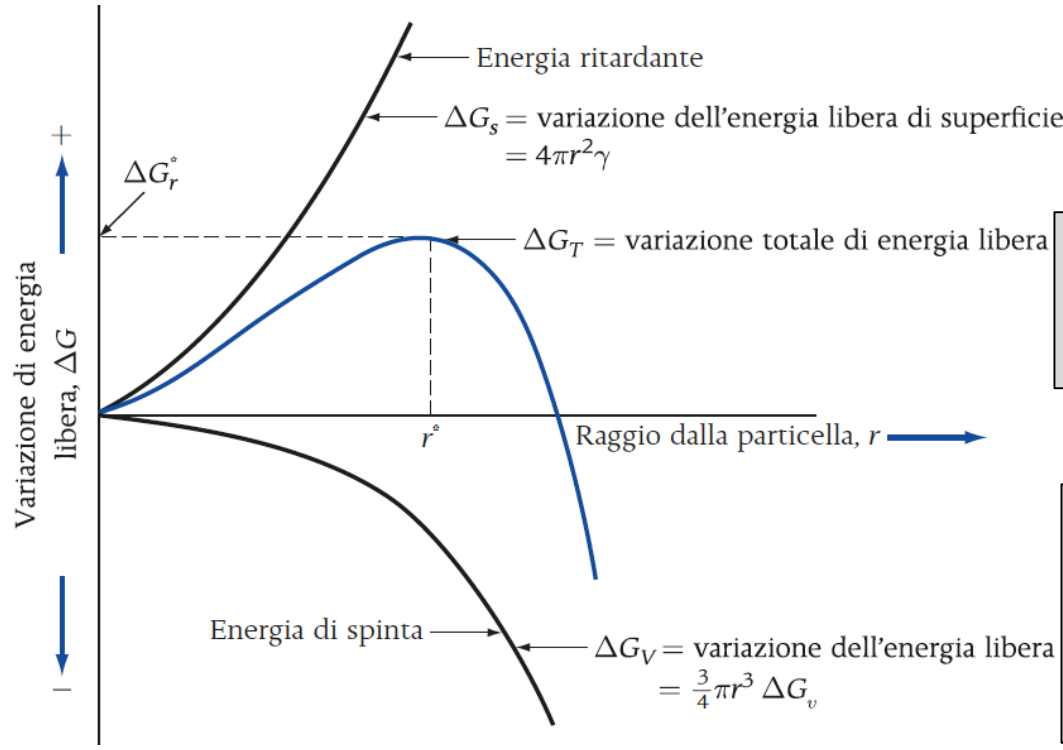
$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma$$

- ΔG_s è energia ritardante, si oppone alla formazione di nuclei

Energia Libera Totale

L'energia libera totale è data da $\Delta G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$

Poichè quando $r=r^*$, $d(\Delta G_T)/dr = 0$ $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$ r^* è il raggio critico



Raggio Critico vs Sottoraffreddamento

- Maggiore il grado di sottoraffreddamento, maggiore è la variazione nell'energia libera di volume ΔG_v
- ΔG_s non varia significativamente
- Quando la quantità di *sottoraffreddamento* ΔT aumenta, la dimensione critica del nucleo diminuisce; i nuclei più piccoli possono diventare stabili
- Il raggio critico è correlato al sottoraffreddamento secondo la relazione:

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f \Delta T}$$

r^* = raggio critico del nucleo

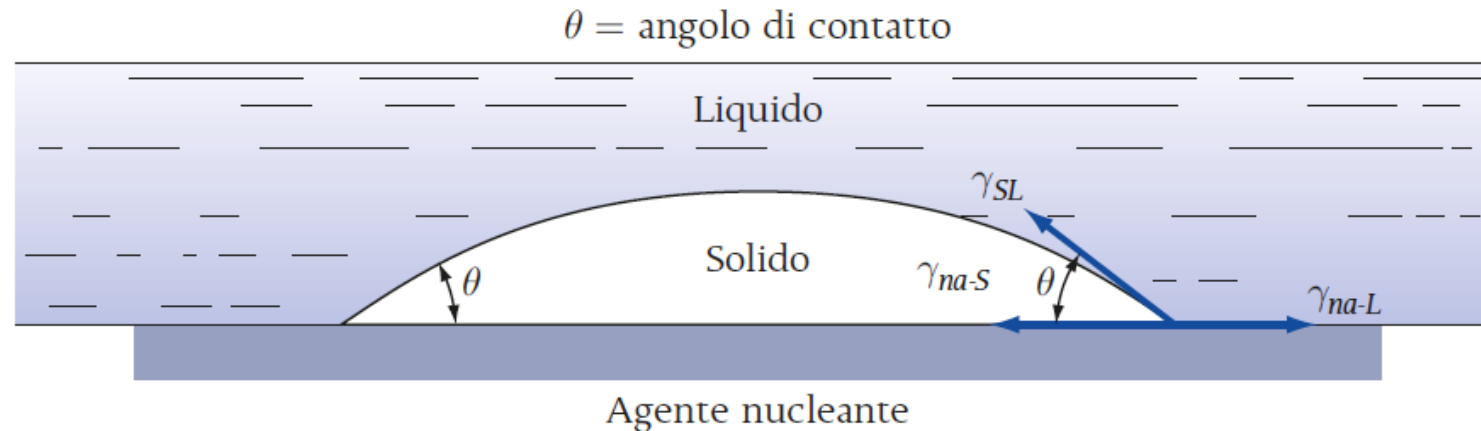
γ = energia libera di superficie

ΔH_f = calore latente di fusione

ΔT = quantità di sottoraffreddamento

Nucleazione Eterogenea

- La nucleazione eterogenea avviene nel metallo fuso sulle superfici del suo contenitore o nelle impurità insolubili. Es.: impurezze insolubili
- Queste strutture, dette **agenti nucleanti**, abbassano l'energia libera richiesta per formare nuclei stabili



- Gli agenti nucleanti abbassano anche la dimensione critica
- Per la solidificazione è richiesta una quantità minore di sottoraffreddamento
- Poiché è richiesto un sottoraffreddamento inferiore, è ampiamente utilizzato nelle industrie.

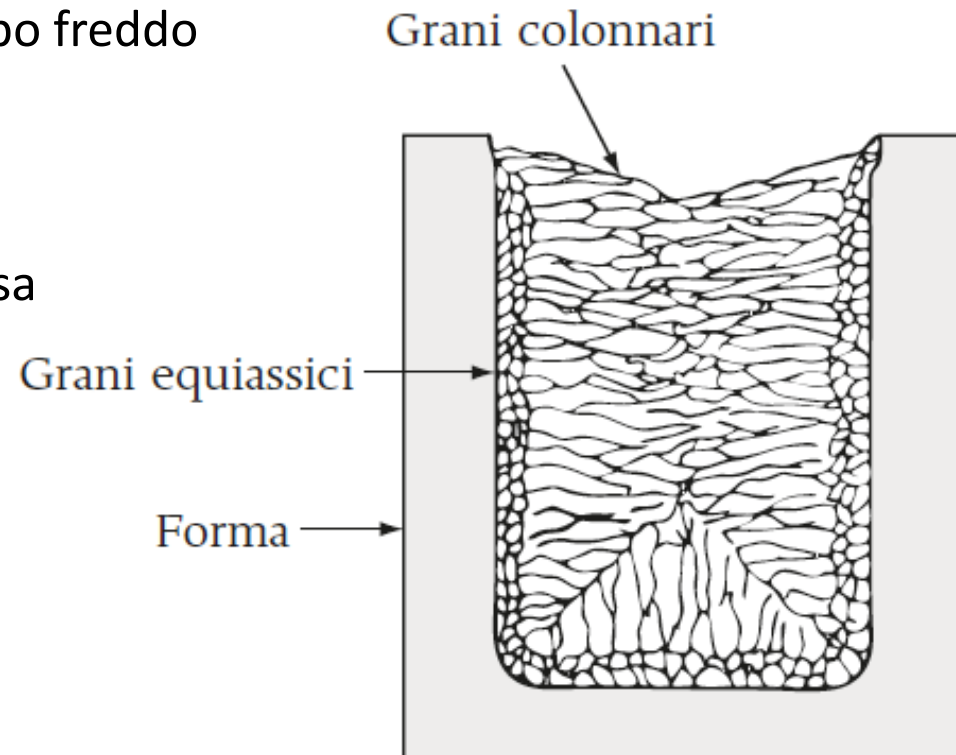
Tipi di grani nella nucleazione eterogenea

- **Grani equiassici:**

- I cristalli, minori in dimensione, crescono nello stesso modo in tutte le direzioni
- Si formano nei siti ad alta concentrazione di nuclei
- Esempio: parete dello stampo freddo

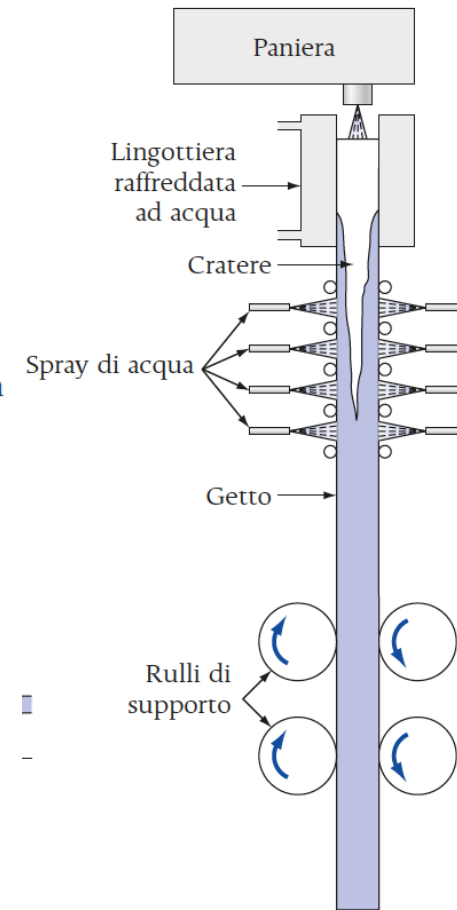
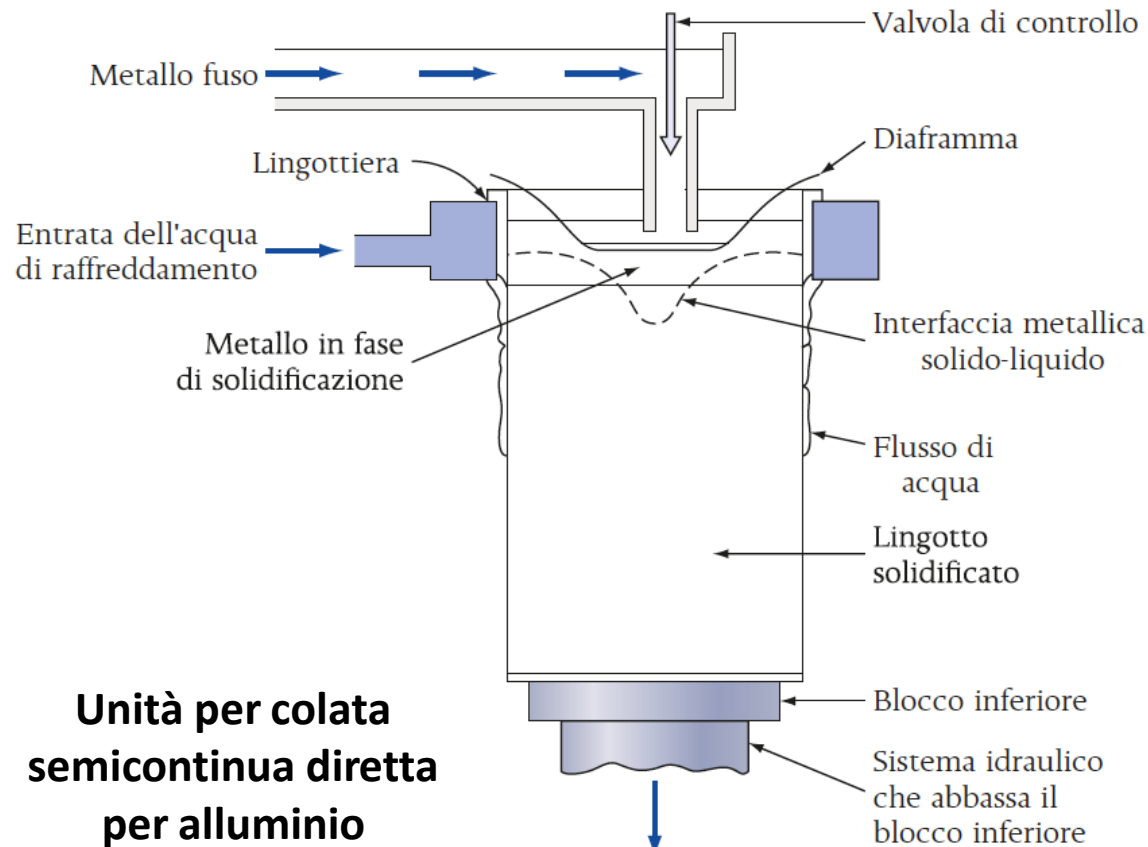
- **Grani colonnari:**

