

P. Ferro, A. Tiziani

MATERIALI METALLICI

La solidificazione

A.A. 2008/2009

2° Anno Ingegneria Gestionale - Nuovo Ordinamento

1

- Stato liquido e stato solido
- Nucleazione
- Accrescimento
- Stato vetroso
- Tempo di solidificazione
- Struttura dei getti e dei lingotti
- Sottoraffreddamento costituzionale
- Difetti di solidificazione
- Controllo della struttura
- Saldatura per fusione

2

Stato liquido e stato solido

DISTRIBUZIONE RADIALE

Consideriamo il volume compreso tra due sfere di raggio r ed $r + dr$, si avrà che:

$$dV = \frac{4}{3} \pi (r + dr)^3 - \frac{4}{3} \pi r^3$$

Trascurando i termini di ordine superiore diventa:

$$dV = 4 \pi r^2 dr$$

Il numero dei centri compreso in tale volume risulta:

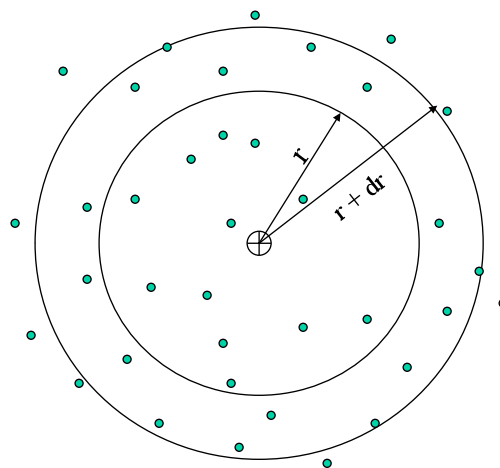
$$\rho(r) 4 \pi r^2 dr$$

$\rho(r)$ = Densità radiale = numero medio di atomi per unità di volume posti a distanza r dall'origine considerata

la $4 \pi r^2 \rho(r)$ si definisce **Funzione di distribuzione radiale (FDR)**.

3

Stato liquido e stato solido



4

Stato liquido e stato solido

Il numero dei centri nel guscio sferico è uguale a:

$$\int_{r_1 r_2} 4 \pi r^2 \rho(r) dr$$

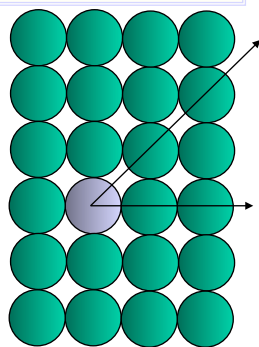
In un materiale con struttura disordinata si avrà una curva di distribuzione della densità radiale con profilo parabolico dato che nella FDR = $4 \pi r^2 \rho(r)$ la densità radiale è uguale ad una costante ρ_0 .

In un materiale perfettamente cristallino in cui si prescinda dai moti termici, la curva di distribuzione radiale è costituita da un insieme di righe poste alle distanze interatomiche tipiche del reticolo.

5

Stato liquido e stato solido

Lo stato solido



Lo stato liquido

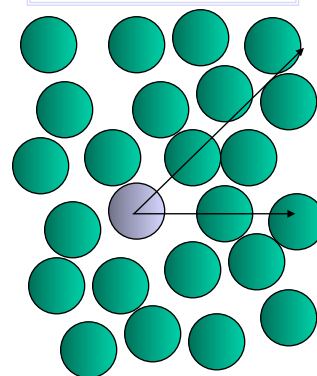
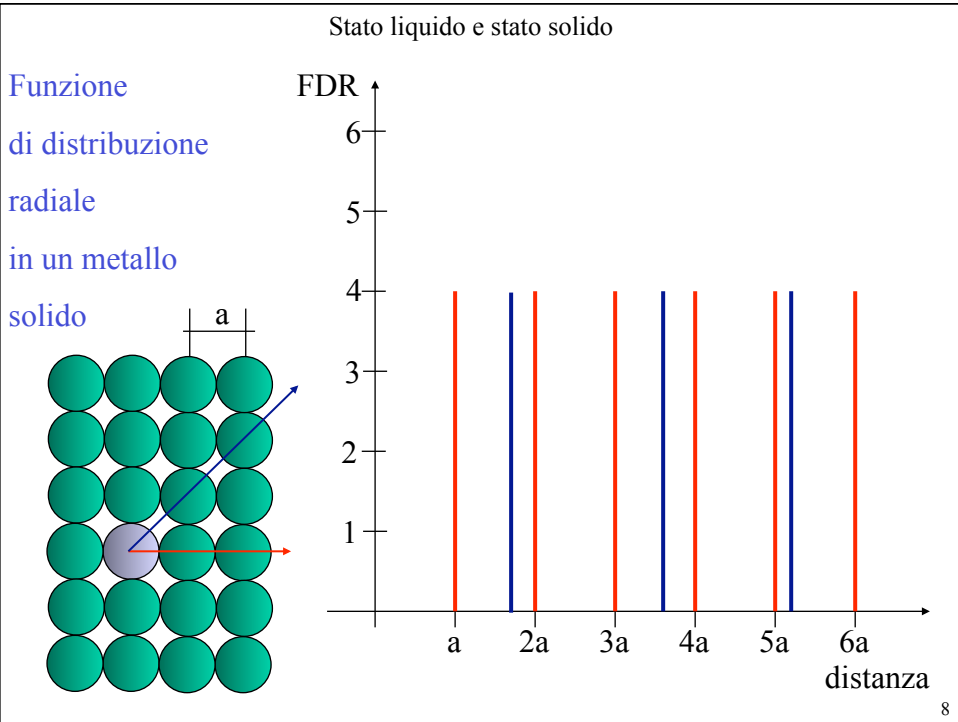
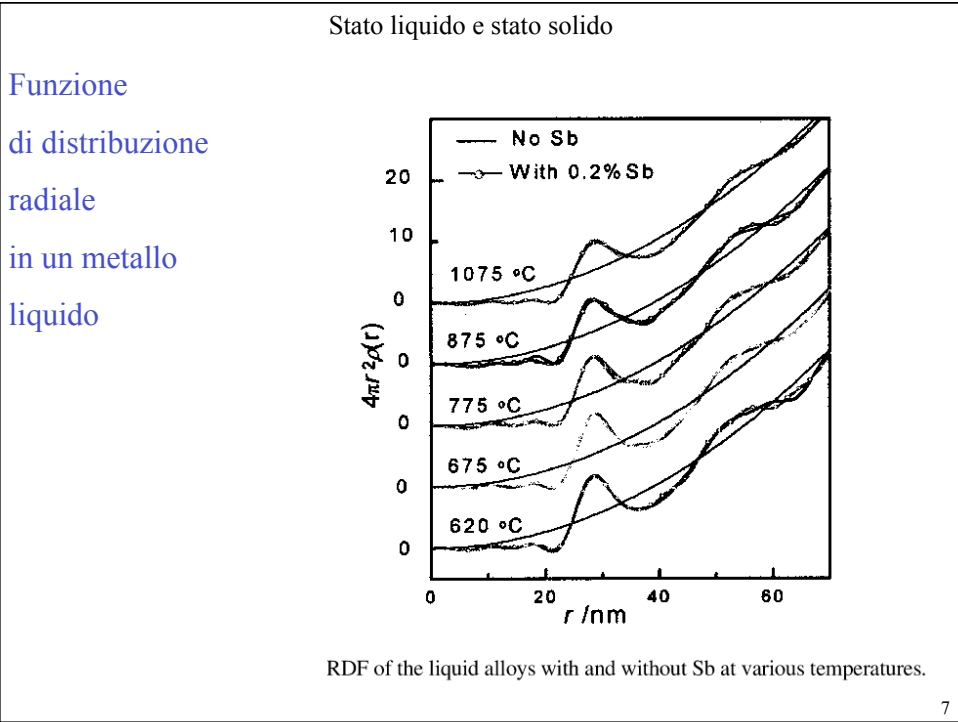


Diagramma di distribuzione delle distanze

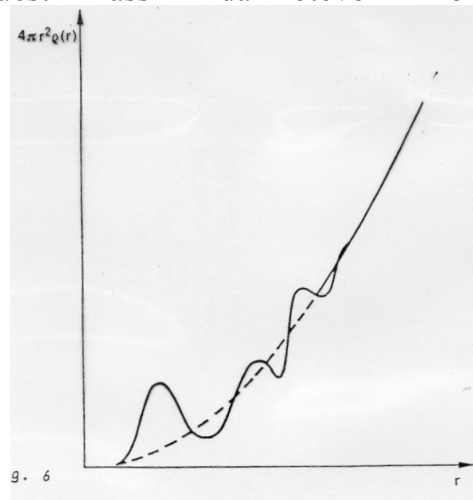
6



Stato liquido e stato solido

La presenza per piccoli valori di r di alcuni massimi e minimi ben pronunciati testimonia l'esistenza di un ordine a corto raggio, ordine che sparisce a valori elevati di r .

Il primo di questi massimi dà notevoli informazioni sulla coordinazione.



9

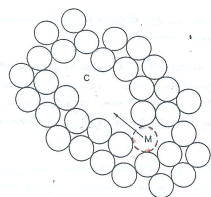
Stato liquido e stato solido

VISCOSITA'

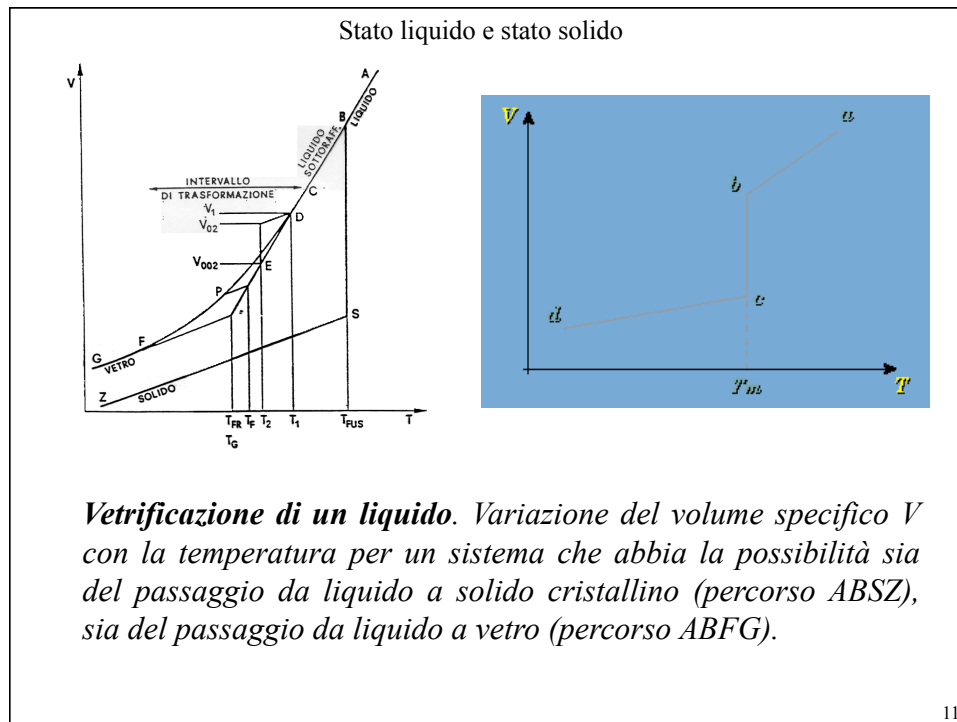
$$\text{Viscosità} = A e^{-\Delta E/RT}$$

La dipendenza esponenziale indica che la viscosità in un liquido diminuisce in maniera notevolissima con l'aumentare della T e viceversa.

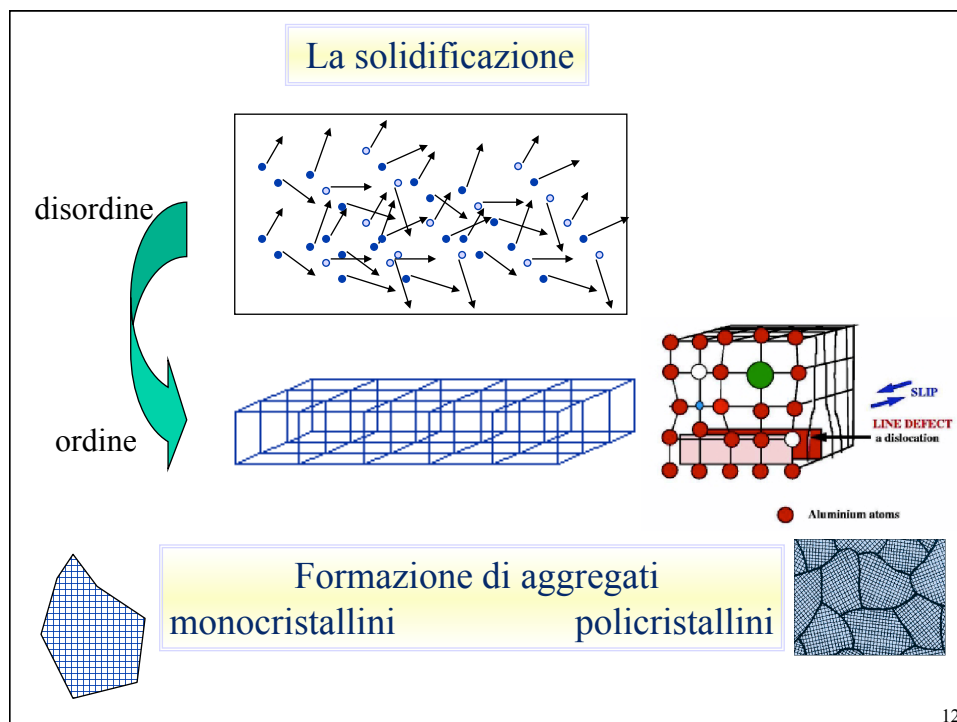
Tale proprietà risulta essere di notevole importanza del riempimento delle forme ed in particolare nella fonderia.



10



11



12

La solidificazione

Metallo allo stato liquido,
all'interno di una forma a contatto
con l'ambiente circostante

Raffreddamento e perdita di calore

conduzione
convezione
irraggiamento

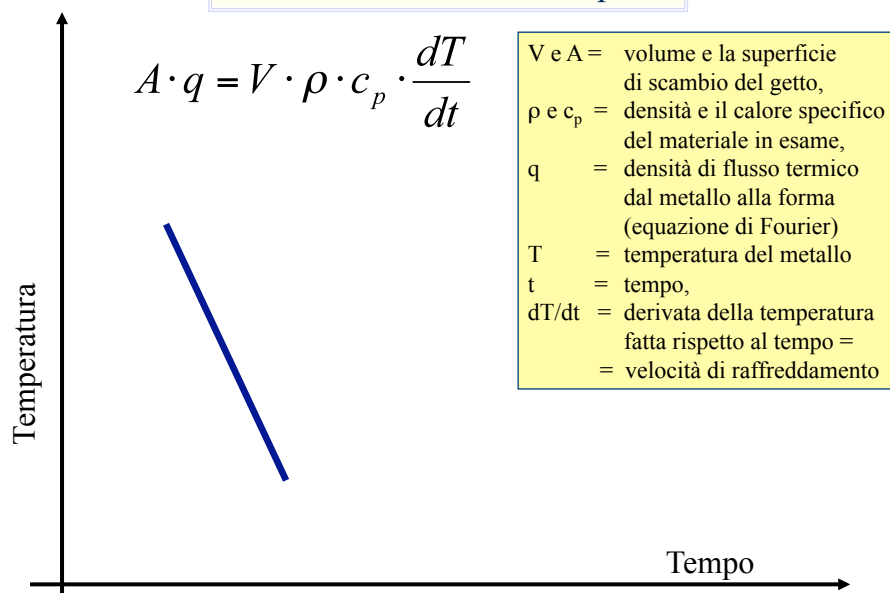
Variabili:

geometria della forma,
condizioni di isolamento,
possibilità di movimento del liquido,
presenza di sistemi di raffreddamento, ...