- Lunghi, sottili e a grana grossa
- Crescono preferenzialmente lungo una direzione
- Si formano nei siti a lento raffreddamento e ripido gradiente di temperatura
- Esempio: grani lontani dalla parete dello stampo



Fusione nelle industrie

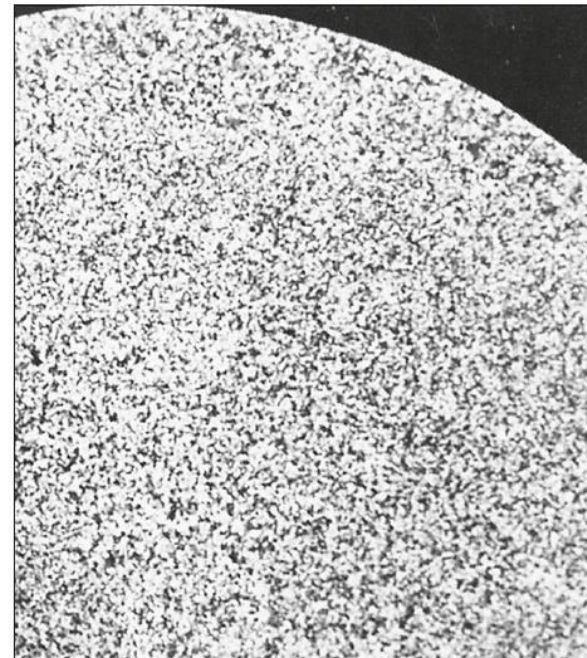
- Nelle industrie, il metallo fuso è trasformato in prodotti semilavorati o finiti



Colata in continuo per lingott acciaio

Struttura a grani nelle fusioni industriali

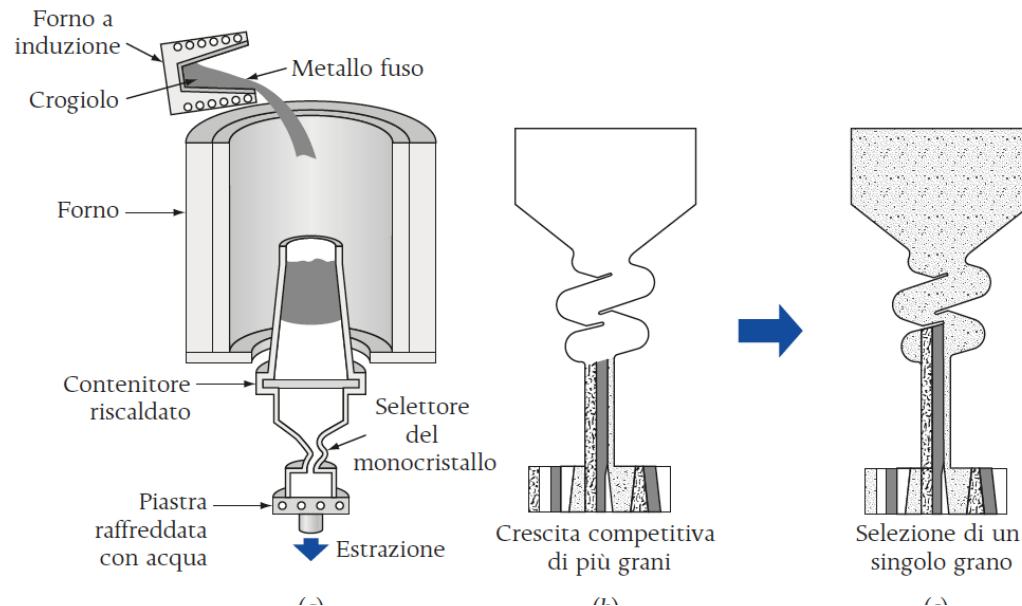
- Per produrre lingotti fusi con dimensione di grano fine, vengono aggiunti ***raffinatori di grano***
- Esempio: nelle leghe di alluminio vengono aggiunte piccole quantità di titanio, boro o zirconio



Struttura a grani di alluminio fuso con (a) e senza (b) raffinatori di grano

Solidificazione di monocristalli

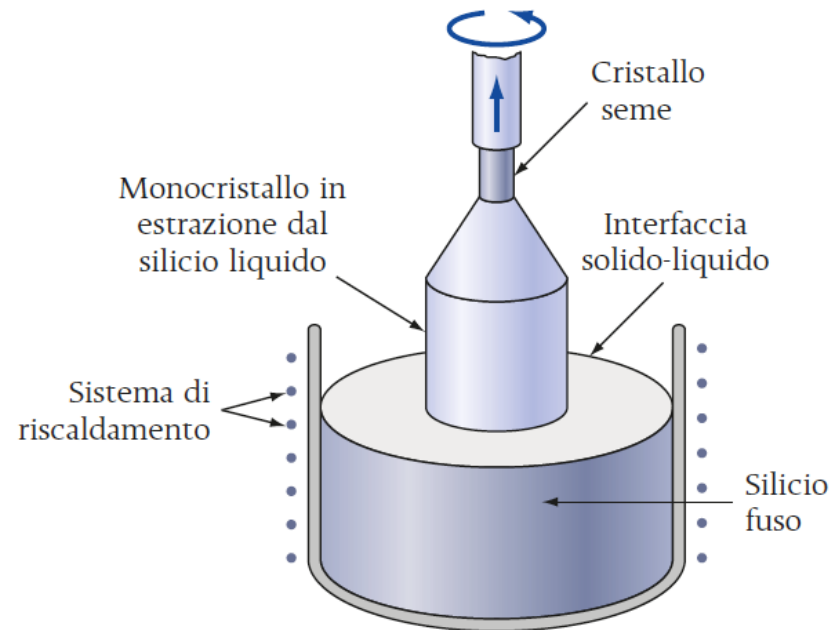
- Per alcune applicazioni (per es.: palette di turbine a gas in ambienti ad alta temperatura), sono necessari monocristalli
- I monocristalli hanno resistenza a *creep* ad alta temperatura e comportamento elettrico prevedibile
- Il calore latente di solidificazione passa tra i cristalli che stanno solidificando per far crescere il monocristallo
- La velocità di crescita è mantenuta costante in modo che la temperatura all'interfaccia solido-liquido sia leggermente inferiore al punto di fusione



Crescita di un monocristallo per il profilo alare della turbina

Processo Czochralski

- Questo metodo è utilizzato per produrre monocristalli di silicio per ***wafer per l'elettronica***
- Un seme di cristallo viene immerso nel silicio fuso e ruotato
- Il seme di cristallo viene ritirato lentamente mentre il silicio aderisce al seme di cristallo e cresce come singolo cristallo



Leghe metalliche

I metalli puri sono usati raramente nelle applicazioni ingegneristiche ad eccezione delle applicazioni elettriche ad alta conduttività.

Le leghe metalliche sono utilizzate nella maggior parte delle applicazioni ingegneristiche.

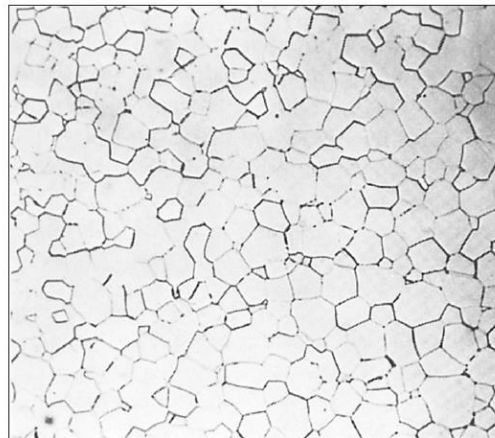
Una lega può esistere in forma monofasica chiamata soluzione solida (acciaio a basso tenore di carbonio - in basso a sinistra) o in una forma bifasica chiamata miscela (acciaio al carbonio medio - in basso a destra).

La lega può contenere due o più metalli e talvolta non metalli.

Soluzione
solida
monofase

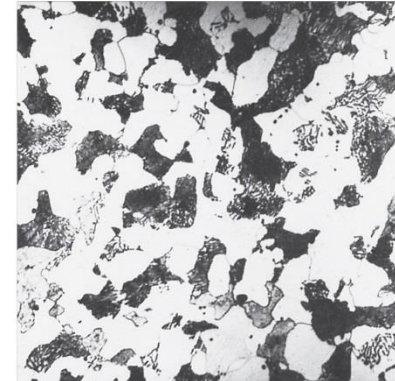


©ASM International



Per gentile concessione della American Ceramic Society

Copyright © McGraw-Hill Education. Permission required for reproduction or display.