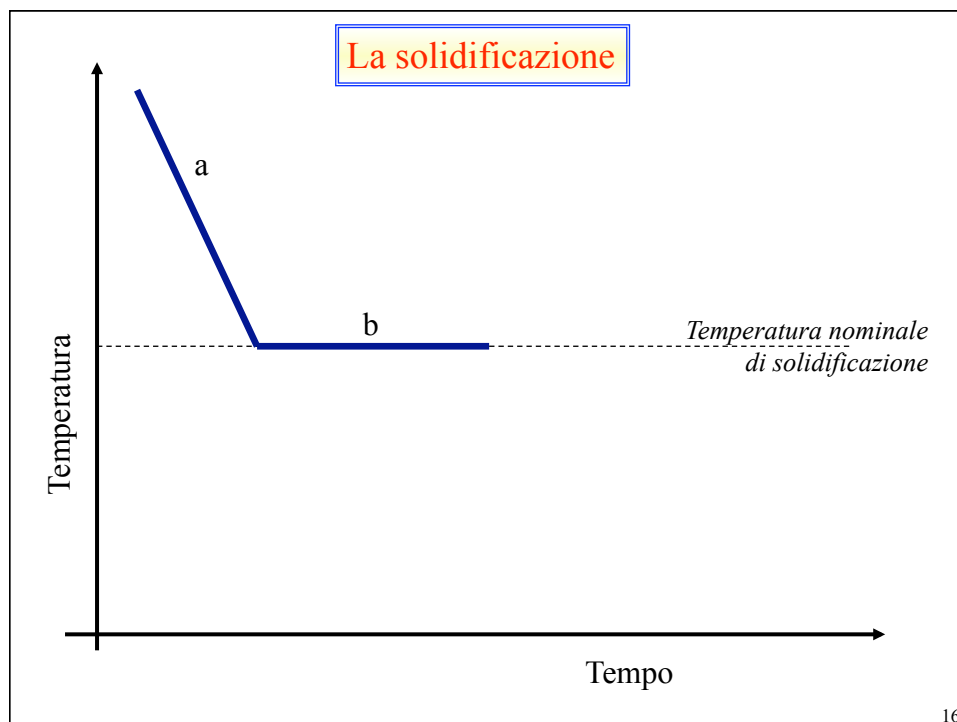
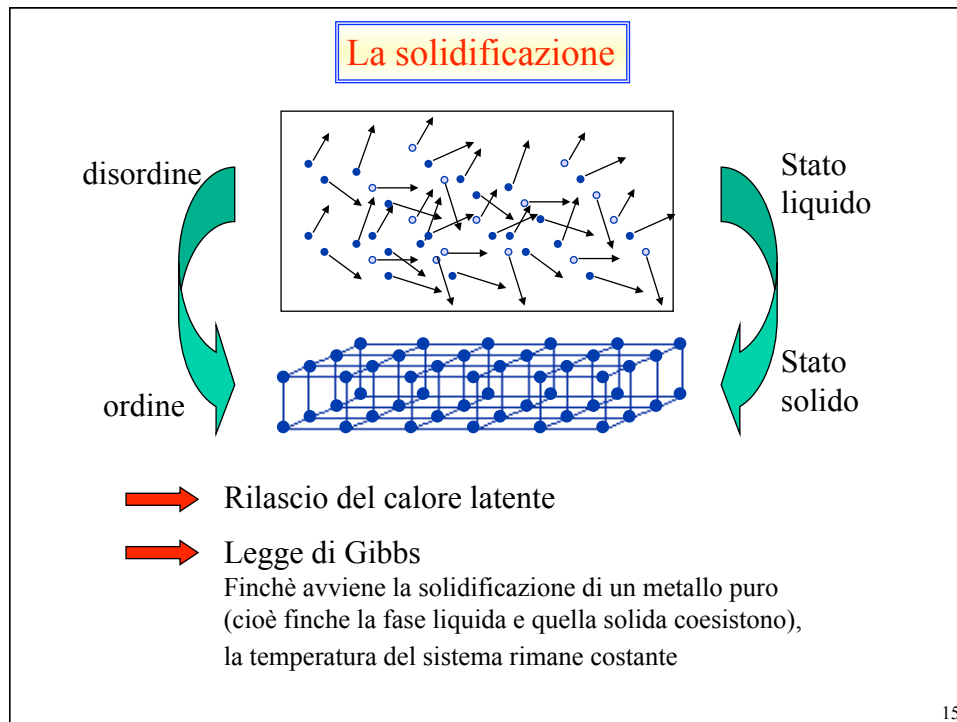
Un diagramma tempo-temperatura
descrive l'evoluzione termica del metallo

13

Il raffreddamento di un liquido



14



La solidificazione

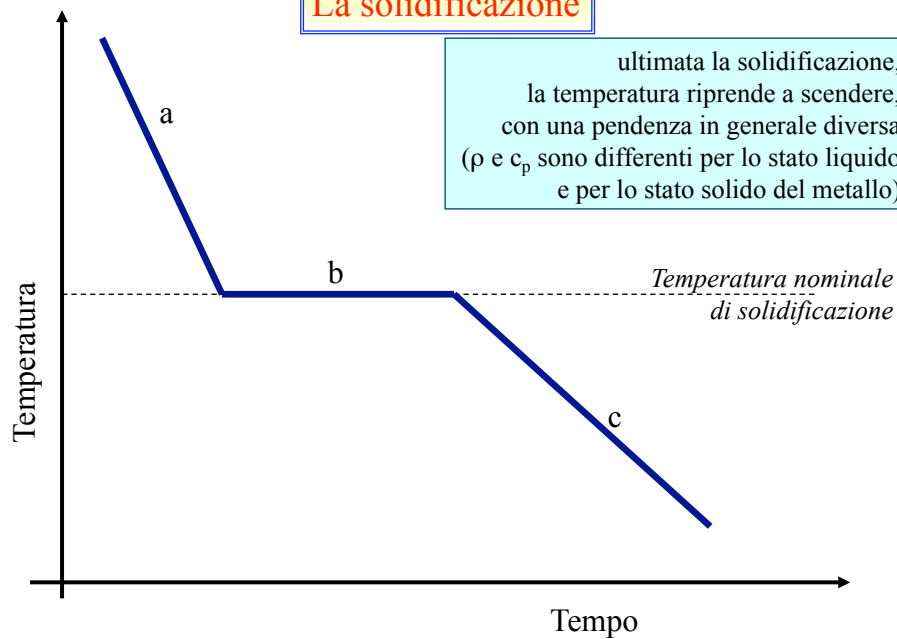
~~$$A \cdot q = V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt}$$~~

$$A \cdot q = V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} - \Delta H \cdot \frac{dV^s}{dt}$$

ΔH è il calore latente di solidificazione per unità di volume del metallo
 V^s rappresenta il volume di metallo solidificato

17

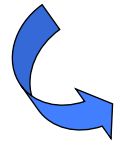
La solidificazione



18

La solidificazione

Considerazioni solo di tipo termodinamico



Meccanismi che rendono possibile la solidificazione
Aspetti cinetici ad essa collegati



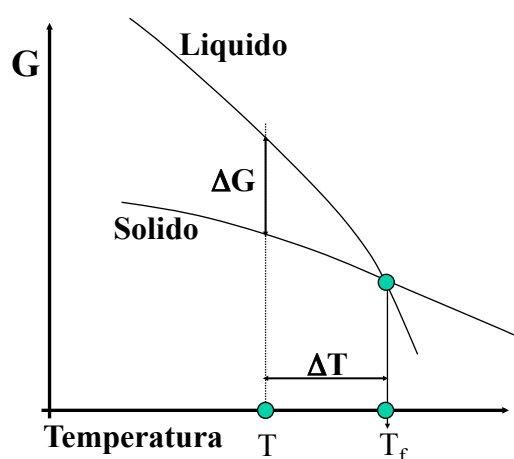
Nucleazione e di accrescimento

19

Termodinamica

E' possibile prevedere lo stato di equilibrio del sistema:
in ogni evento spontaneo l'ENERGIA LIBERA (G) DIMINUISCE

Termodinamica e Cinetica



Minimizzazione
dell'Energia libera (G)

Solidificazione
in corrispondenza
al sottoraffreddamento ΔT

Aspetti cinetici

ΔT come forza-motrice
della solidificazione

20

La solidificazione

Alla temperatura di equilibrio termodinamico
(la temperatura nominale di solidificazione)
la solidificazione avviene in tempi infiniti



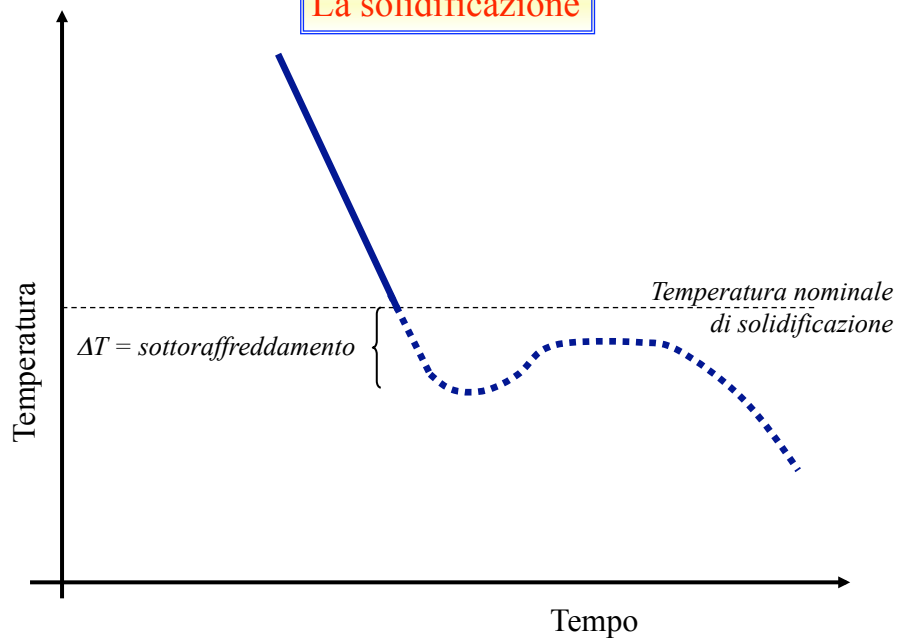
La solidificazione viene “attivata” dal sottoraffreddamento (ΔT)



Il liquido scende al di sotto
della temperatura nominale di solidificazione,
venendosi a trovare in una situazione di instabilità termodinamica
e fornendo quindi la forza motrice al processo di solidificazione

21

La solidificazione



22

La solidificazione

Curva “reale” di solidificazione: sottoraffreddamento

Rallentamento della velocità di raffreddamento
dovuto allo sviluppo del calore latente di solidificazione

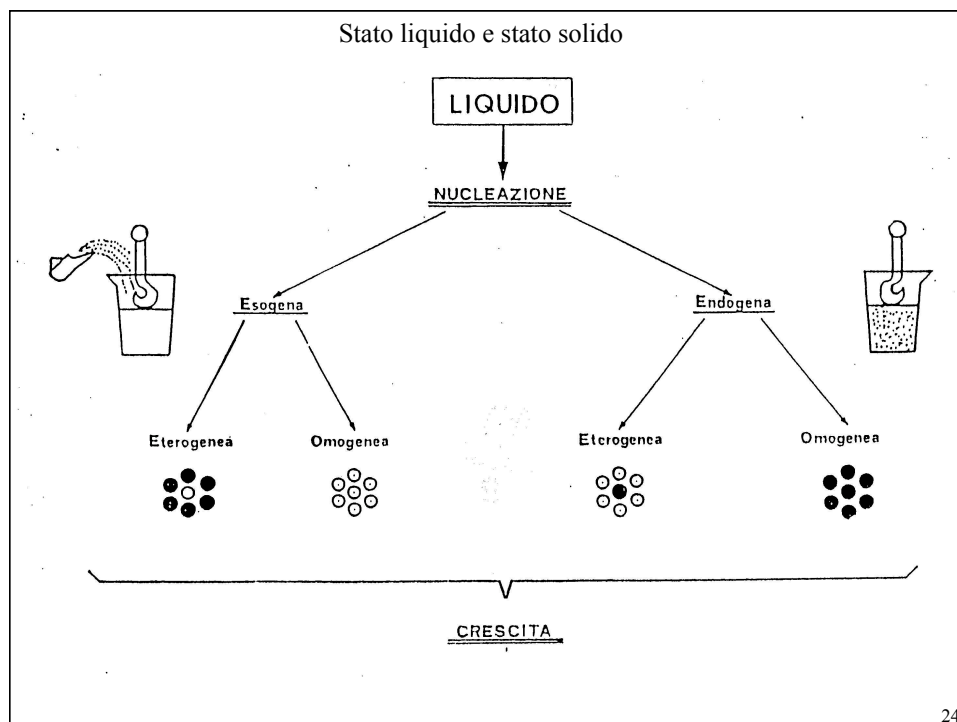
“Competizione” tra calore latente
e raffreddamento operato dalla forma

Fase “centrale” della solidificazione:
il calore sviluppato prevale su quello asportato,
innalzamento della temperatura del metallo
(fenomeno della recalescenza).

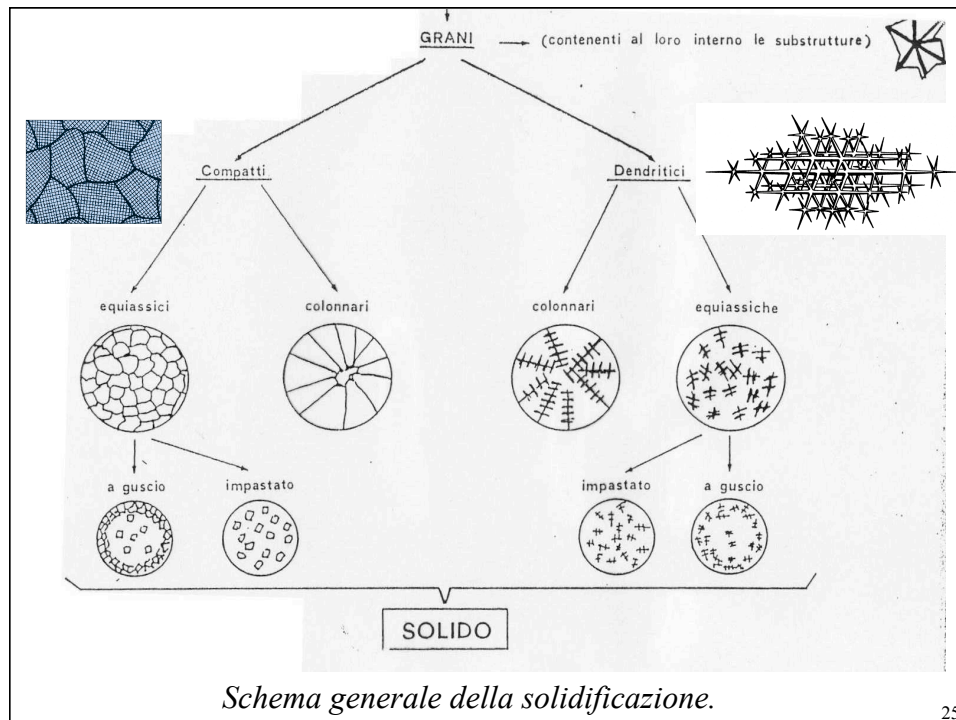
Fase terminale della solidificazione:
calore latente via via più trascurabile,
prevale l'asportazione termica del sistema,

Abbassamento della temperatura

23



24



25

Stato liquido e stato solido

Concetti fondamentali

NUCLEAZIONE

Aggregazione di un numero non molto elevato di atomi per formare piccolissime porzioni o nuclei di cristallo

ACCRESIMENTO

Progressiva associazione di altri atomi con aumento della fase cristallina e diminuzione del liquido