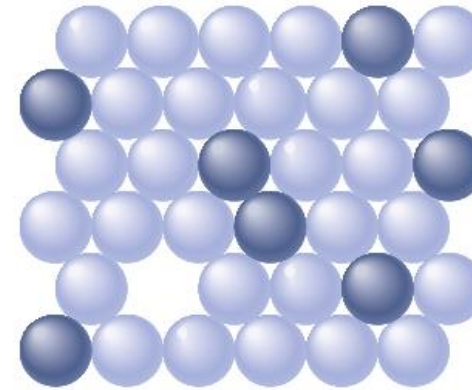
Miscela
bifasica

Soluzioni solide metalliche

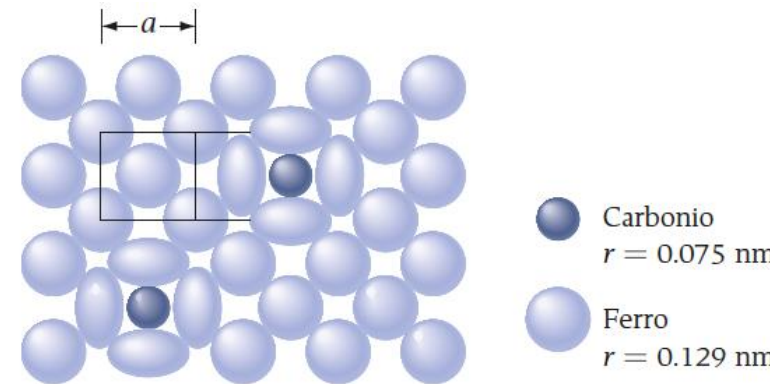
Nelle leghe in soluzione solida, le impurità o gli elementi di *soluto* sono atomicamente dispersi all'interno della matrice ospite o *solvente* in un'unica fase.

Esistono due tipi di soluzioni solide:

- **Sostituzionale:** gli atomi di soluto sostituiscono o sostituiscono gli atomi di solvente all'interno del reticolo cristallino dell'elemento solvente
- **Interstiziale:** gli atomi di soluto si spingono negli spazi disponibili o nei siti interstiziali nel reticolo della matrice del solvente



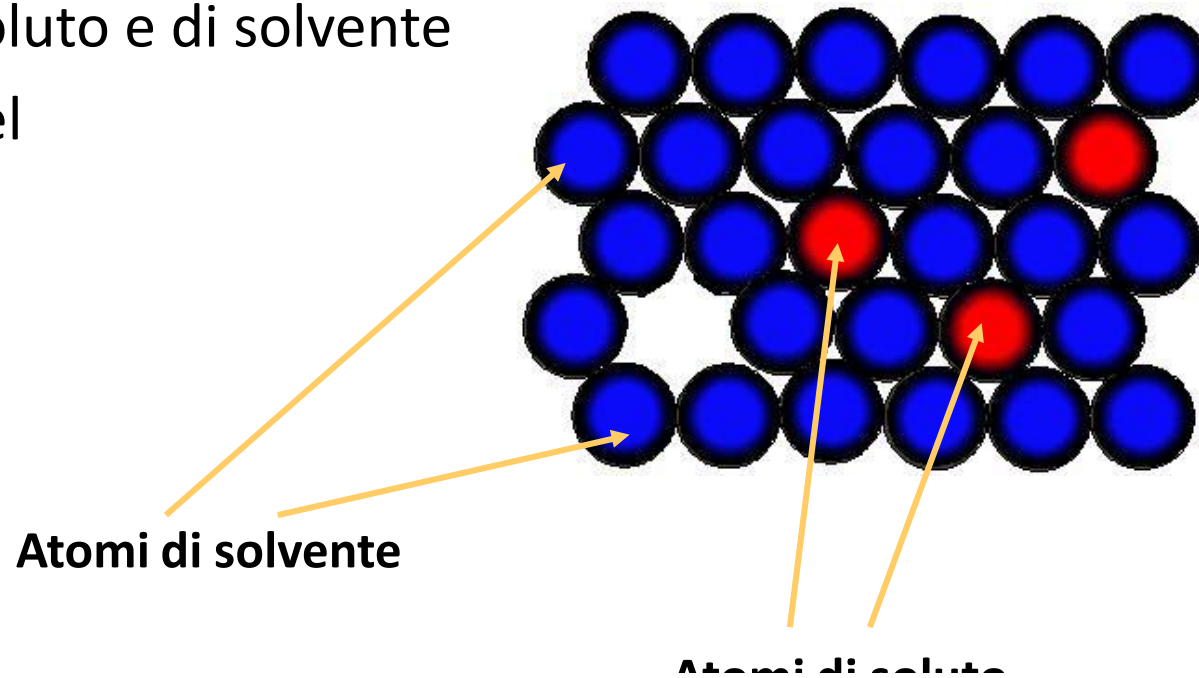
Soluzione solida monofase



Interstiziale – gli atomi più scuri di soluto occupano i siti tra gli atomi di solvente

Soluzioni solide sostituzionali

- Gli atomi di soluto sostituiscono atomi di solvente in un reticolo cristallino
- La struttura rimane invariata
- Il reticolo del solvente potrebbe essere leggermente distorto a causa delle differenze di diametro tra gli atomi di soluto e di solvente
- La percentuale di soluto nel solvente può variare da 1% al 100%



Soluzioni solide sostituzionali

- La solubilità dei solidi è maggiore se:
 - Il diametro degli atomi non differisce di più del 15%
 - Le strutture cristalline sono simili
 - Non c'è grande differenza nella elettronegatività (anche i composti che saranno formati)
 - Hanno la stessa valenza
- Esempi del limite di solubilità in varie leghe binarie sostituzionali basate sulle regole di Hume-Rothery

Sistema	Differenza raggio atomico	Differenza di elettronegatività	Struttura cristallina	Valenza	Limite di solubilità solida
Cu-Zn	3.90%	0.1	CFC-EC	+2 / +2	38.30%
Cu-Pb	36.70%	0.2	CFC-CFC	+2 / +4	0.17%
Cu-Ni	2.30%	0	CFC-CFC	+2 / +2	100%

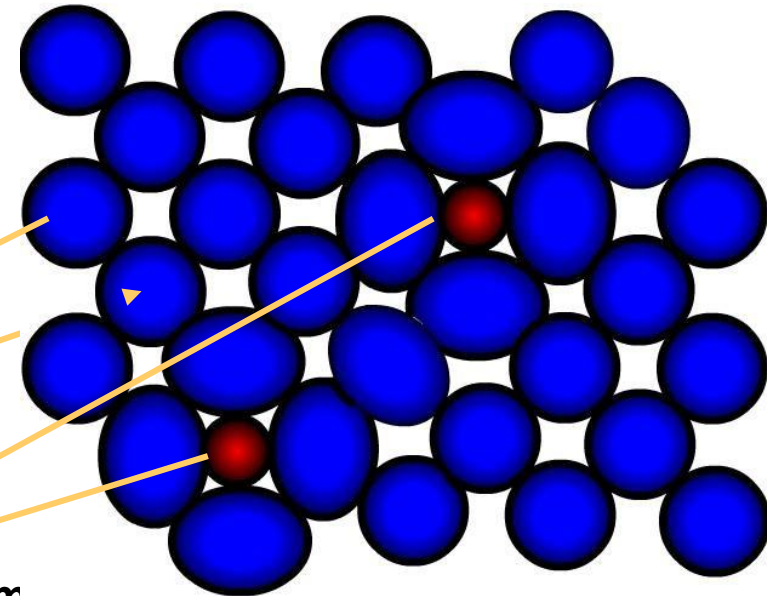
Soluzioni solide interstiziali

- Nelle leghe interstiziali in soluzione solida, gli atomi di soluto risiedono tra i vuoti (interstizi) presenti tra gli atomi di solvente.
- Gli atomi di soluto devono essere molto più piccoli degli atomi di solvente.
- Gli atomi di soluto devono anche essere più piccoli della dimensione del sito o vuoto interstiziale disponibile altrimenti causano deformazione localizzata

- Esempio: il carbonio con raggio atomico di 0,075 nm si adatta ai siti interstiziali disponibili nel ferro con raggio atomico di 0,129 nm.
- Tra 912 e 1394°C, il ferro è CFC con una dimensione del vuoto interstiziale di 0,053 nm (più piccola dell'atomo di carbonio).
- A 1147 °C, un massimo del 2,8% in peso di carbonio può dissolversi interstiziale nel ferro.

Atomi di ferro, $r = 0.129\text{nm}$

Atomi di carbonio, $r = 0.075\text{nm}$.

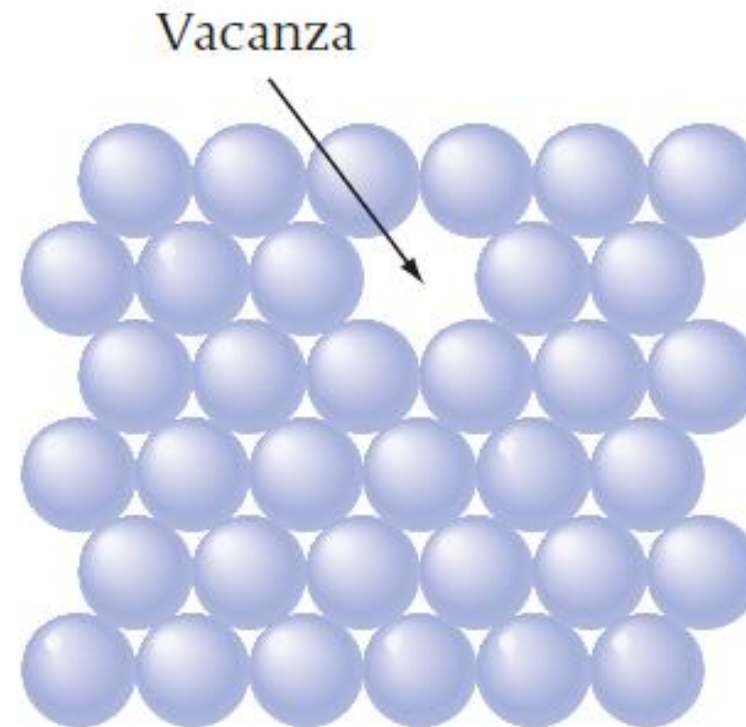


Difetti cristallini

- Nessun cristallo è perfetto: i cristalli contengono quasi sempre imperfezioni
- I difetti influenzano le proprietà meccaniche, le proprietà chimiche e quelle elettriche
- I difetti cristallini possono essere classificati come:
 - difetti di punto/zero dimensioni;
 - difetti di linea (dislocazioni)/monodimensionali;
 - difetti di superficie/bidimensionali ;
 - difetti tridimensionali (cricche).

Difetti di Punto – Vacanze

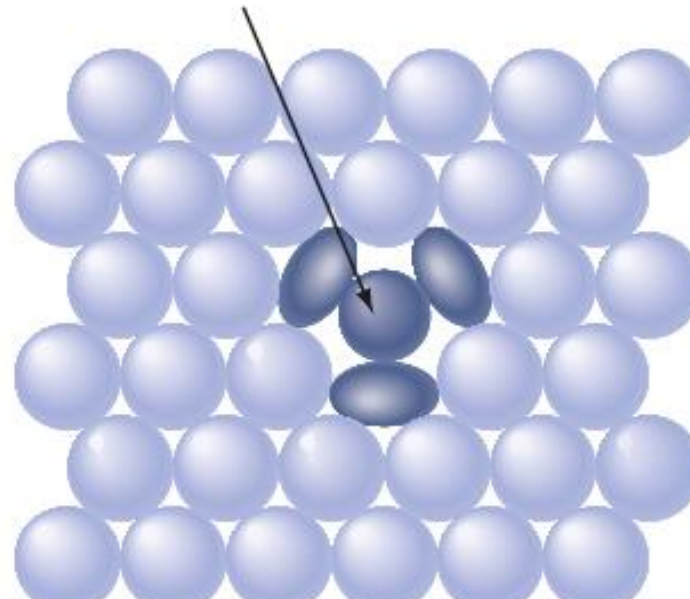
- La vacanza è formata dall'assenza di un atomo
- La vacanza si forma (una su 10.000 atomi, nei metalli) durante la solidificazione oppure a causa della mobilità/diffusione (movimento) degli atomi
- Causata anche da deformazione plastica, raffreddamento rapido o bombardamento di particelle
- Le vacanze sono difetti di equilibrio nei metalli, e la loro energia di formazione è circa 1 eV
- Le vacanze possono spostarsi attraverso il reticolo; un processo molto importante per la diffusione dello stato solido.



Difetti di Punto - Interstiziali

- Gli atomi in un cristallo, talvolta, occupano un sito interstiziale
- Non avviene naturalmente
- Può essere indotto da irraggiamento
- Questo difetto determina una distorsione strutturale

Autointerstiziale

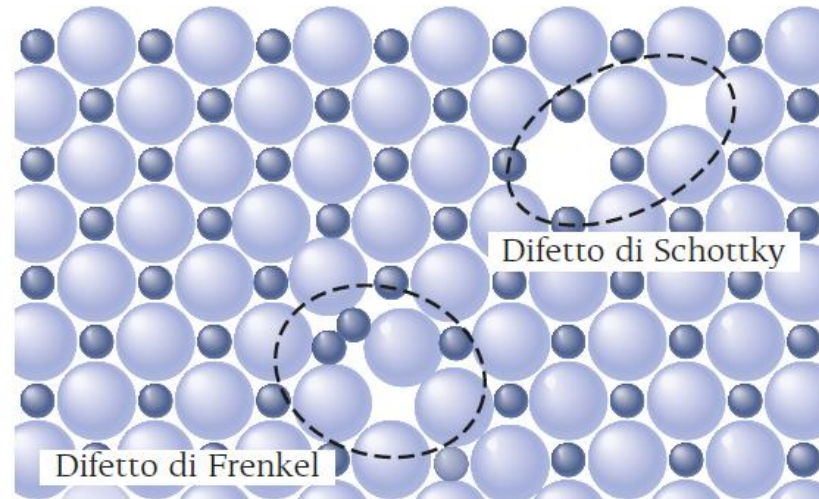


Difetti di Punto nei Cristalli Ionici

I difetti puntuali nei cristalli ionici sono complessi poiché deve essere mantenuta la neutralità elettrica. Ci sono due tipi:

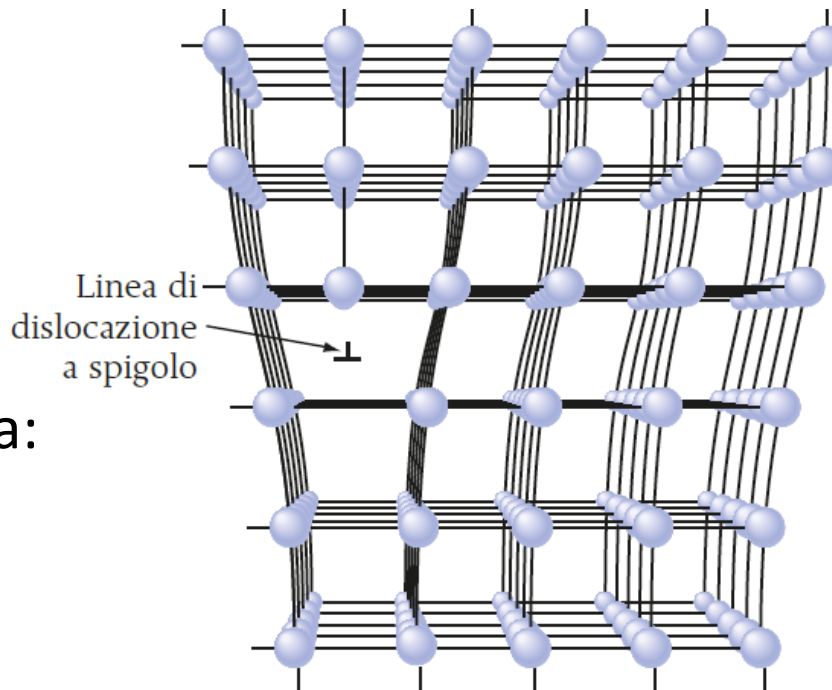
- Imperfezione di Schottky - Se mancano due particelle di carica opposta, viene creata una bivacanza catione-anione.
- Imperfezione di Frenkel - Creata quando un catione si sposta in un sito interstiziale, a cui non appartiene

La presenza di questi difetti nei cristalli ionici, aumenta la loro conduttività elettrica.



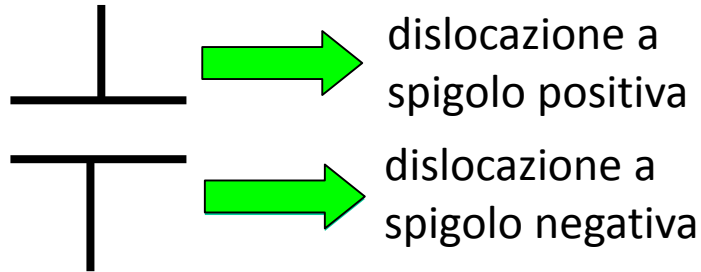
Difetti di Linea - Dislocazioni

- Le dislocazioni creano distorsioni reticolari che sono centrate attorno a una linea, quindi classificate come difetti di linea,
- Formati durante
 - solidificazione
 - deformazione permanente
 - condensazione di vacanze
- Differenti tipi di difetto di linea:
 - dislocazione a spigolo
 - dislocazione a vite
 - dislocazione mista



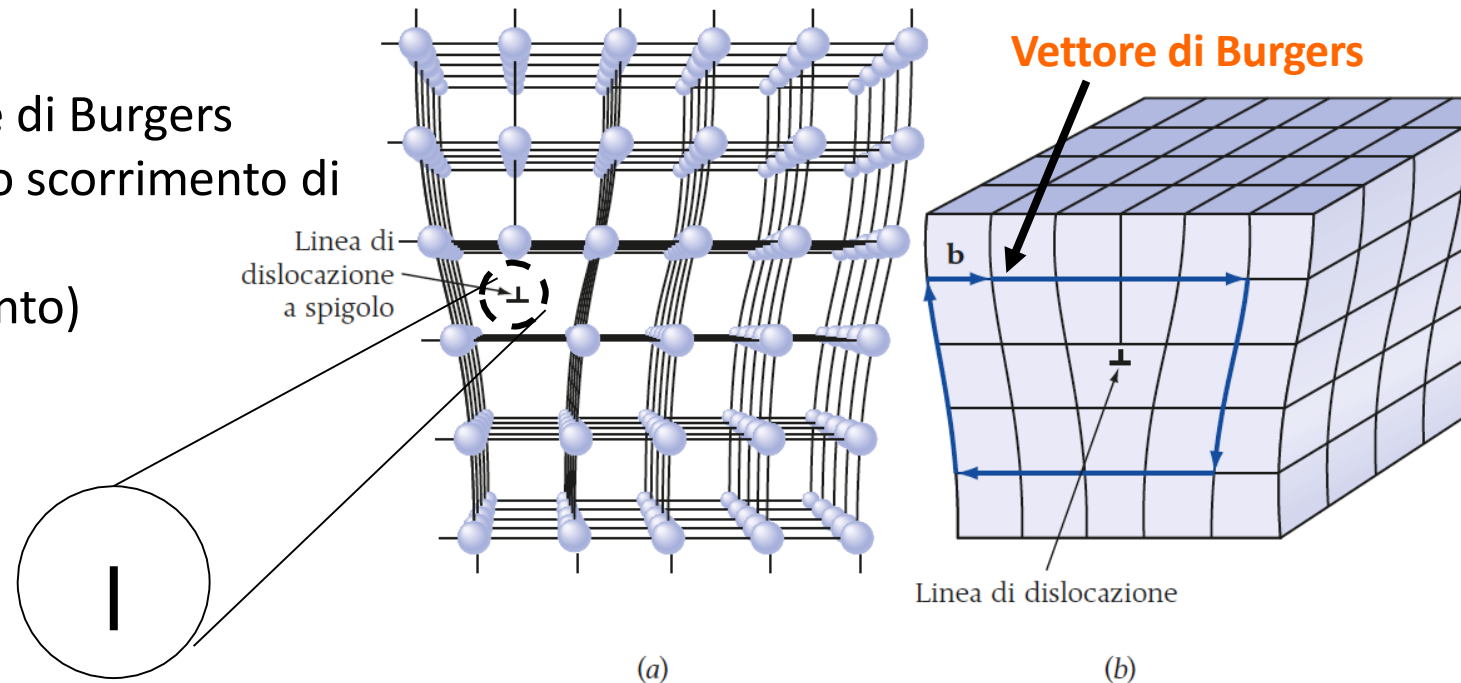
Dislocazione a spigolo

- Si formano quando un semipiano extra di atomi viene inserito nel reticolo (di solito durante la solidificazione)



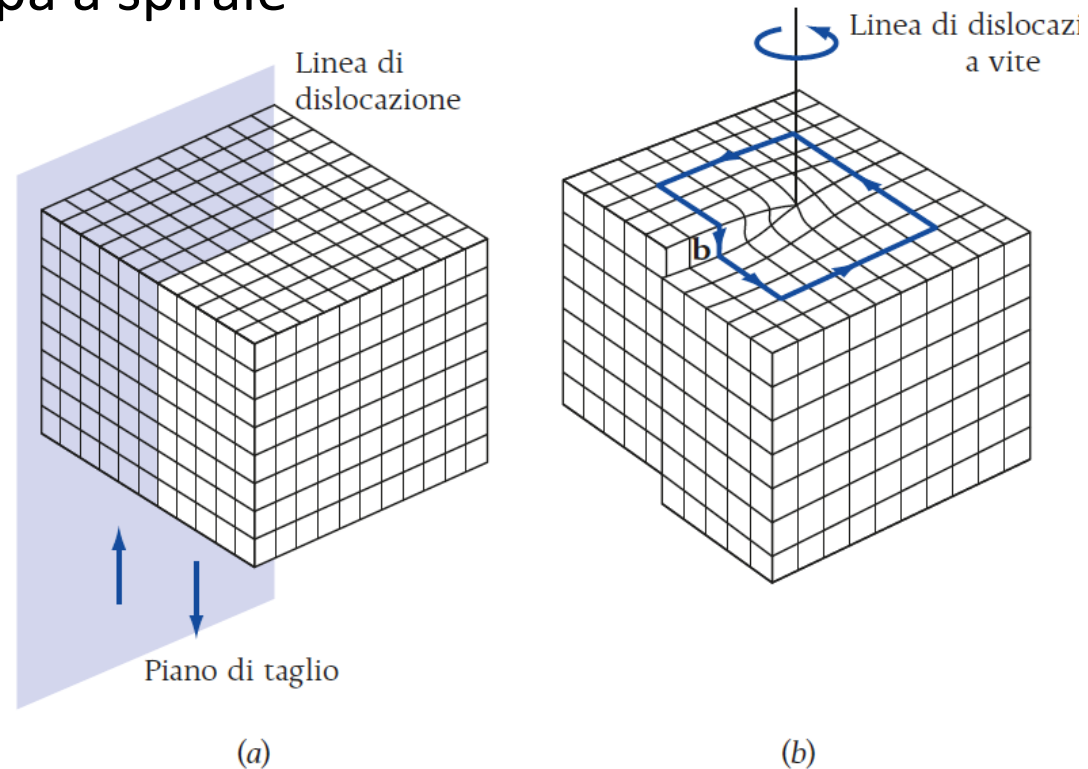
Regione di sollecitazione di compressione (C) al di sopra della T invertita e di sollecitazione di trazione (T) al di sotto di essa.