26

Nucleazione

Concetti fondamentali**NUCLEAZIONE OMOGENEA**

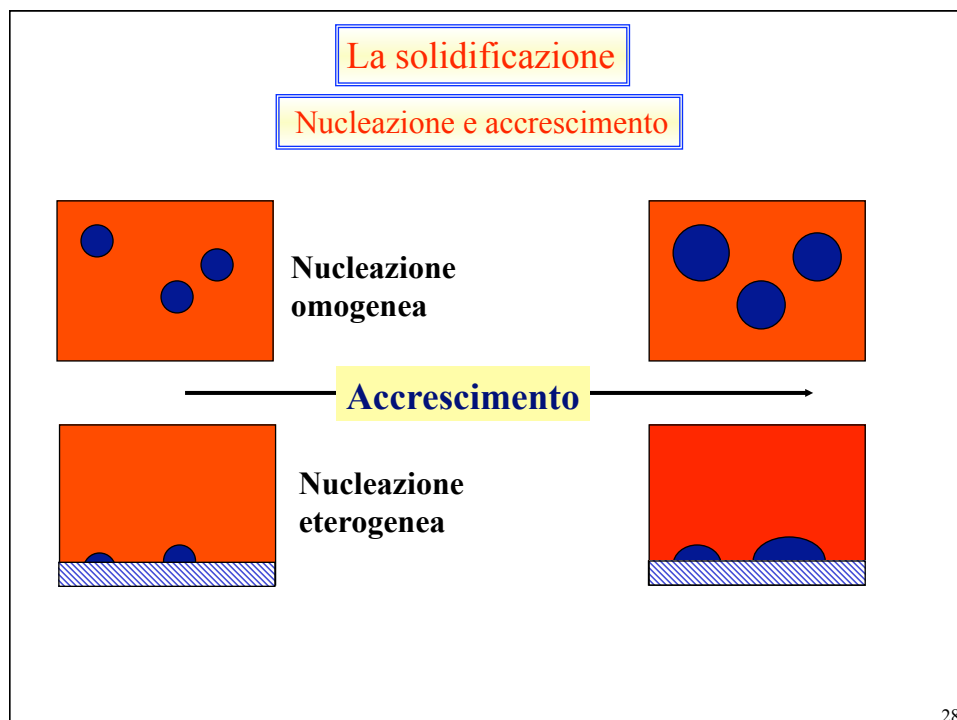
Spontanea aggregazione di atomi nella massa liquida per formare i nuclei

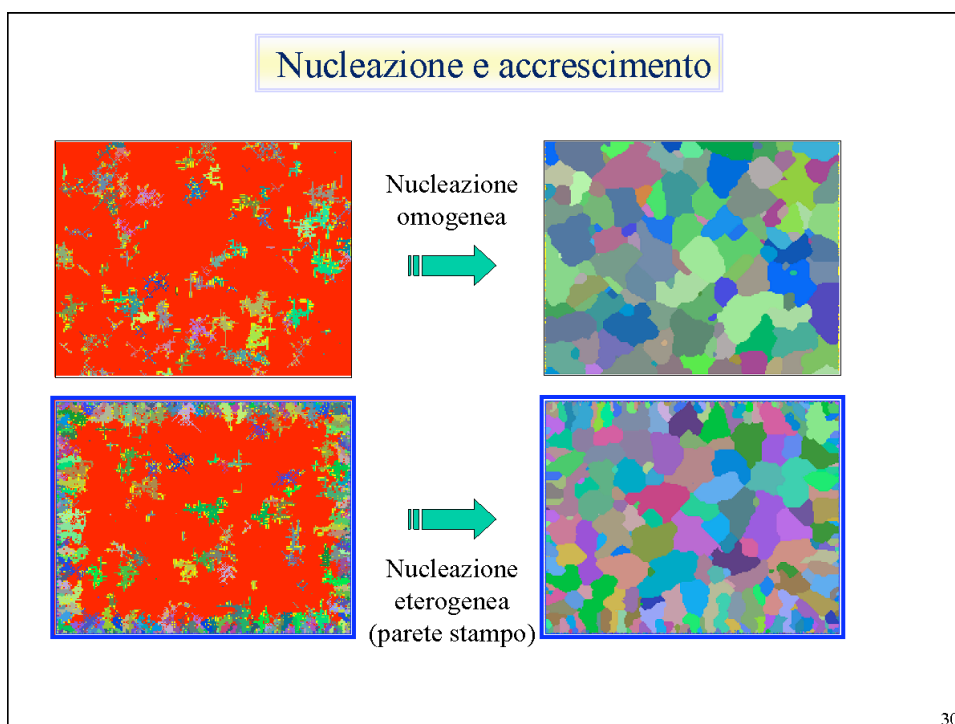
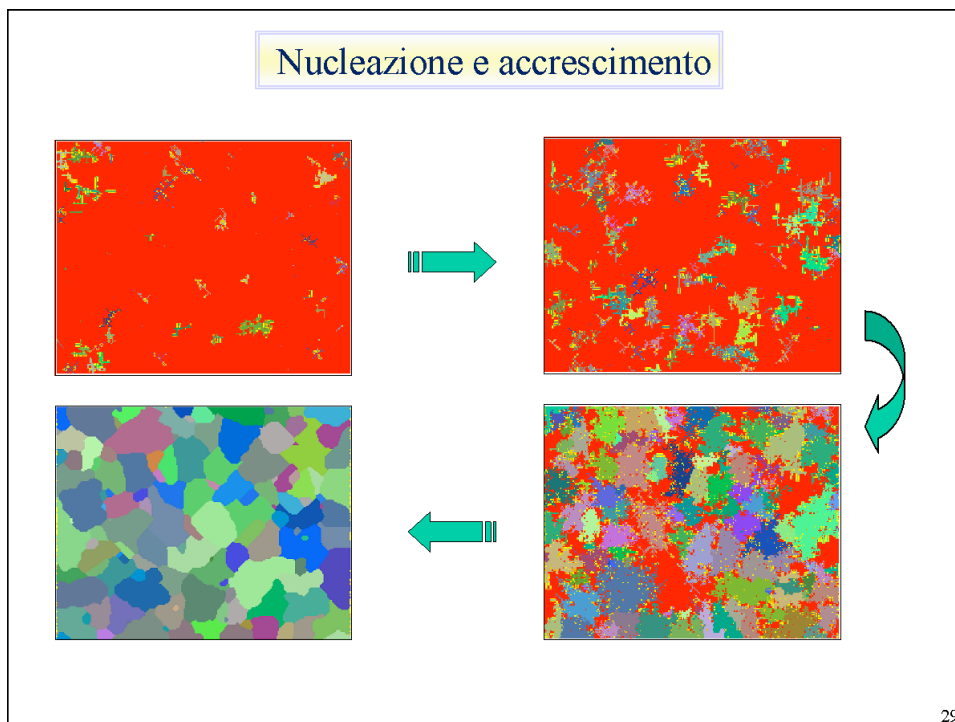
NUCLEAZIONE ETEROGENEA

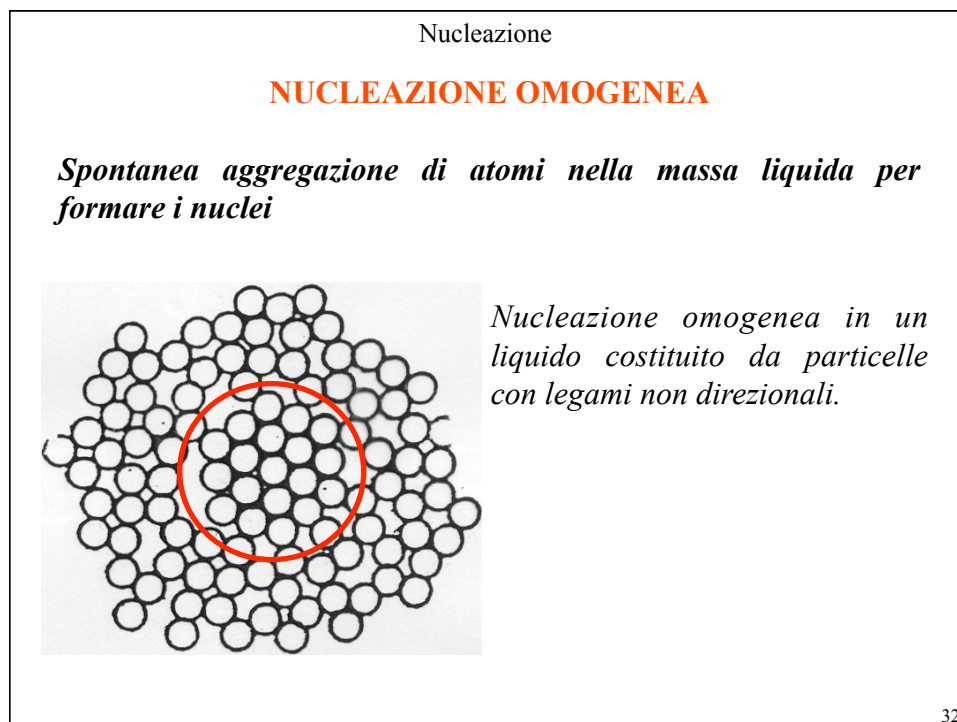
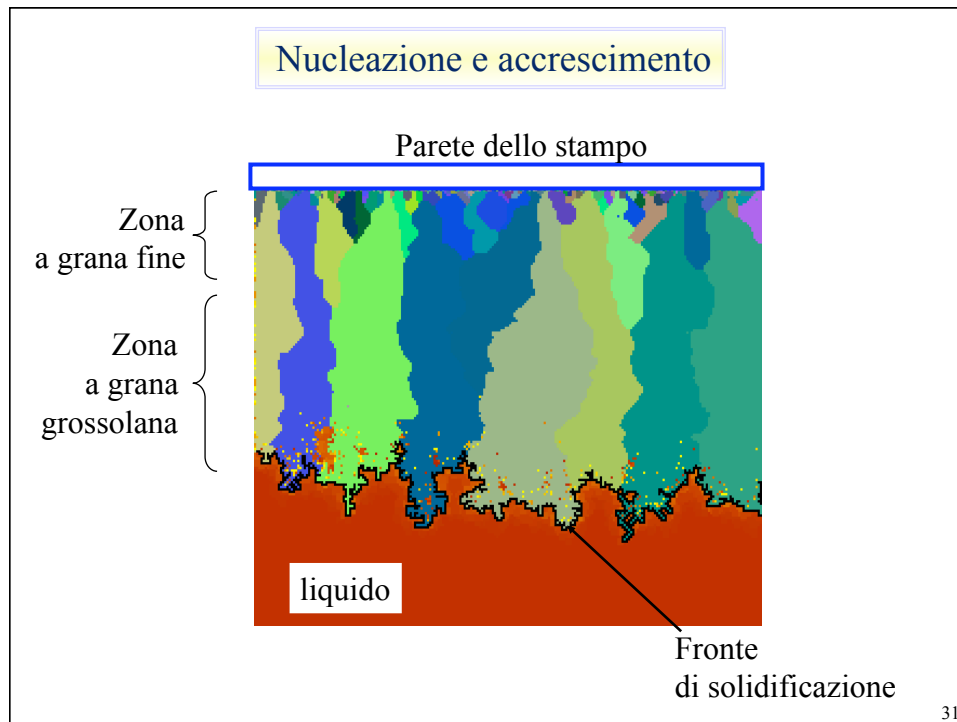
I nuclei si possono formare facilmente in corrispondenza di:

- frammenti della stessa sostanza cristallina in precedenza non completamente fusi o volutamente aggiunti;
- inclusioni di particelle estranee;
- particolari posizioni della superficie del liquido;
- pareti del contenitore.

27







Nucleazione

NUCLEAZIONE OMOGENEA

La variazione di energia libera che si ha nella formazione del nucleo è la somma di due termini:

- uno *negativo* perchè sotto la temperatura di fusione T_f il solido ha energia libera $G_s < G_l$.
Per un volume finito, tale termine vale $(- \Delta G_m/V_m)$, con ΔG_m differenza molare di energia libera tra liquido e solido e V_m volume molare;

per un nucleo di raggio r tale termine assume il valore:

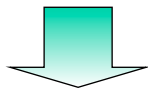
$$-4/3 \pi r^3 \Delta G_m/V_m$$

33

Nucleazione

- un termine derivante dal fatto che il nucleo è separato dal liquido e che questa superficie ha una energia libera superficiale per unità di area (σ);
per un nucleo di raggio r , tale termine assume il valore di $4 \pi r^2 \sigma$.

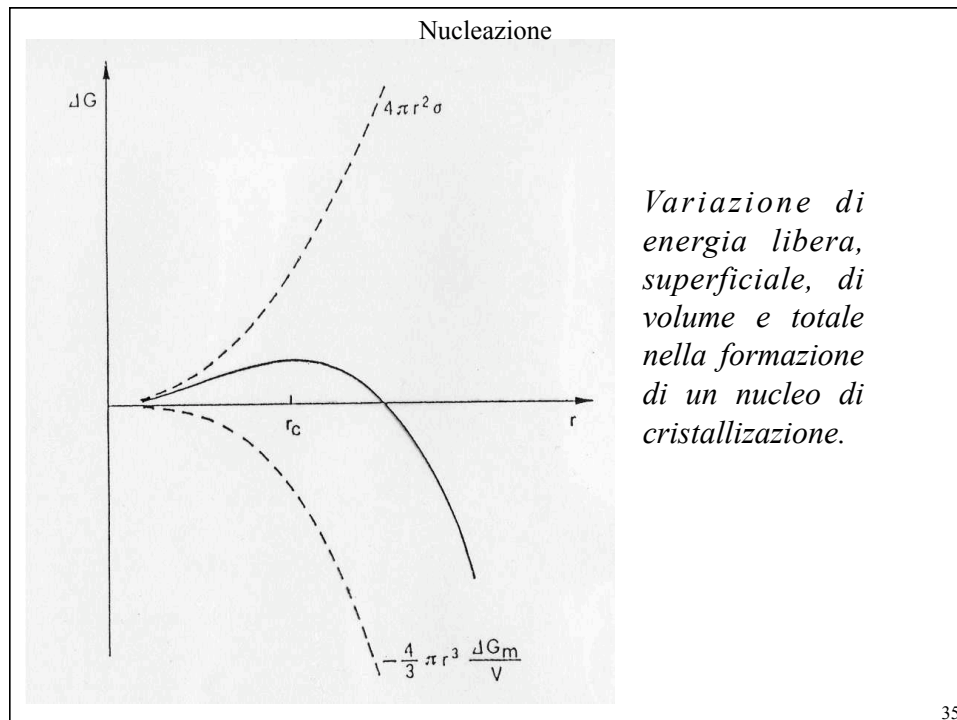
Date le ridottissime dimensioni dei nuclei il rapporto superficie/volume è molto elevato e quindi il fattore superficiale è molto rilevante.



LA VARIAZIONE DI ENERGIA TOTALE E'

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - 4/3 \pi r^3 \Delta G_m/V_m$$

34



Nucleazione

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_m / V_m$$

Per bassi valori di r, prevale il termine positivo e l'energia totale aumenta.

Solo dopo che il raggio ha raggiunto un valore critico (r_c) l'energia interfacciale diventa piccola rispetto a quella di volume e l'energia globale diventa negativa.

Gli aggregati con raggio minore di r_c ritornano allo stato liquido

Gli aggregati con raggio maggiore di r_c aumentano di dimensione, divenendo NUCLEI

36

Nucleazione

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - 4/3 \pi r^3 \Delta G_m/V_m$$

Mentre σ non è molto influenzato dalla temperatura,

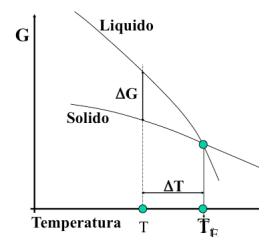
$\Delta G_m/V_m$ ne dipende in maniera significativa e diventa sempre più negativo man mano che questa decresce al di sotto di quella di equilibrio.