- Il vettore di Burgers mostra lo scorrimento di atomi (slittamento)



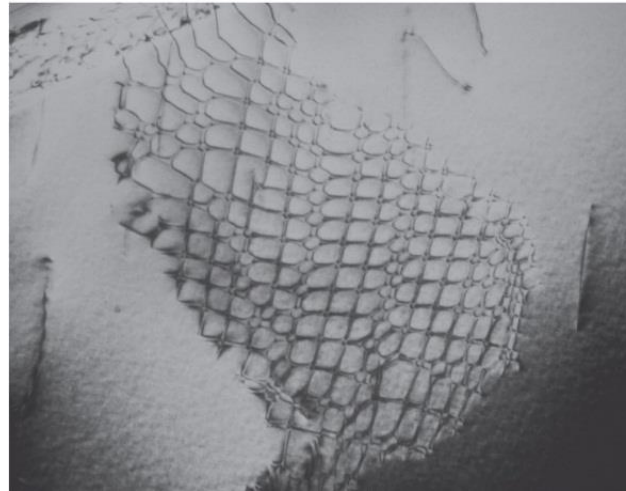
Dislocazione a vite

- Formata dagli *sforzi di taglio* applicati a regioni di un cristallo perfetto separato da un piano di taglio
- Ciò si traduce in una distorsione del reticolo sottoforma di una rampa a spirale
- A differenza della dislocazione a spigolo, il vettore di Burgers è parallelo alla linea di dislocazione

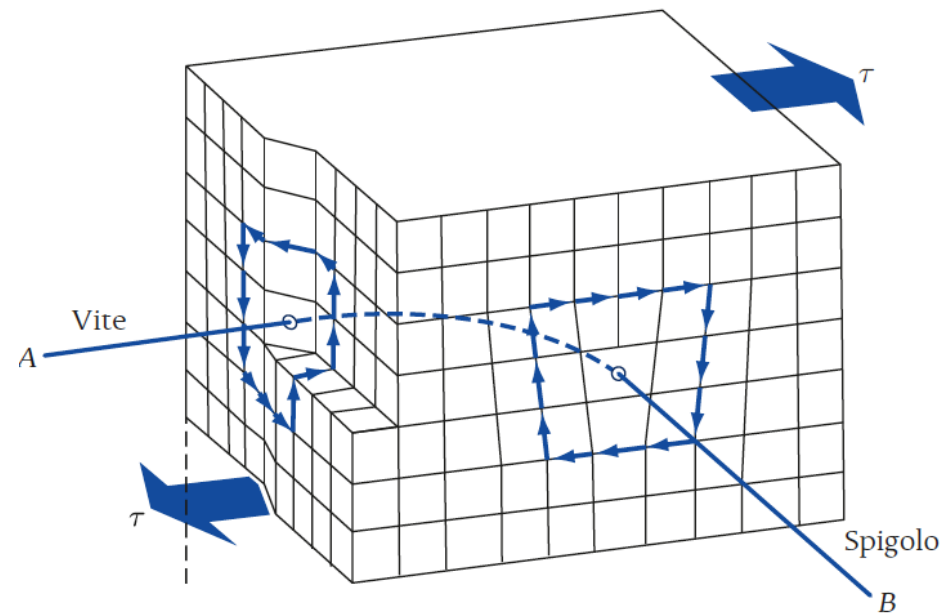


Dislocazione mista

- La maggior parte dei cristalli hanno componenti di entrambi i tipi di dislocazione
- La dislocazione assomiglia a una dislocazione a spigolo su una faccia e lentamente si trasforma in una dislocazione a vite
- La dislocazione, avendo una disposizione atomica irregolare, apparirà come linee scure quando osservata al microscopio elettronico a trasmissione

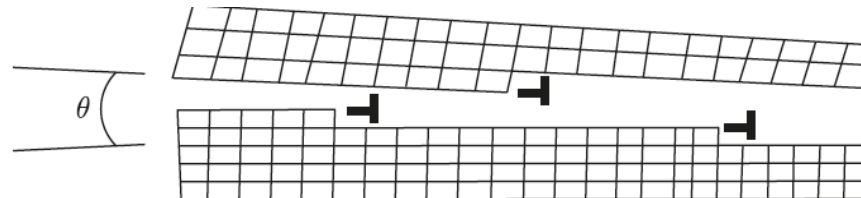
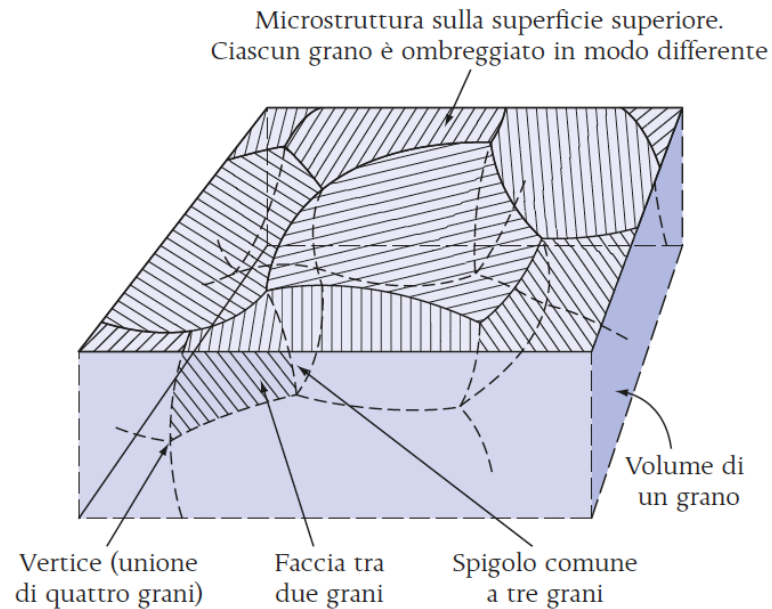


Struttura di una dislocazione in una lega Al-Ni



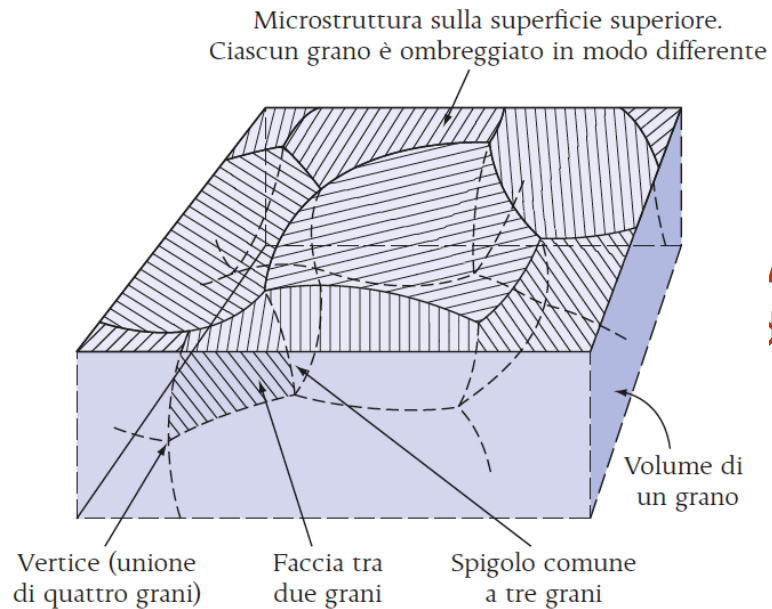
Difetti Planari

- **Bordi di grano**, geminati, bordi a basso/alto angolo, difetti di impilamento sono classificati come difetti planari o bidimensionali.
- Anche l'energia libera di superficie è un difetto: legata ad atomi su una sola parte e quindi maggiore stato energetico → maggiore reattività
- I nanomateriali hanno piccoli gruppi di atomi e quindi sono altamente reattivi



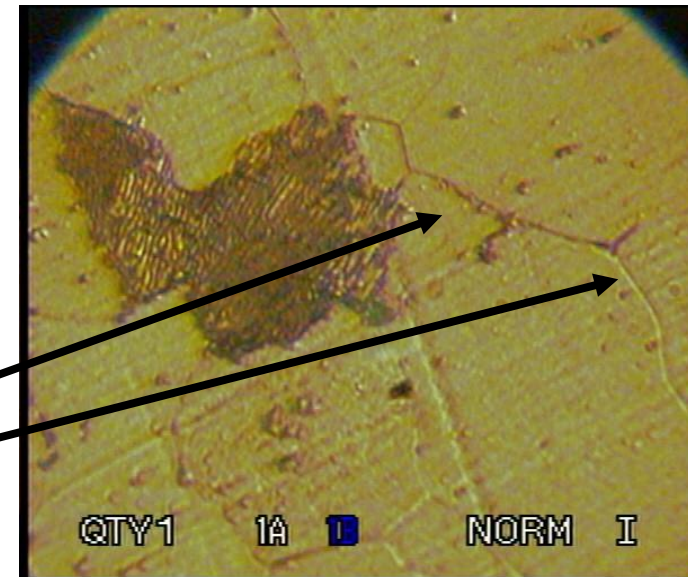
Bordi di grano

- I bordi di grano separano i grani
- Formati dalla crescita simultanea di cristalli che si incontrano
- Larghezza = 2-5 diametri atomici
- Alcuni atomi nei bordi di grano hanno maggiore energia
- Limitano il flusso plastico e prevengono il movimento delle dislocazioni