Si può dimostrare che $\Delta G_m/V_m = L_f / (T_E/\Delta T)$

L_f = calore latente di fusione

T_E = temperatura di equilibrio

ΔT = sottoraffreddamento



Nucleazione

Determinazione del raggio critico (r_c)

Raggio critico (r_c) ed Energia libera critica (ΔG_c) si ottengono rendendo massima la variazione dell'Energia libera, ossia annullando la derivata prima rispetto al raggio.

Si ha pertanto

$$r_c = 2\sigma V_m / \Delta G_m$$

$$r_c = (2\sigma T_E) / (L_f \Delta T)$$

$$\Delta G_c = (16 \pi \sigma^3 T_E^2) / (3L_f^2 \Delta T^2)$$

Nucleazione

VELOCITA' DI FORMAZIONE DEI NUCLEI**Dipende:**

- dalla barriera termodinamica di nucleazione
- dalla possibilità di movimento delle particelle all'interfaccia liquido-solido.

39

Nucleazione

La barriera termodinamica

$$\Delta G_c = 16\pi V^2 \sigma^3 / 3\Delta G_m^2$$

La formazione di un nucleo dipende dal fatto che un agglomerato di particelle superi o meno questa barriera energetica minima e pertanto il **processo di nucleazione è termicamente attivato** e l'energia ΔG_c prende il nome di **barriera termodinamica alla nucleazione**.

40

Nucleazione

La barriera cinetica

Il movimento è un processo termicamente attivato e si può dire che la probabilità per cui esso avvenga ad una certa T è:

$$e^{-Cn/kT}$$

dove **Cn** è la **barriera cinetica alla nucleazione**.

41

Nucleazione

La frequenza di nucleazione = numero di nuclei per unità di volume e di tempo in grado di accrescersi ossia numero di **embrioni** (aggregato di particelle di dimensioni inferiori alle critiche) che passano a **nuclei** (aggregato di particelle di dimensioni superiori alle critiche) ed è sufficiente un atomo perchè tale nucleo si formi.

Ipotizzando il numero di embrioni piccolo rispetto al numero totale di particelle, atomi, molecole per unità di volume N_v ($10^{22-23}/\text{cm}^3$) e che il mescolamento tra le varie specie presenti sia ideale si ha

$$N_i = N_v e^{-\Delta G_i / kT}$$

N_i = numero di embrioni per cm^3 di dimensioni "i"

42

Nucleazione

$$N_c = N_v e^{-\Delta G_c / kT}$$

N_c = numero di embrioni per cm^3 di dimensioni critiche

La frequenza di nucleazione sarà data da N_c per la frequenza con cui gli atomi circostanti trasformano un embrione in nucleo cioè la frequenza con cui gli atomi adiacenti all'interfaccia liquido - embrione N_s (circa 100) si aggregano all'embrione .

Questi cercano di attraversare l'interfaccia un numero di volte al secondo pari al prodotto tra la frequenza di vibrazione f (10^{13} s^{-1}) per la probabilità e del salto in una certa direzione (circa 0.17).

43

Nucleazione

La probabilità che il salto abbia successo è data dalla relazione:

$$e^{-C_n / kT}$$

Dove C_n = barriera cinetica alla nucleazione per particella

Il numero di atomi tra quelli N_s che nell'unità di tempo si aggregano a ciascun embrione è data da:

$$N_s \cdot f \cdot \varepsilon \cdot e^{-C_n / kT}$$

44

Nucleazione

La frequenza di nucleazione sarà allora:

$$F_n = N_v \cdot N_s \cdot f \cdot \epsilon \cdot \underbrace{e^{-\Delta G_c / kT}}_1 \cdot \underbrace{e^{-C_n / kT}}_2$$

N_v = numero di atomi o particelle nel volume V

N_s = Numero di atomi che si possono aggregare all'embrione

f = frequenza di vibrazione

ϵ = probabilità di salto in una direzione

1- fattore termodinamico:

probabilità di superare la barriera termodinamica;

2- fattore cinetico:

probabilità di superare la barriera cinetica.

45

Nucleazione

FREQUENZA DI NUCLEAZIONE IN PROSSIMITA' DI T_f

Vediamo come varia il termine termodinamico

Energia libera ΔG_c critica è funzione di σ e di ΔG_m , ma σ in vicinanza di T_f si ipotizza vari poco, per cui ΔG_c dipende solo da ΔG_m .

Ricordando che:

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m - T\Delta S_m$$

e in particolare

$$\Delta G_m(T) \approx \Delta H_m(T) - T\Delta S_m(T)$$

46

Nucleazione

ammettendo che ΔH_m e ΔS_m varino poco vicino a T_f :

$$\Delta G_m(T) = \Delta H_m(T_f) - T\Delta S_m(T_f)$$

ma a T_f si ha:

$$\Delta G_m(T_f) = 0 = \Delta H_m(T_f) - T_f\Delta S_m(T_f)$$

si può scrivere:

$$\Delta G_m(T) \approx \Delta S_m(T_f) [T_f - T] \approx \Delta H_m(T_f) \cdot [(T_f - T)/T_f]$$

Vale per i metalli anche per elevati sottoraffreddamenti
 $[T_f - T] \approx 0,2 T_f$

47

Nucleazione

Per gli ossidi e composti organici vale la relazione:

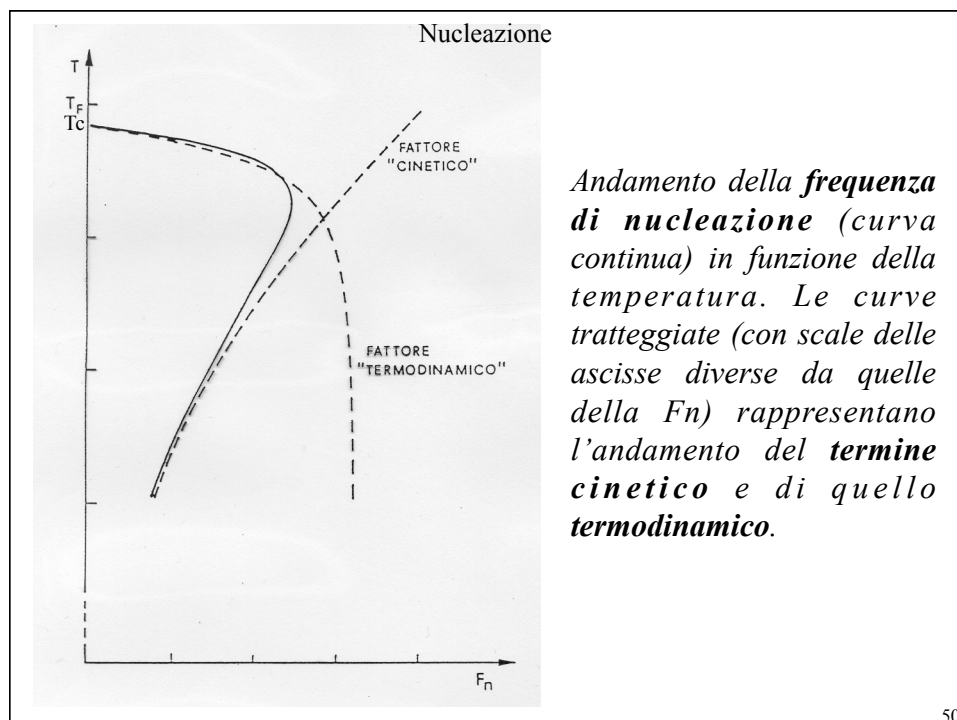
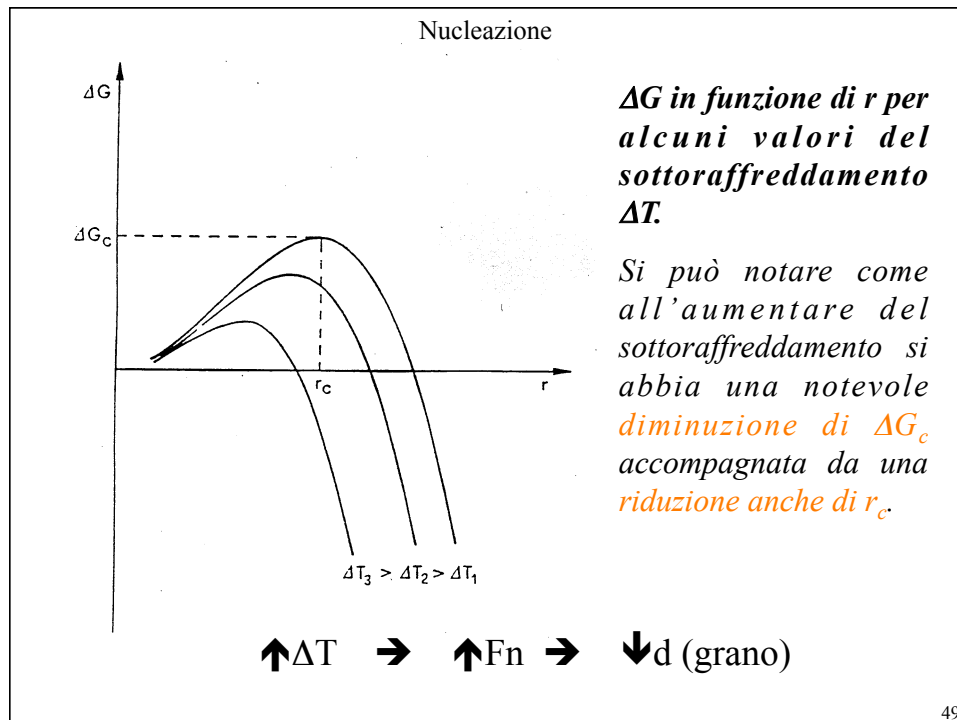
$$\begin{aligned} \Delta G_m(T_f) &\approx \Delta S_m(T_f) [T_f - T] T/T_f \\ &\approx \Delta H_m(T_f) [T_f - T] \cdot T/T_f \cdot T_f \end{aligned}$$

Per valori non troppo elevati di sottoraffreddamento si ha:

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= 16\pi V^2 \sigma^3 / [3(\Delta G_m)^2] \\ &= 16\pi V^2 \sigma^3 / 3 [\Delta S_m(T_f) [T_f - T]]^2 \\ &= 16\pi T_f^2 V^2 \sigma^3 / 3 [\Delta H_m(T_f) [T_f - T]]^2 \end{aligned}$$

dato che σ , ΔH_m , ΔS_m variano poco, si ha che ΔG_c diminuisce molto e quindi il termine termodinamico aumenta molto con l'aumentare del sottoraffreddamento $[T_f - T]$ **e la frequenza di nucleazione aumenta**.

48



Nucleazione

Questo aumento però non persegue all'infinito poiché con il diminuire della temperatura diminuisce il movimento delle particelle ed ha il sopravvento il termine cinetico che diventa così piccolo da diventare il fattore controllante del processo.



Influenza del sottoraffreddamento sulla velocità di nucleazione.

51

Nucleazione

Metallo	Sottoraffreddamento massimo (°C)	Energia superficiale σ (erg/cm ²)
Alluminio	195	121
Antimonio	135	101
Argento	227	126
Bismuto	90	54
Cobalto	330	234
Ferro	295	204
Gallio	76	56
Germanio	227	181
Manganese	308	206
Mercurio	77	28
Nickel	319	255
Oro	230	132
Palladio	332	209
Piombo	80	33
Platino	370	240
Rame	236	177
Stagno	118	59

Massimo sottoraffreddamento per alcuni metalli liquidi.

52

Nucleazione

NUCLEAZIONE ETEROGENEA

La nucleazione omogenea è un caso quasi impossibile. Nel liquido sono facilmente presenti particelle estranee o superfici di contenimento.

Tale presenza avrà come conseguenza una variazione di energia superficiale tra liquido e solido, ed in particolare un abbassamento di tale energia.

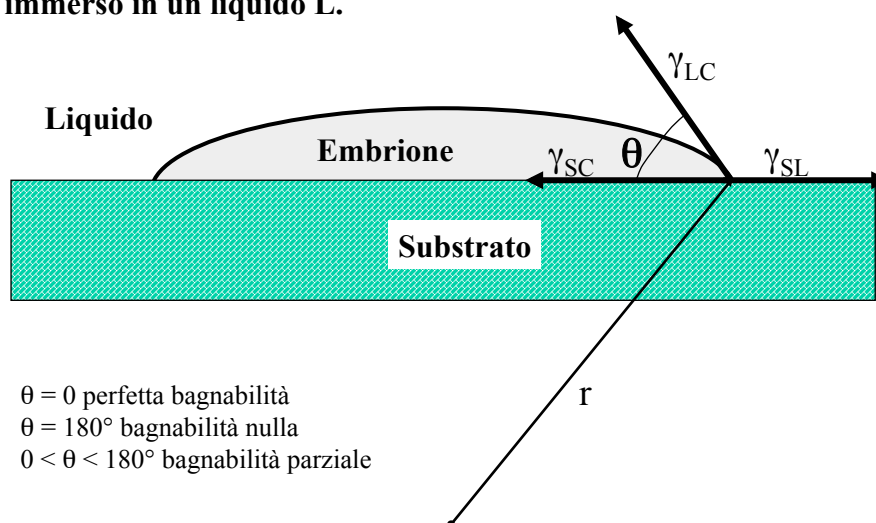
Importante risulta a tale scopo la forma geometrica dell'embrione.

Calcoliamo mediante semplificazione l'influenza di una superficie estranea S sull'energia di superficie dell'embrione.

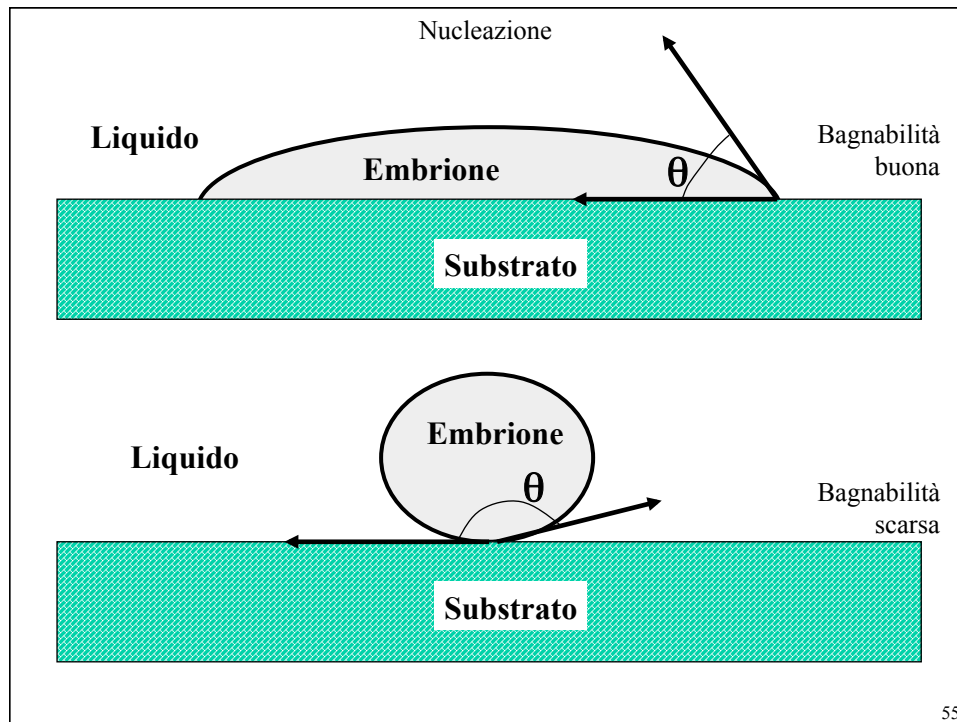
53

Nucleazione

Supponiamo che l'embrione abbia forma di segmento sferico e sia a contatto con una superficie estranea S e l'insieme sia immerso in un liquido L.