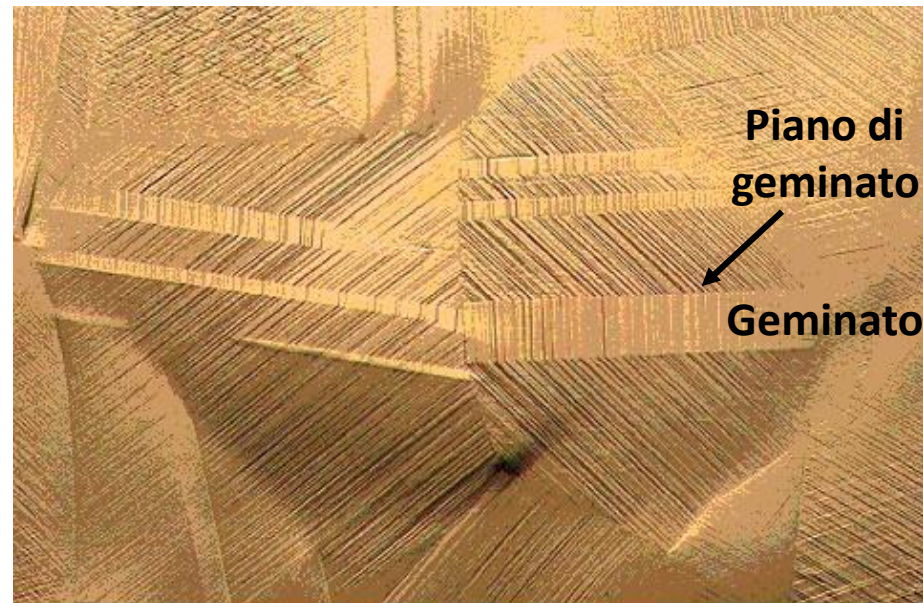
Divisione 3D
di grani

Bordi di grano
nell'acciaio 1018



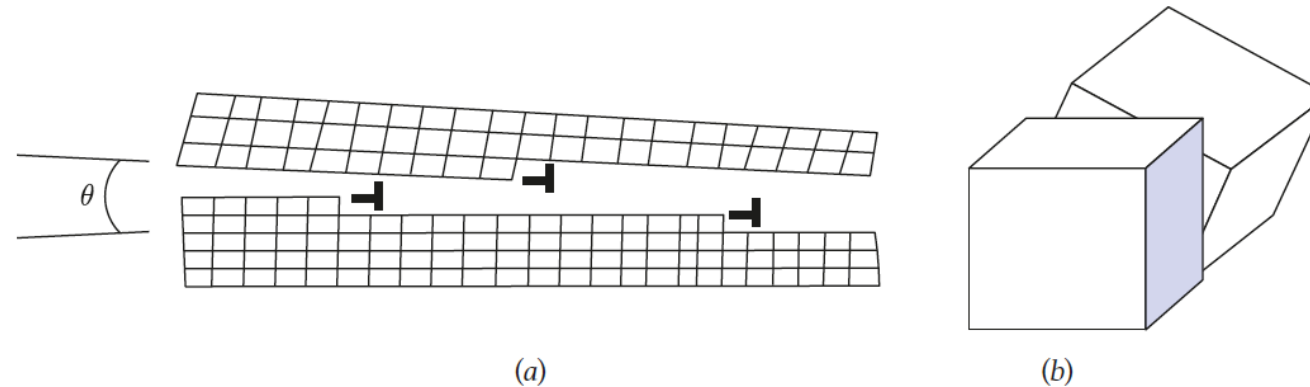
Bordi di Geminati

- Geminato: regione nella quale si ha l'immagine speculare della struttura dall'altra parte del bordo
- Formatosi durante la deformazione plastica e la *ricristallizzazione*
- Rafforza il metallo



Altri difetti planari

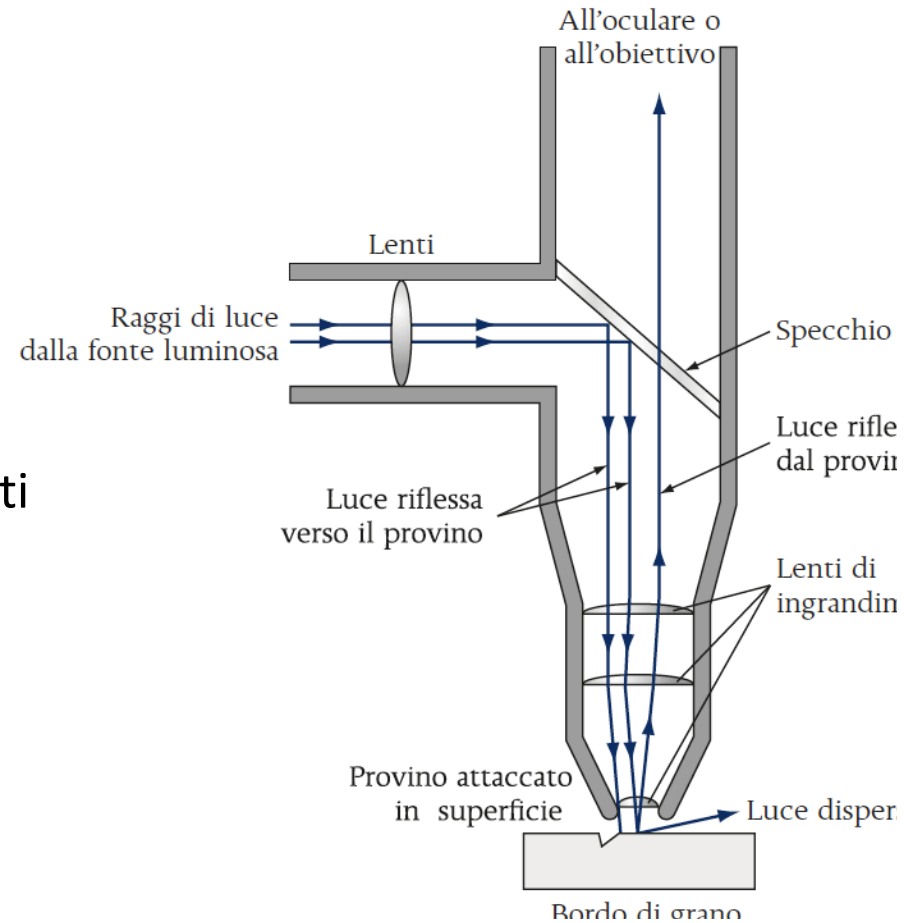
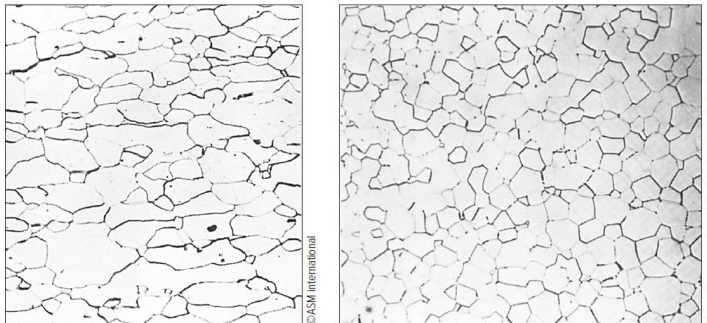
- **Bordo a basso angolo di incidenza:**
L'array di dislocazioni a spigolo inclina due regioni di un cristallo di $< 10^\circ$



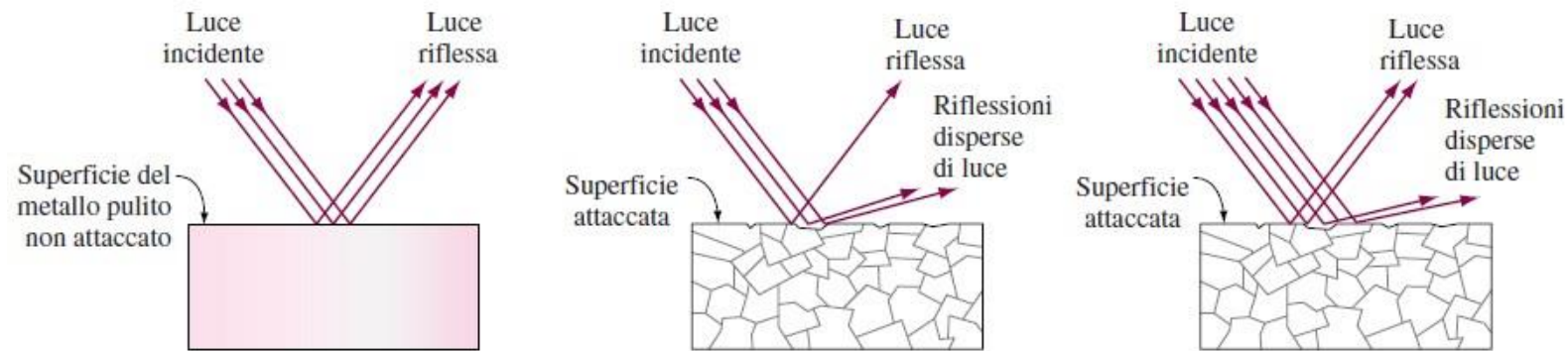
- **Difetti di impilamento:** difetti di impilamento durante la cristallizzazione dovuta a collasso
 - Esempio: ABCABAACBABC → CFC difettoso
- **Difetti di volume:** Gruppi di difetti di punto uniti per formare un vuoto 3D

Osservazione di Bordi di Grano - Metallografia

- Per osservare i bordi di grano, il provino di metallo deve essere montato per maneggiarlo facilmente
- Il provino dovrebbe essere poi levigato e pulito con differenti gradi di carte e soluzioni abrasive
- La superficie è poi attaccata chimicamente
- Si producono solchi minuscoli ai bordi di grano
- I solchi non riflettono intensamente la luce. Per questo vengono osservati al microscopio ottico



Effetto dell'Attacco Chimico



Dimensione di Grano

- Influenza le proprietà meccaniche del materiale
- Minore è la dimensione di grano, maggiori sono i bordi di grano
- Maggiori bordi di grano significa maggiore resistenza allo scorrimento (la deformazione plastica è dovuta allo scorrimento)
- A temperature elevate, più bordi di grano diventano una fonte di debolezza (il confine si scioglie a causa di una maggiore energia)
- Più grani significa proprietà meccaniche più uniformi

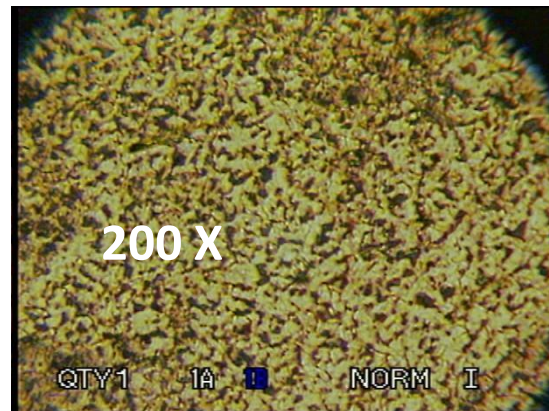
Misura della Dimensione di Grano

- Il numero 'n', dimensione di grano ASTM, è una misura di dimensione di grano

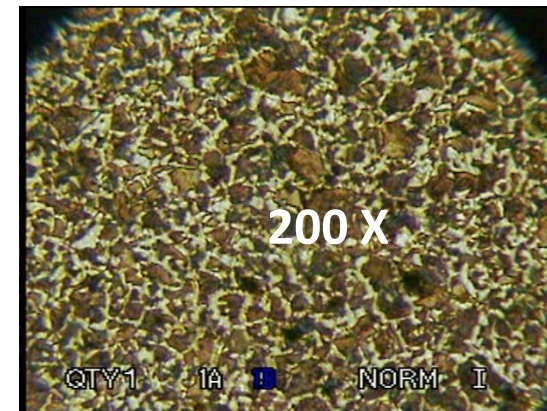
$$N = 2^{n-1}$$

N = numero di grani per pollice quadrato di un provino pulito e attaccato chimicamente a 100 X n numero dimensione di grano ASTM