54



Nucleazione

Si ha all'equilibrio:

$$\gamma_{LS} = \gamma_{CS} + \gamma_{CL} \cos \theta$$

γ_{LS} = energia sup. interfaccia liquido-solido per cm²
 γ_{CS} = energia sup. interfaccia solido-cristallo per cm²
 γ_{CL} = energia sup. interfaccia cristallo-liquido per cm²
 θ = angolo di contatto

La variazione di energia libera dovuta alle nuove superfici è data da:

$$\Delta G_{S_{eter.}} = \gamma_{CL} A_{CL} + \pi r^2 (\gamma_{CS} - \gamma_{LS})$$

$$\Delta G_{S_{eter.}} = \gamma_{CL} A_{CL} - \pi r^2 \gamma_{CL} \cos \theta$$

56

Nucleazione

Ripetendo lo stesso procedimento usato per la nucleazione omogenea e considerando il volume del segmento sferico che individua l'embrione e le energie superficiali sopra indicate, si ottiene

$$\Delta G_{C_{eter}} = \Delta G_{C_{omog}} \cdot f(\theta)$$

dove

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2/4$$

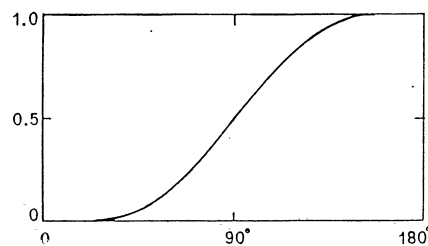
La funzione $f(\theta)$ varia tra 0 e 1. Per un angolo di contatto prossimo a zero la energia libera critica $\Delta G_{C_{eter}}$ si avvicina a 0.



57

Nucleazione

La nucleazione è enormemente favorita dalla presenza di superfici estranee.



Andamento di $f(\theta)$ in funzione dell'angolo di bagnabilità.

$$r_c^* = (2\sigma V / \Delta G_m) \cdot \sin \theta = r_c \sin \theta$$

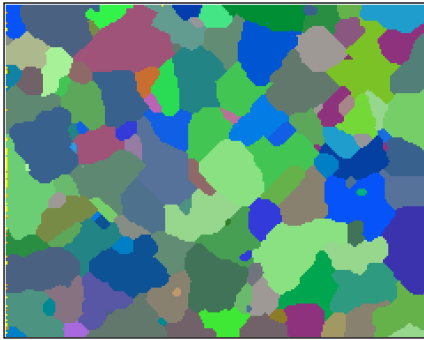
$$0 < \sin \theta < 1$$

$$r_c^* \ll r_c$$

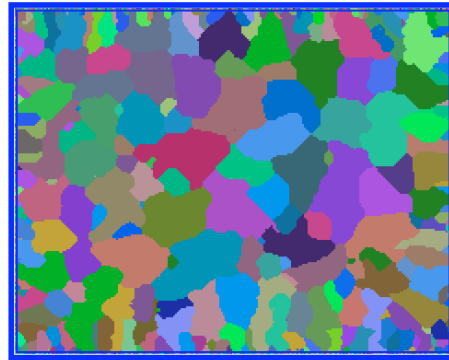
↑inoculazione → ↑Fn → ↓d (grano)

58

Nucleazione



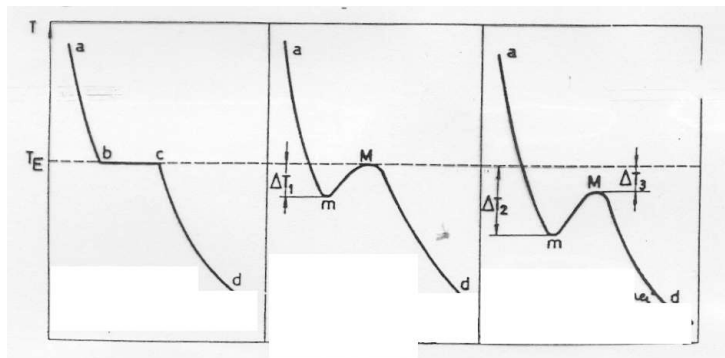
Nucleazione
omogenea



Nucleazione
eterogenea
(parete stampo)

59

Nucleazione



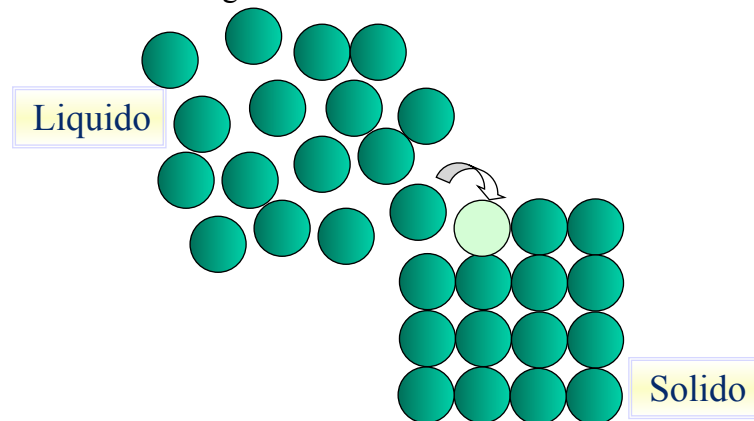
Curve **temperatura- tempo** al raffreddamento di metalli più o meno puri. Da sx: A) moltissimi nuclei eterogenei; B) Sviluppo della solidificazione; Nuclei eterogenei poco efficaci; C) Nuclei omogenei e sottoraffreddamento elevato.

60

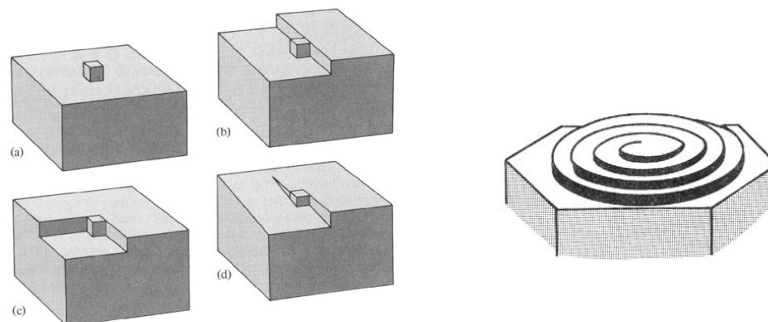
ACCRESIMENTO

I cristalli presentano dei difetti di costruzione che rendono possibile una crescita continua a spirale.

La velocità di crescita dipende dalla facilità con cui una particella possa liberarsi dal liquido, attraversare l'interfaccia e quindi formare nuovi legami caratteristici del solido.



61



Se si assume il modello del cristallo perfetto e che la crescita avvenga piano dopo piano, la condensazione deve avvenire sopra un piano perfetto sottostante (a). A causa della debolezza delle interazioni in (a) un tale processo avviene troppo lentamente per accordarsi con le velocità di crescita sperimentali. Risulta più facile un processo di condensazione come in (b) o meglio ancora in (c). Se il cristallo contiene una dislocazione a vite (screw) come in (d), l'aggiunta di unità (come mostrato) consente alla struttura planare locale di crescere a spirale indefinitamente attorno alla dislocazione. I cristalli possono crescere più rapidamente in questo modo perchè la nucleazione di nuovi piani non richiede mai il meccanismo (a).

62

Accrescimento

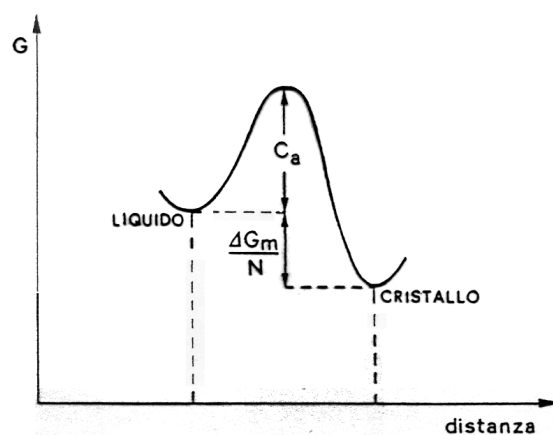
Il **processo** di trasporto è come quello relativo alla nucleazione ossia **termicamente attivato**.

Se definiamo C_a l'energia libera di attivazione per particella nel passaggio liquido-solido o *barriera cinetica all'accrescimento*, nel passaggio inverso l'energia sarà maggiore.

La quantità necessaria per il passaggio sol.-liq. dovrà essere aumentata dell'energia libera tra liq. e sol. che per mole è stata indicata con ΔG_m e per particella $\Delta G_m/N$ (n. di Avogadro).

63

Accrescimento



Variazione dell'energia libera di una particella all'interfaccia liquido-solido cristallino.

64

Accrescimento

Definendo:

$$\text{frequenza dei passaggi liq-sol.} = \epsilon * f \exp(-C_a/kT)$$

$$\text{frequenza dei passaggi sol.-liq.} = \epsilon * f \exp(-(C_a + \Delta G_m/N) / kT)$$

con f = frequenza del moto di una particella

ϵ = probabilità di salto in una direzione (= 0,17)

La velocità di accrescimento V_a (in cm/s) con cui i piani del cristallo si spostano // a se stessi per effetto dell'agglomerazione di particelle di diametro d sarà proporzionale a d ed alla differenza delle frequenze succitate, attraverso una costante K che tenga conto delle posizioni favorevoli che presenta un cristallo.

65

Accrescimento

La relazione sarà data da:

$$V_a = K * d * \epsilon * f * \exp(-C_a/kT) * [1 - \exp(-\Delta G_m/N) / kT]$$



termine
cinetico



termine
termodinamico

Al punto di fusione il termine termodinamico è nullo, dato che alla T_f , $G_l = G_s$ per cui V_a è nulla.

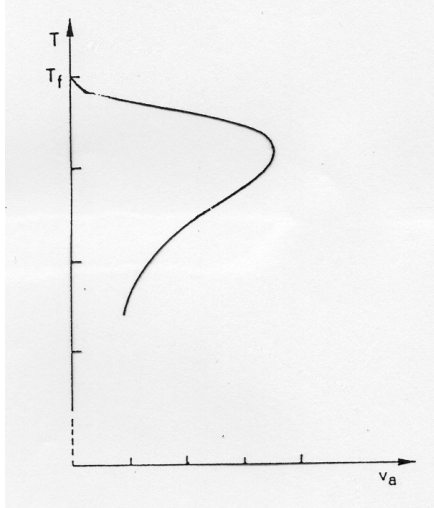
Con l'aumentare del sottoraffreddamento aumenta ΔG_m e quindi anche il termine tra parentesi: V_a aumenta.

$$\uparrow \Delta T \rightarrow \uparrow \Delta G_m \rightarrow \uparrow V_a$$

66

Accrescimento

La velocità di accrescimento raggiunge un massimo e poi diminuisce quando il termine cinetico assume il controllo del processo.



Velocità di accrescimento in funzione della temperatura, come si vede il suo andamento è del tutto analogo a quello della F_n .

67

Accrescimento

Se indichiamo con X la frazione di materiale cristallizzato, si ha :

$$X = V_\beta / V$$

dove V_β = volume che ha subito la cristallizzazione
 V = volume totale

A seguito di semplificazioni quali nuclei sferici, velocità isotropa, ecc... si ottiene una relazione del tipo:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} V_a^3 F_n T^4\right)$$

68

Accrescimento

STATO VETROSO

A seguito di quanto detto cerchiamo di definire le condizioni per la formazione di uno stato vetroso.

Definizione: *Un liquido si trasforma in vetro se raffreddato in modo tale da non formare nuclei.*

In realtà è sufficiente che :

- la F_n (frequenza di nucleazione) non deve raggiungere il valore di un nucleo per cm^3 e per secondo,
- se esiste una temperatura T' a cui si raggiunge il valore di nucleazione sopra citato, la velocità di accrescimento deve essere inferiore a $10 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$ per tutte le $T < T'$.

Alcuni metalli e leghe possono dare origine a **METAL GLASSES**, ad esempio: Fe-Ni-B con Cr, P, Co, ecc.

69

Accrescimento

TIPI DI ACCRESCIMENTO

Durante la solidificazione due tipi di calore vengono rimossi:

- Calore specifico del liquido
- Calore latente di fusione

Il primo può essere rimosso per irraggiamento (nell'atmosfera) e/o per conduzione del contenitore

Il secondo deve essere rimosso dalla superficie solido-liquido prima che la solidificazione sia completata.

La maniera con cui questo calore viene rimosso determina il meccanismo di accrescimento e la struttura finale.

70

Accrescimento

1. Accrescimento planare

Avviene per movimento di una interfaccia piana liquido-solido nel liquido.

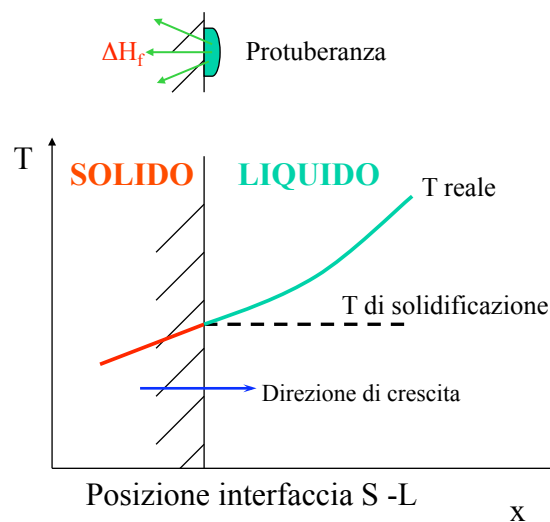
La temperatura del metallo liquido è maggiore della temperatura di solidificazione e la temperatura del solido è inferiore a tale temperatura.

Il calore latente viene rimosso dall'interfaccia del solido affinché la solidificazione continui.

Ogni nucleo che si formi all'interfaccia e tenti di crescere essendo circondata da un liquido a temperatura più elevata della T_f , deve attendere che il liquido all'interfaccia si porti alla T_f .

71

Accrescimento



72

Accrescimento

2. Accrescimento dendritico

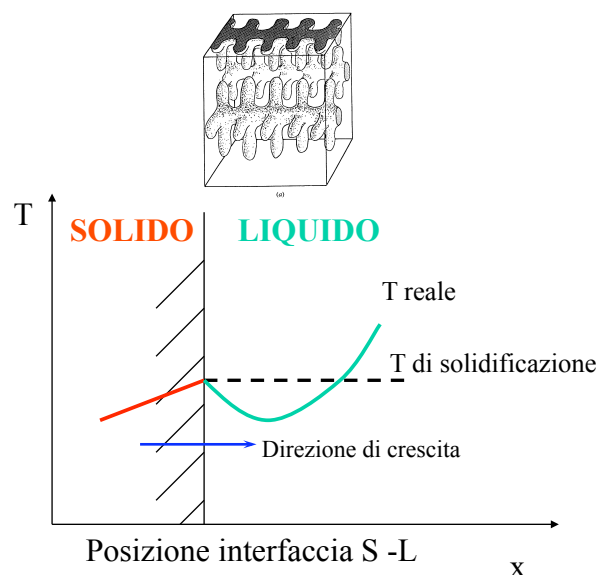
Avviene quando la nucleazione è debole ed il liquido si sottoraffredda al di sotto di T_f prima che il solido si formi.

- Si forma la piccola protuberanza solida detta dendrite
- Il calore latente di fusione viene scambiato con il liquido che innalza la sua temperatura
- Sullo stelo primario della dendrite si formano i bracci secondari e terziari.
- L'accrescimento dendritico avanza fino a che il liquido non raggiunge la temperatura T_f . Il solido quindi si accresce con struttura planare.

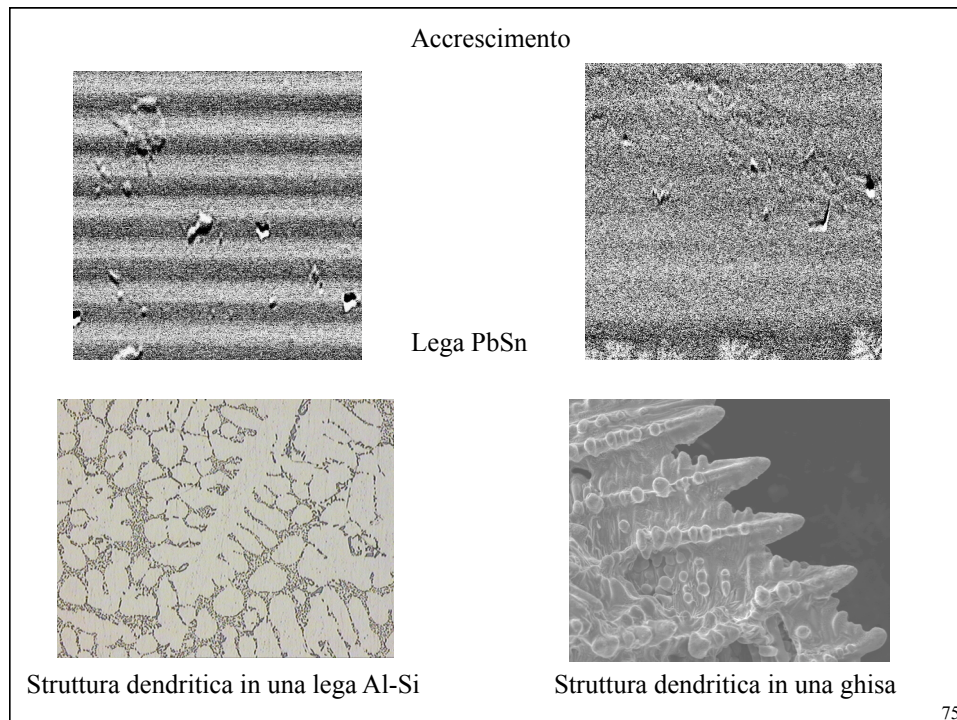
L'accrescimento planare è diverso da quello dendritico in quanto è differente la modalità di smaltimento del calore latente.

73

Accrescimento



74



Tempo di solidificazione

La **Velocità alla quale avviene l'accrescimento del solido in una forma** dipende da:

- velocità di raffreddamento
- velocità di estrazione del calore

Il tempo di solidificazione (su “macroscala”) si ricava mediante la relazione di CHVORINOV

$$t_s = B \left(\frac{V}{A} \right)^2$$

t_s = tempo richiesto per la solidificazione del getto

V = volume del getto

A = superficie del getto a contatto con la forma

B = costante di forma che dipende dal tipo e della temperatura iniziale del liquido e della forma.

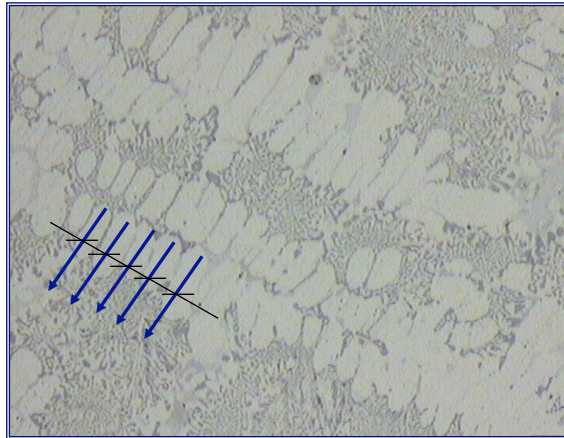
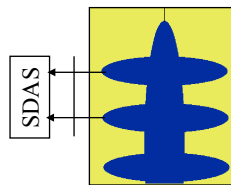
76

Tempo di solidificazione

Il tempo di solidificazione interessa anche le dimensioni delle dendriti la cui caratteristica dimensionale è la distanza dei bracci secondari (Secondary dendrite arm spacing) SDAS.

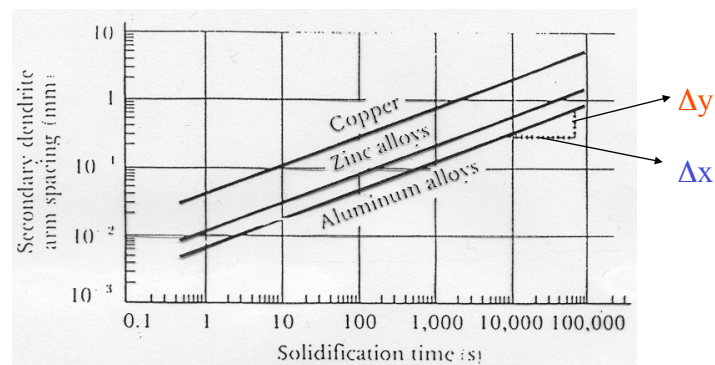
$$SDAS = kt_s^n$$

n e **k** dipendono dalla composizione del metallo.



77

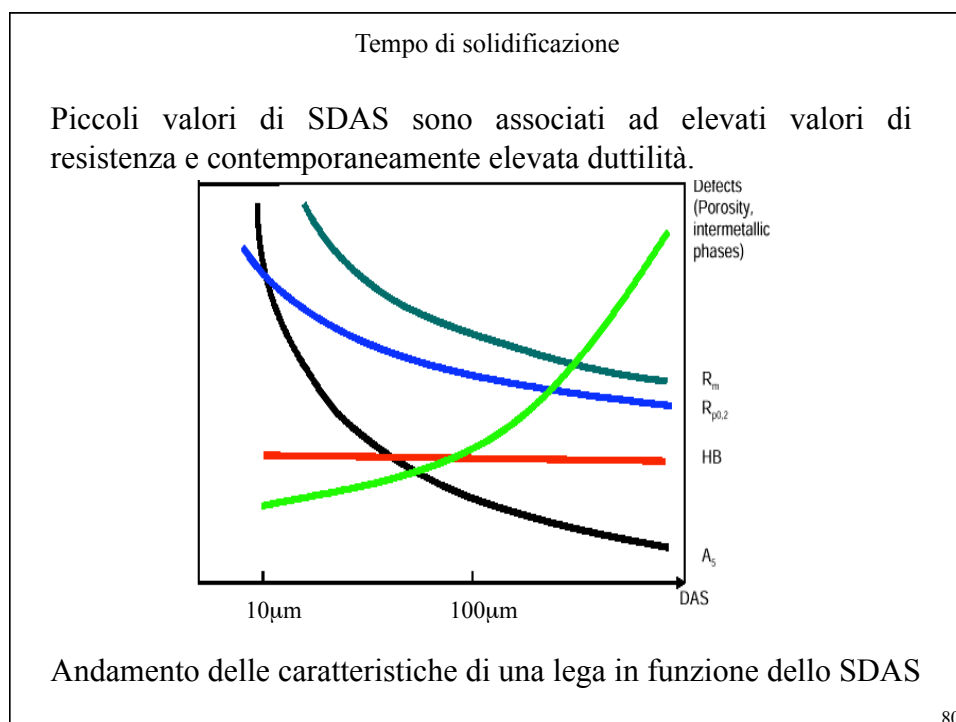
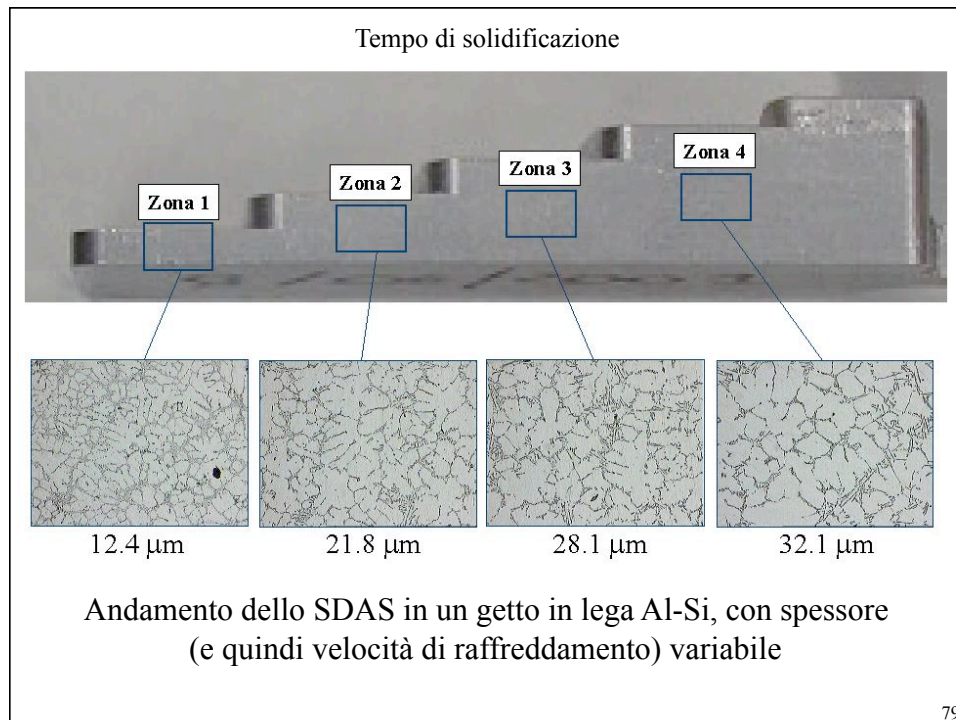
Tempo di solidificazione



$$SDAS = kt_s^n \quad \Rightarrow \quad \log SDAS = \log k + n \log t_s$$

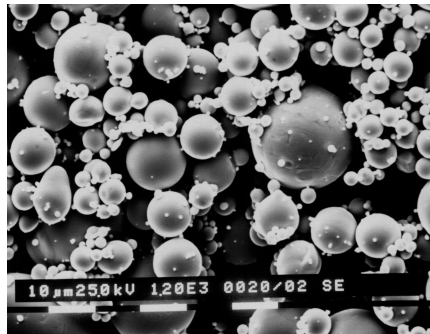
n = pendenza delle rette ($= \Delta y / \Delta x$)

78



Tempo di solidificazione

La solidificazione rapida è utilizzata per produrre fini SDAS, ed un metodo comunemente utilizzato è l'**atomizzazione** per la produzione di polveri da utilizzare nel processo di sinterizzazione. La velocità di raffreddamento è molto elevata 10^4 °C/s, ma non sufficiente per formare metallo vetroso.



Polveri di Ag prodotte per atomizzazione in gas inerte

81

STRUTTURA DEI GETTI E DEI LINGOTTI

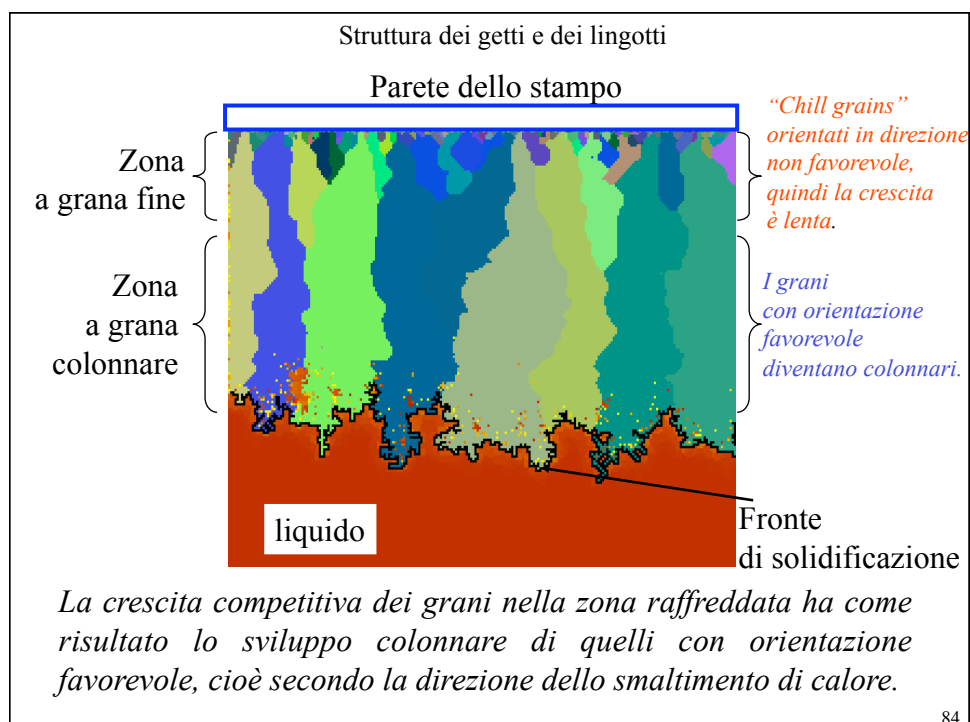
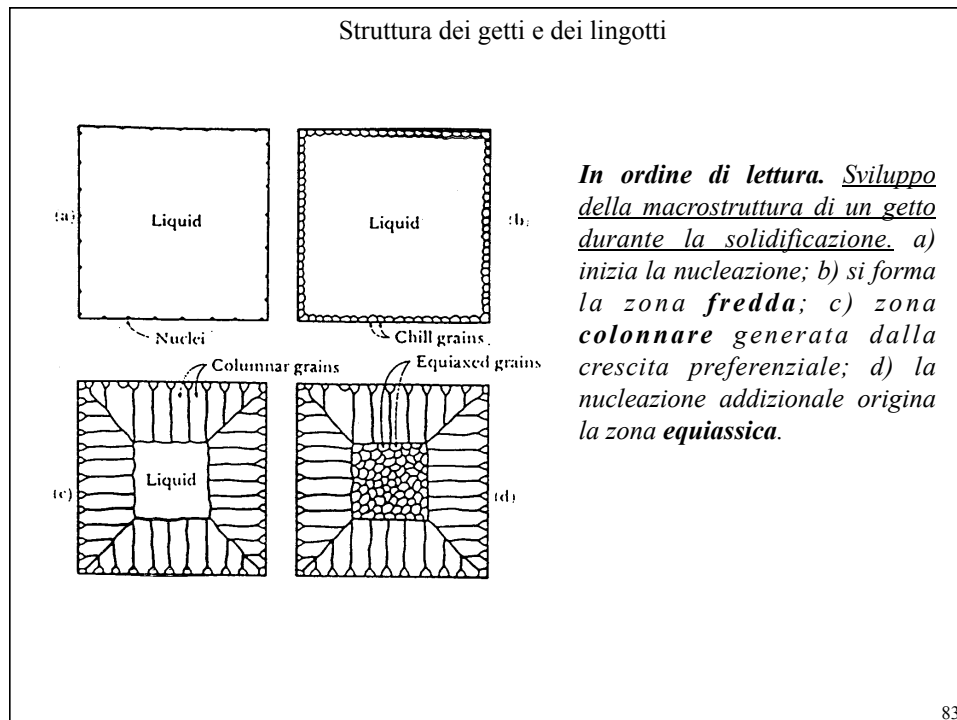
I metalli vengono colati entro forme ove solidificano che possono essere o **getti finiti**, o **lingotti** (forme semplici che richiedono successivamente lavorazioni a caldo o a freddo per la produzione del pezzo finito).

In entrambi i casi si possono distinguere tre zone:

- 1) **ZONA FREDDA**
- 2) **ZONA COLONNARE**
- 3) **ZONA EQUIASSIALE**

1) Stretta banda di grani orientati casualmente alla superficie dei getti. Il metallo alla superficie è il primo a solidificare. Alto ΔT e nuclei eterogenei. Si formano molti grani all'interfaccia.

82



Struttura dei getti e dei lingotti

2) Zona con grani allungati orientati in una particolare direzione cristallografica (nei metalli **FCC** i piani preferenziali sono gli (111)) e dato che il calore viene rimosso dal getto attraverso il materiale del getto stesso, i grani nella zona fredda incominciano a crescere in direzione opposta alla direzione del flusso di calore ossia dalla zona più fredda alla più calda.

Questo indica che i grani crescono perpendicolarmente alla parete e danno proprietà anisotropiche alla zona colonnare. Tale zona è più favorita dall'accrescimento che dalla nucleazione (ΔT minore).