N < 3	grani grossi
4 < N < 6	grani medi
7 < N < 9	grani fini
N > 10	grani ultrafini



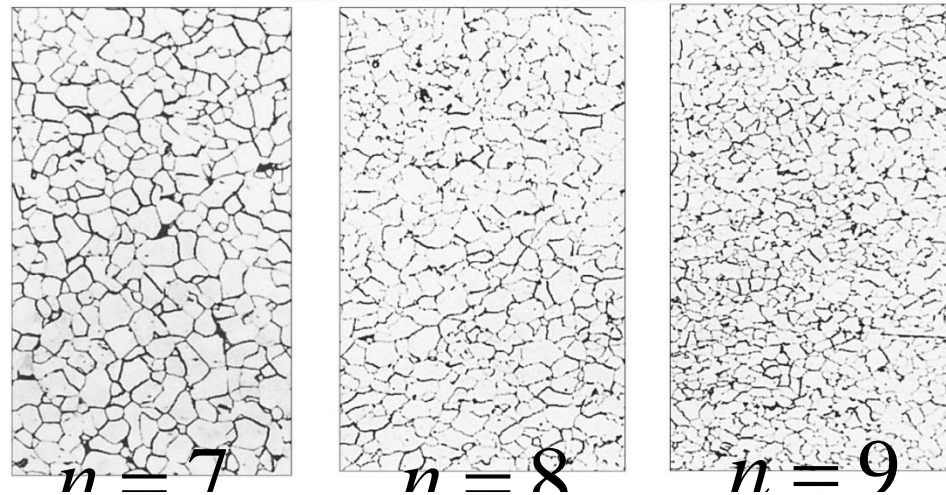
Acciaio 1018 laminato a freddo, n=10



Acciaio 1045 laminato a caldo, n=8

Dimensione di Grano

- La dimensione del grano influisce sulle proprietà meccaniche del materiale
- Più piccola è la dimensione del grano, più sono i bordi del grano.
- Più bordi di grano significano una maggiore resistenza allo scorrimento e un metallo più resistente.
- Più grani significa proprietà meccaniche più uniformi



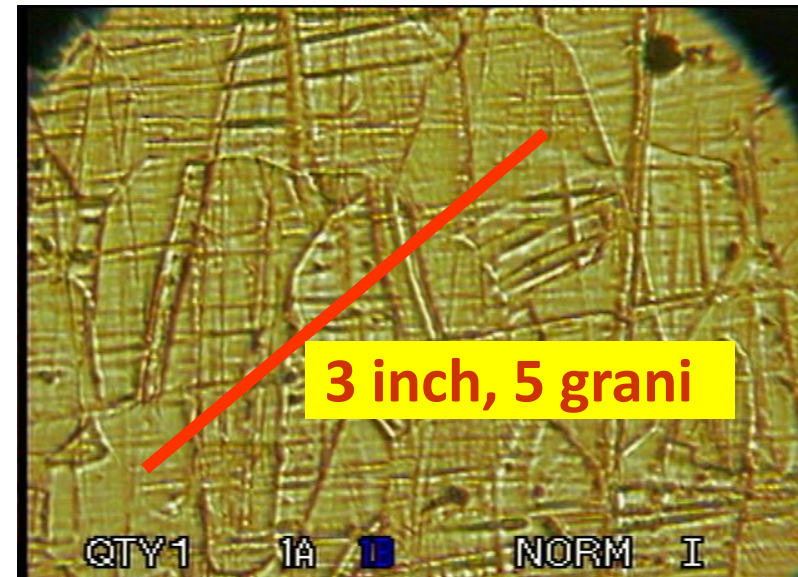
Diametro Medio di Grano

- Il diametro medio di grano rappresenta in modo più diretto la dimensione di grano
- Una linea di lunghezza nota viene tracciata su una micrografia
- Si conta il numero di grani intersecati
- Dal rapporto tra numero di grani intersecati e lunghezza della linea si ottiene n_L

$$d = C/n_L M$$

$$C = 1.5$$

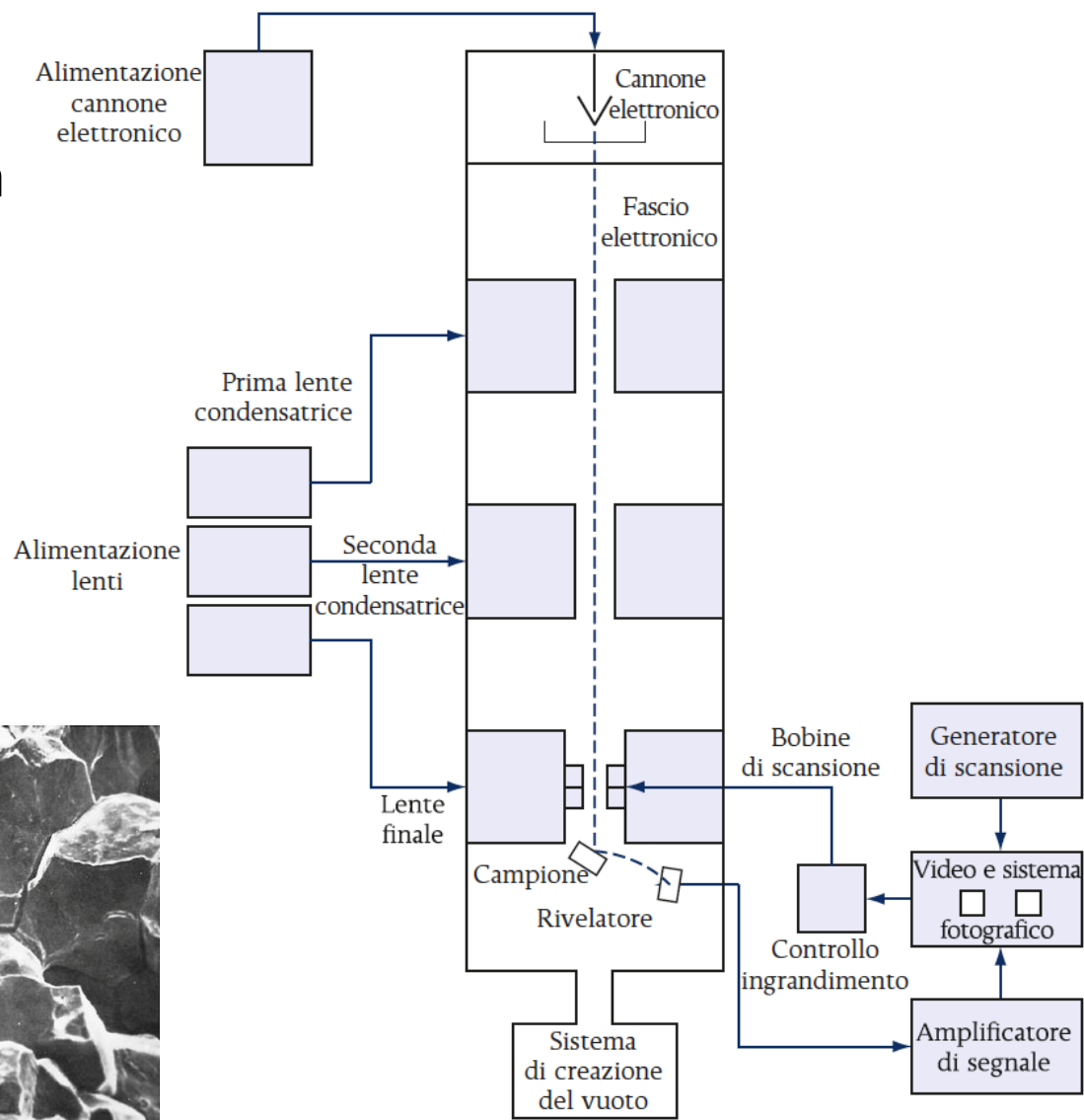
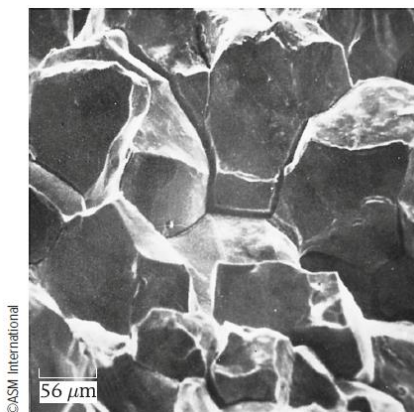
M è l'ingrandimento



Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

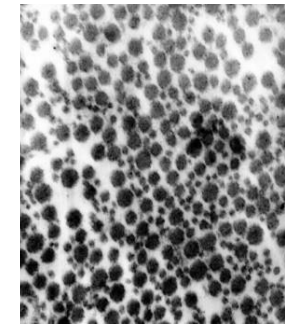
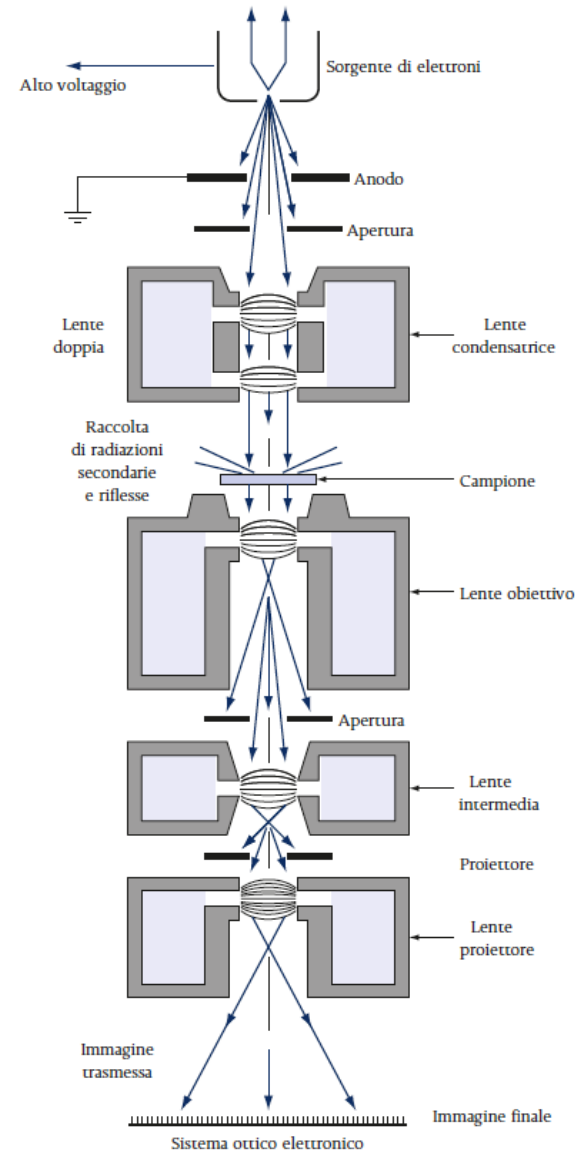
- La sorgente di elettroni genera elettroni.
- Gli elettroni colpiscono la superficie e vengono prodotti elettroni secondari.
- Gli elettroni secondari vengono raccolti per produrre il segnale.
- Il segnale viene utilizzato per produrre l'i

SEM della
superficie di
frattura del metallo



Microscopio Elettronico a Trasmissione (TEM)

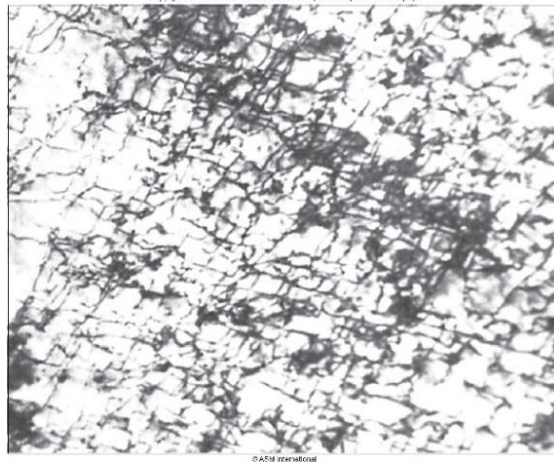
- Gli elettroni sono prodotti da un filamento di tungsteno riscaldato
- Accelerati ad alto voltaggio (75 - 120 KV)
- Il fascio di elettroni passa attraverso un campione molto sottile
- La differenza nella disposizione atomica varia le direzioni degli elettroni
- Il fascio è allargato e focalizzato su uno schermo fluorescente



Fibrille di collagene di legamento osservate al TEM

TEM

- Il TEM richiede una complessa preparazione del campione
- È necessario un provino molto sottile (alcune centinaia di nanometri)
- Il TEM ad alta risoluzione (HRTEM) permette una risoluzione pari a 0.1 nm
- Possono essere osservate proiezioni 2D di un cristallo con difetti



dislocazioni nel ferro deformato al 14% a $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$

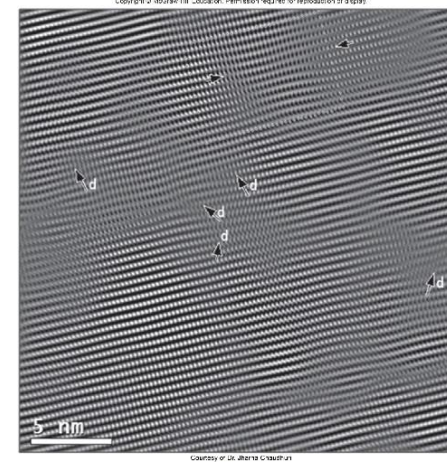
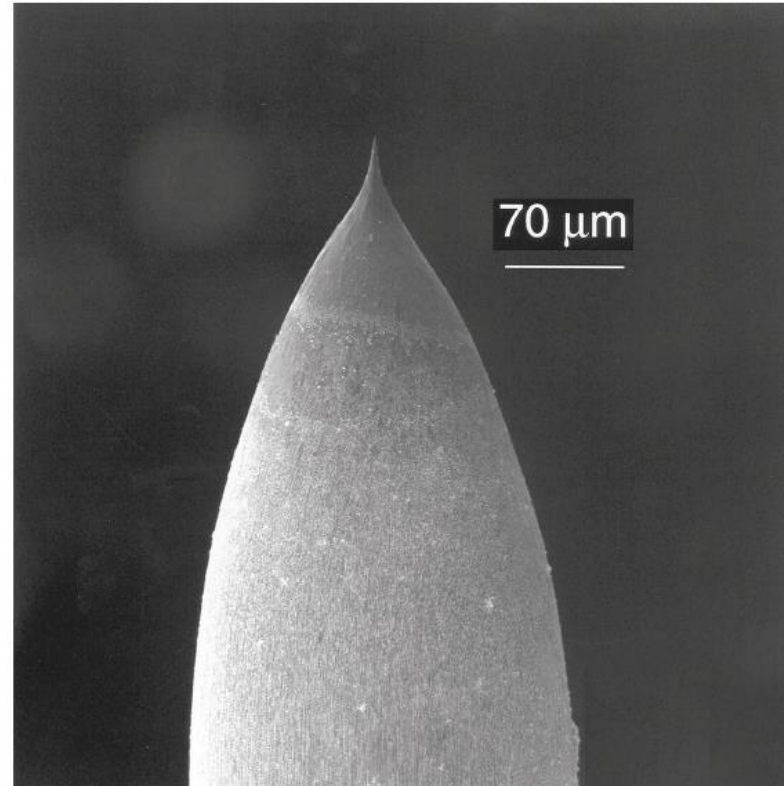


Immagine HRTEM della struttura atomica di AlN.

Microscopio a scansione di sonda

- Microscopio a Scansione a Effetto Tunnel (STM) e Microscopio a Forza Atomica (AFM)
- Ingrandimento sub-nanometrico
- Mappa topografica della superficie su scala atomica
- STM utilizza punte estremamente acute
- Per le punte vengono utilizzati tungsteno, nichel, platino, iridio o nanotubi di carbonio



Microscopio a Scansione ad Effetto Tunnel (STM)

- La punta è posta ad un diametro di atomo dalla superficie
- Voltaggio applicato tra la punta e la superficie
- Gli elettroni passano attraverso il gap e producono corrente
- La corrente prodotta è proporzionale alla carica nel gap
- Può essere usato solo per materiali conduttivi

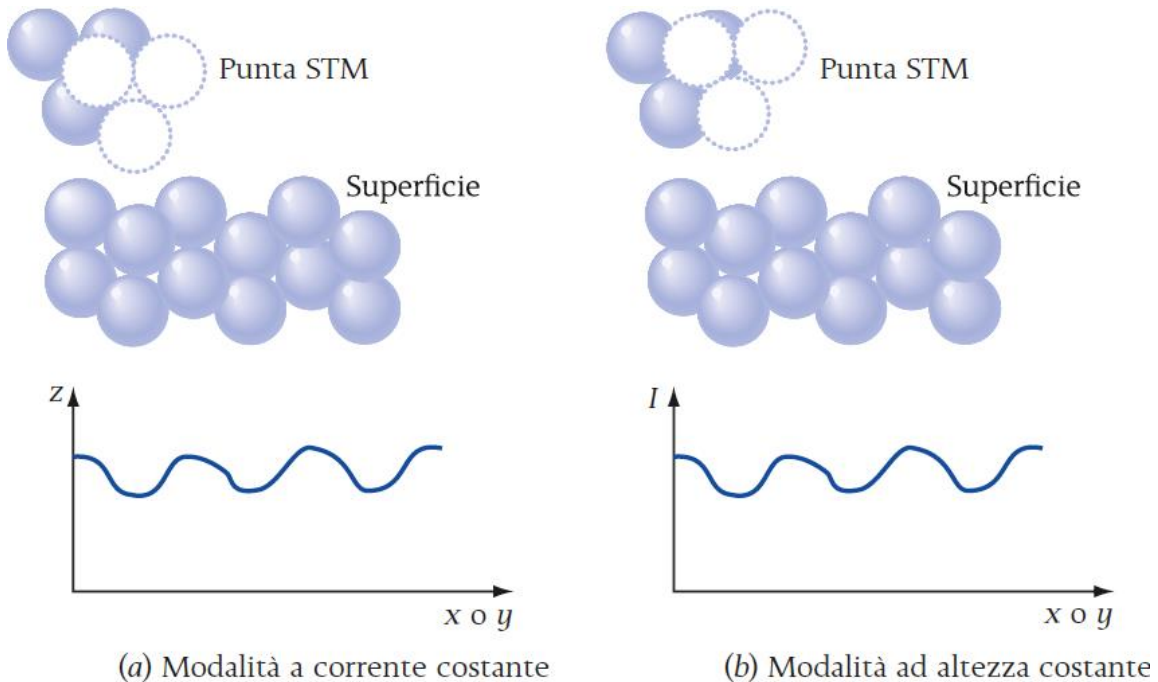
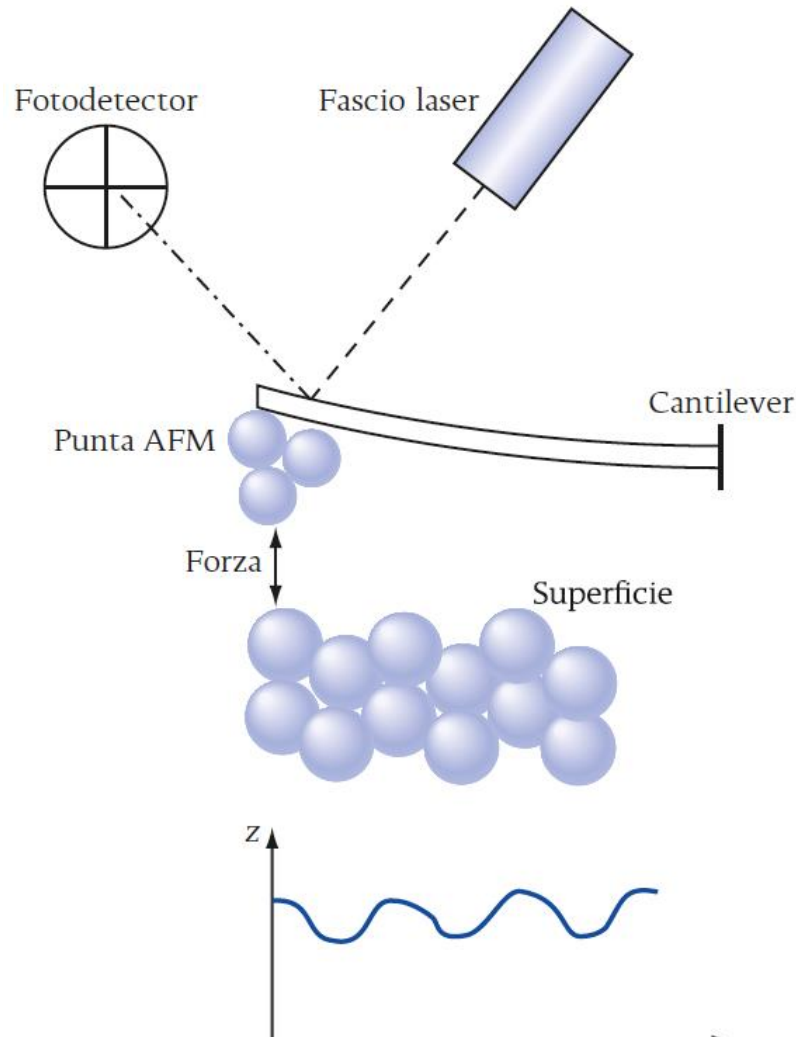


Immagine STM della superficie del platino

Modalità ad altezza e corrente costante

Microscopio a Forza Atomica (AFM)



- Simile a STM, ma la punta è collegata al fascio del cantilever
- Quando la punta interagisce con la superficie, forze di Van der Waals deflettono il fascio
- La deflessione è rilevata dal laser e dal fotorilevatore
- Possono essere studiati materiali non conduttivi
- Utilizzato nella ricerca del DNA e nelle tecniche di rivestimenti polimerici