I grani possono essere composti da dendriti se il liquido è sottoraffreddato o a morfologia planare se il liquido non lo è.

85

Struttura dei getti e dei lingotti

3) In molti casi il metallo puro continua a crescere in maniera colonnare fino a che tutto il liquido non si esaurisce.

Nelle leghe ed in particolari circostanze nei metalli puri, si forma al centro del getto o del lingotto una zona equiassiale.

La zona equiassiale contiene nuovi grani, orientati casualmente dovuti a :

- **bassa temperatura;**
- **elementi in lega;**
- **agenti inoculanti.**

Questa zona del getto ha proprietà isotrope.

86

Struttura dei getti e dei lingotti

Con riferimento alla struttura di un lingotto avremo quindi:

1a zona si forma per nucleazione eterogenea e smaltimento di calore attraverso la lingottiera.

2a zona nasce dalla competizione tra la crescita di alcuni cristalli della prima zona e favorevolmente orientati nella direzione del flusso termico.

3a zona gli agenti nucleanti sono tanti e la temperatura risulta pressoché costante in tutti i punti del liquido quindi i cristalli sono equiassici e di dimensioni grossolane .

87

Struttura dei getti e dei lingotti

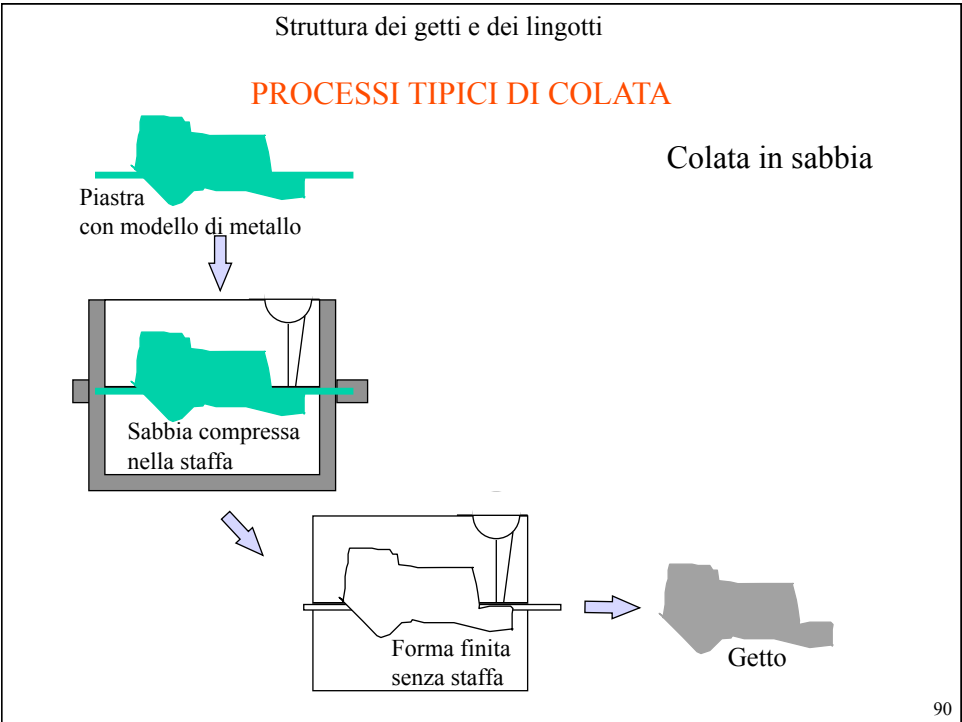
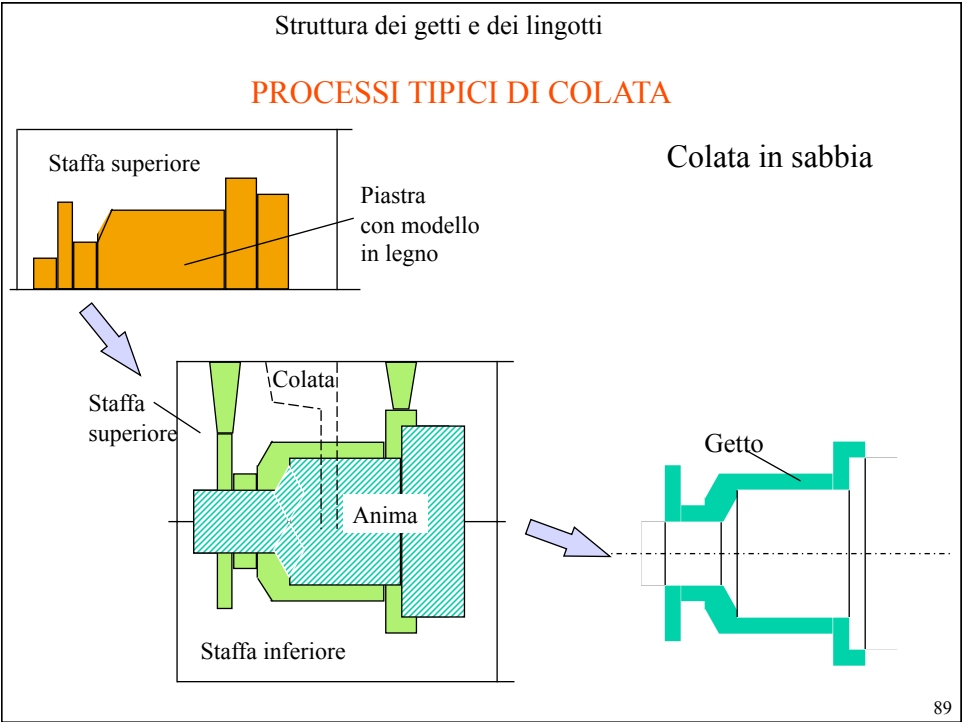
E' stato verificato sperimentalmente che la transizione dalla zona colonnare a quella centrale dipende dal prodotto

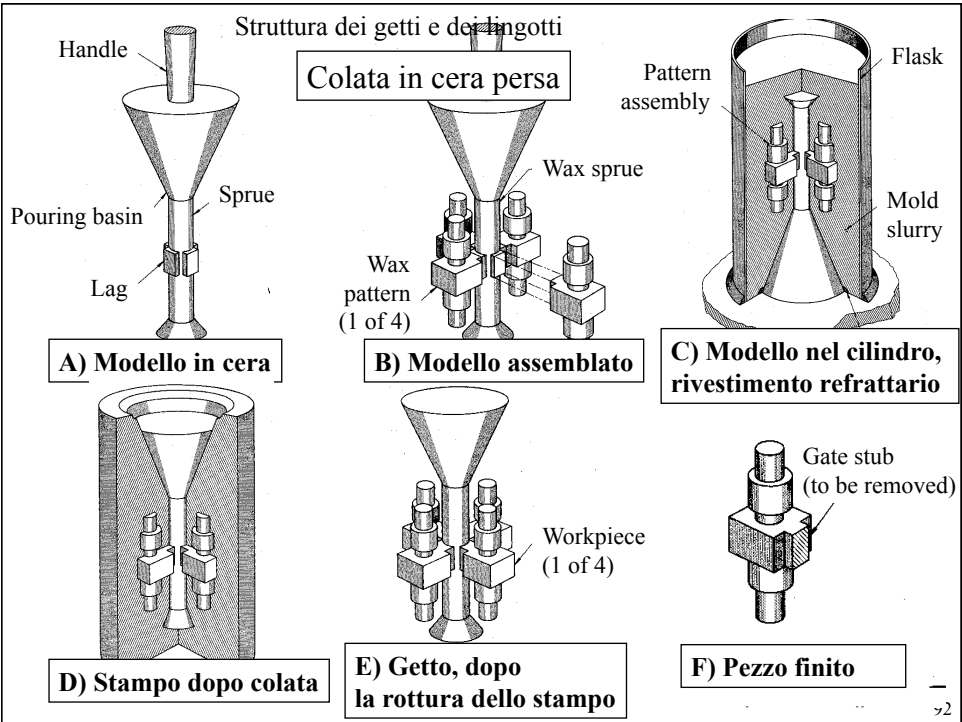
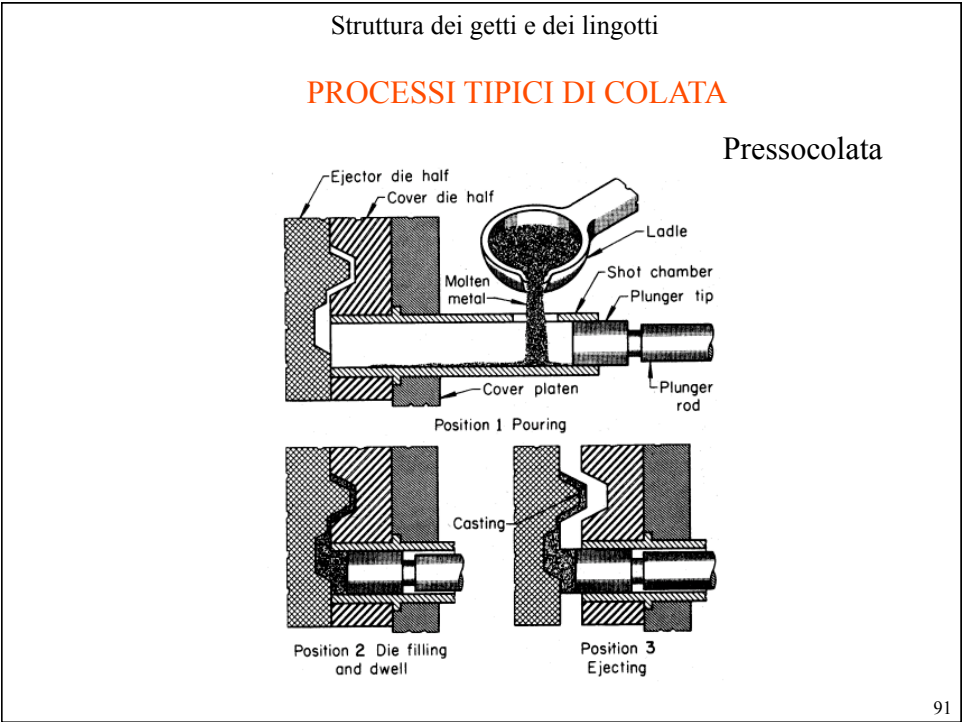
$$N \cdot R^{-1/2}$$

dove **N** è il gradiente di temperatura nel liquido ed **R** è la velocità di solidificazione.

Agendo su tale valore si può variare l'estensione della zona colonnare.

88





SOTTORAFFREDDAMENTO COSTITUZIONALE

Nelle leghe il solido ha composizione diversa dal liquido con cui si trova in equilibrio .

E' possibile pertanto realizzare un sottoraffreddamento del liquido antistante l'interfaccia anche con gradiente di temperatura positivo (S.C.).

La condizione è che il gradiente della curva della $T_{\text{effettiva}}$ sia minore del coefficiente angolare della tangente nel punto iniziale alla curva T_L .

Nelle leghe il primo solido conterrà meno soluto rispetto al liquido da cui si è formato. Il liquido in prossimità del nucleo solido si arricchirà, al procedere della solidificazione, di soluto. Il valore andrà rapidamente diminuendo con la distanza in direzione ortogonale del fronte.

93

Sottoraffreddamento costituzionale

In corrispondenza alle variazioni di composizione del liquido varia anche la temperatura di inizio solidificazione in ogni punto del liquido stesso.

Si ha quindi che nella zona di fronte all'interfaccia la temperatura di **liquidus** è superiore alla $T_{\text{effettiva}}$ e quindi in questa zona il liquido è sottoraffreddato.

A causa del sottoraffreddamento costituzionale si può avere una struttura cellulare. Infatti se una zona di interfaccia quasi piana si trova ad essere più avanti del resto di zone vicine del solido, si troverà in un liquido maggiormente sottoraffreddato e quindi accrescerà più velocemente e rigettando atomi di soluto intorno.

94

Sottoraffreddamento costituzionale

Quindi nell'intorno l'accrescimento viene rallentato per la presenza di soluto.

Questo fenomeno accade in altri punti a distanza circa regolare, si creano così delle protuberanze solide a contorno più o meno tondeggianti

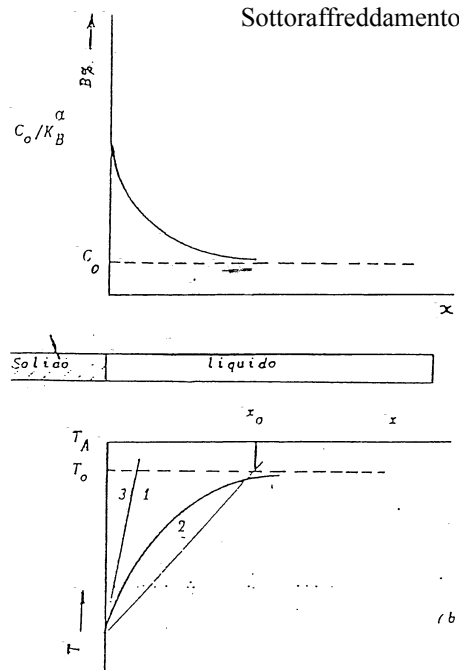
La struttura di una lega dipende quindi dal sottoraffreddamento termico e costituzionale.

Le strutture che si ottengono sono:

- a terrazze
- colonnari
- dendritiche

95

Sottoraffreddamento costituzionale



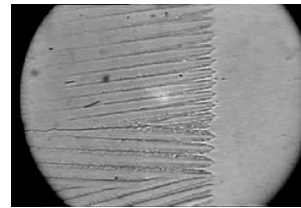
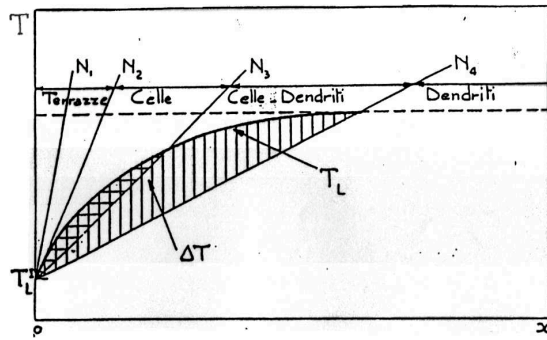
Distribuzione del componente soluto nel liquido durante la solidificazione di una fase in un sistema binario.

Zona di sottoraffreddamento di composizione.

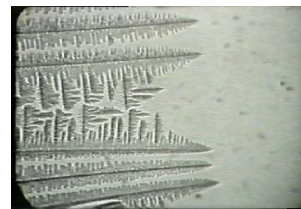
(b)

96

Sottoraffreddamento costituzionale



Accrescimento cellulare



Accrescimento dendritico

Strutture di solidificazione delle leghe binarie in funzione del gradiente di temperatura imposto al liquido.

97

DIFETTI DI SOLIDIFICAZIONE

Durante la solidificazione i materiali possono o **contrarsi** (nella maggior parte dei casi) o **espandersi** (qualche caso).

<i>materiale</i>	<i>ritiro%</i>
Al	- 7.0
Cu	- 5.1
Mg	- 4.0
Zn	- 3.7
Fe	- 3.4
Pb	- 2.7
Ga	+ 3.2
H₂O	+ 8.3

98

Difetti di solidificazione

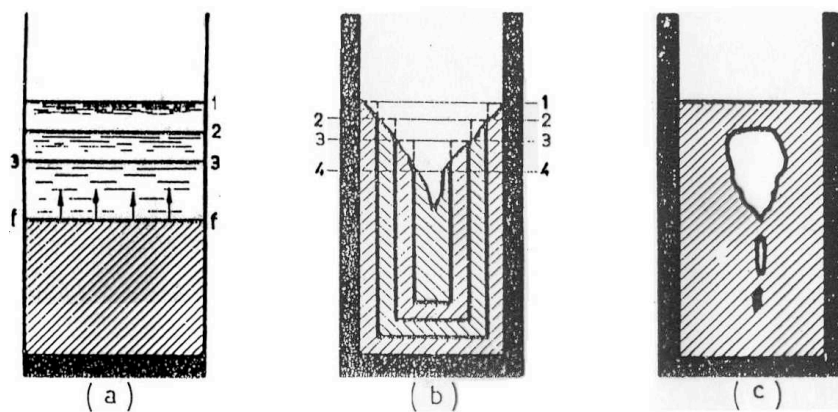
Ritiro (shrinkage).

I ritiri (contrazioni volumetriche) possono essere:

- **unidirezionali**- solo una direzione del getto viene interessata alle variazioni volumetriche
- **cavità** - quando la solidificazione inizia su tutta la superficie del pezzo
- **risucchio** - quando una superficie si raffredda più lentamente delle altre

99

Difetti di solidificazione



Meccanismo del ritiro dei metalli. (da A. De Sy e J. Vidts)

100

Difetti di solidificazione

Dimensioni della materozza

La tecnica utilizzata per controllare cavità e risucchi è l'uso della **materozza** adiacente o connessa al getto. Quando il metallo nel getto tende a contrarsi dalla materozza fluisce nuovo liquido che riempire i vuoti

La regola di *Chvorinov* può essere usata per calcolare le dimensioni della materozza.

Sappiamo che il liquido della materozza solidifica dopo di quello del getto per cui :

$$ts_{\text{materozza}} > ts_{\text{getto}}$$

$$B\left(\frac{V}{A}\right)_m^2 > B\left(\frac{V}{A}\right)_G^2 \Rightarrow \left(\frac{V}{A}\right)_m > \left(\frac{V}{A}\right)_G$$

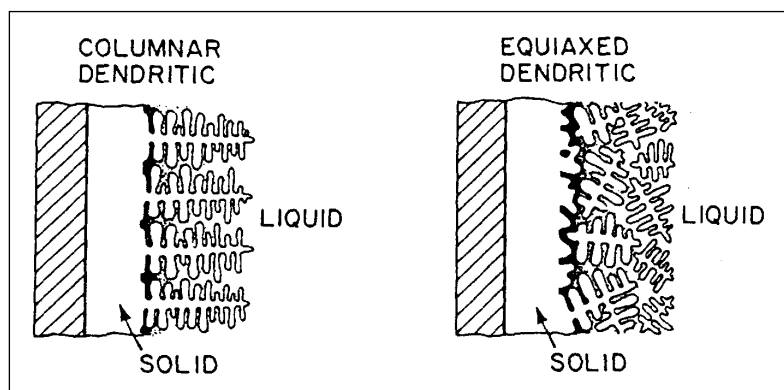
101

Difetti di solidificazione

RITIRO INTERDENDRITICO

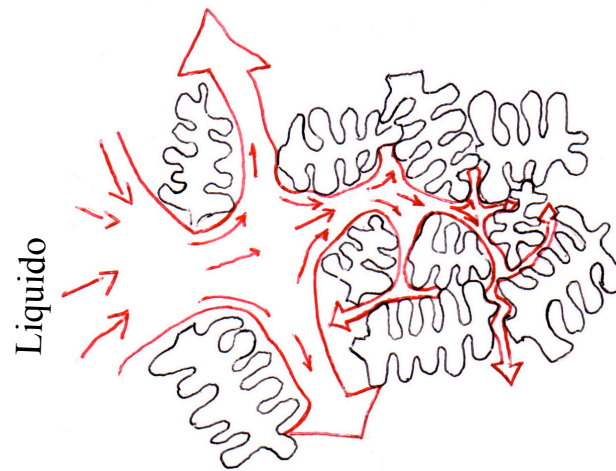
Avviene durante l'accrescimento dendritico.

Il liquido può trovare difficoltà a fluire dalla materozza alla sottile rete dendritica.



102

Difetti di solidificazione
RITIRO INTERDENDRITICO



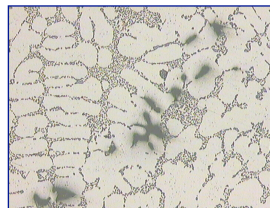
103

Difetti di solidificazione

Si producono nel getto piccoli pori dovuti al ritiro.

Questo difetto è chiamato microporosità ed è difficile da prevenire, in generale si interviene:

- sulla viscosità o fluidità del liquido,
- sulla pressione metallostatica,
- meglio sulla velocità di raffreddamento riducendo le dimensioni delle dendriti: piccoli SDAS ==> piccoli ritiri.

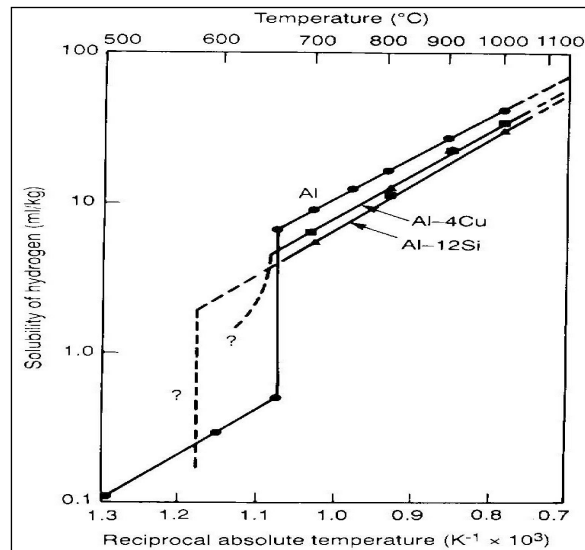


104

Difetti di solidificazione

POROSITA' GASSOSE

Molti metalli contengono allo stato liquido una grande quantità di gas. L'alluminio ad esempio dissolve molto H_2 , mentre la solubilità allo stato solido è estremamente bassa



105

Difetti di solidificazione

POROSITA' GASSOSE

L'eccesso di idrogeno forma bolle che possono restare intrappolate nel metallo solido formando porosità gassose.

Queste possono essere diffuse in tutto il getto o solo tra le braccia dendritiche.

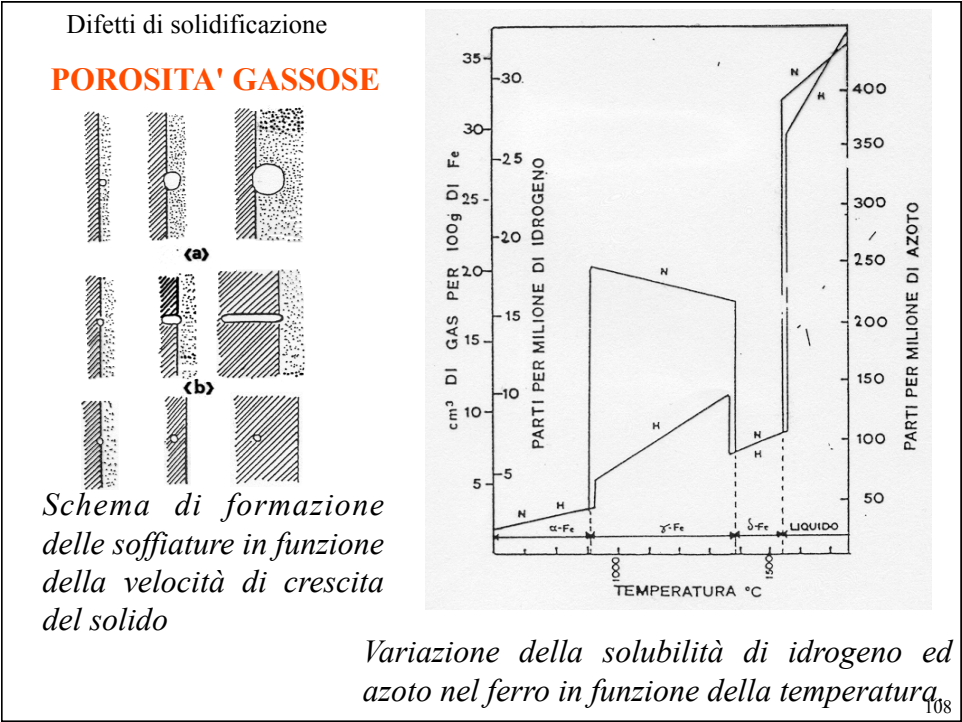
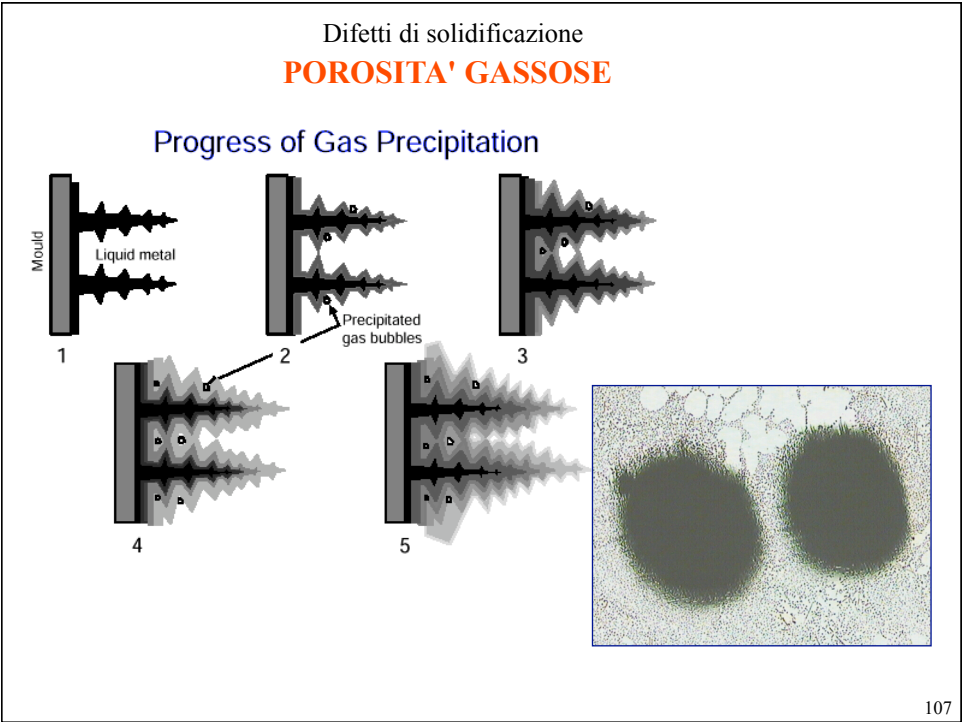
Vale la legge di **SIEVERT** :

$$\%gas = k\sqrt{p_{gas}}$$

k = costante nel sistema metallo-gas ed aumenta all'aumentare della temperatura

p_{gas} = pressione parziale del gas a contatto con il metallo

106



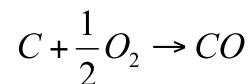
Difetti di solidificazione

Le porosità gassose (da idrogeno) si presentano in forma sferica e molto lucenti:

Per minimizzare le porosità gassose:

- tenere la temperatura del liquido bassa
- aggiungere degli elementi che formino con il gas composti solidi
- tenere p_{gas} bassa e lo si ottiene con colate sotto vuoto.

Durante la fabbricazione dell'acciaio, l'ossigeno si dissolve nel liquido e durante la solidificazione si ha:



con formazione di bolle che rimangono nel getto.

109

Difetti di solidificazione

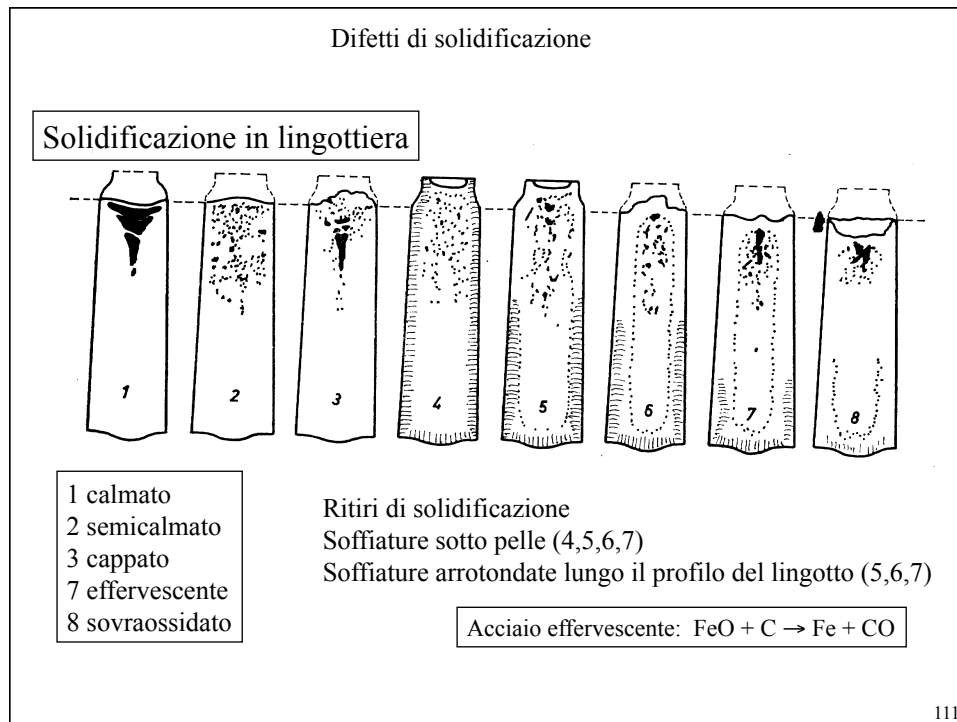
L'ossigeno può essere eliminato aggiungendo Al che porta alla formazione di Al_2O_3 calmando il bagno per questo l'acciaio viene detto calmato (*killed*).

Minuscole particelle di Al_2O_3 prevengono l'ingrossamento del grano nei trattamenti ad alta temperatura.

L'acciaio effervescente viene utilizzato nella laminazione delle lamiere portando a superfici lisce.

I getti di acciaio non possono essere trattati per eliminare il gas dopo la solidificazione.

110



CONTROLLO DELLA STRUTTURA DEL SOLIDO

I materiali delle forme devono avere alte densità, conducibilità termica ed alta capacità termica che produce rapide solidificazioni.

Vi sono casi in cui la struttura equiassiale non viene desiderata ad esempio nei pezzi che devono resistere al creep, alla frattura ecc., (getti in leghe a base Ni, Co per la produzione di palette per turboreattori, statori ecc.) sono preferibili **solidificazioni monodirezionali**.

Tali strutture vengono ottenute per raffreddamento delle forme solo da un lato.

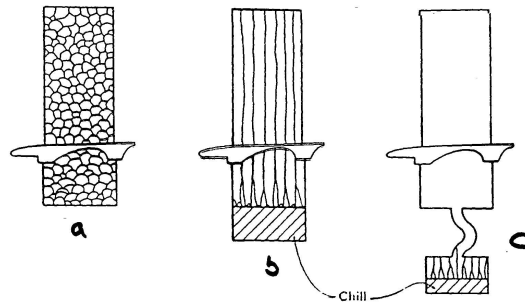
Migliori proprietà si hanno con l'ottenimento di un **monocristallo**.

Controllo della struttura

Tale forma la si ottiene mediante una solidificazione controllata in uno stampo con **strozzatura di connessione elicoidale** in modo da far crescere un solo grano colonnare.

Non vi sono bordi grano ed i piani e direzioni hanno orientazioni prefissate.

Tale tecnica viene utilizzata per la produzione di semiconduttori di Si.

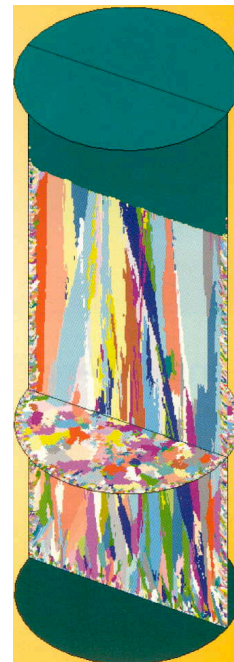


Controllo della struttura del grano tramite strozzatura elicoidale. a) Grani equiassici; b) grani colonnari solidificati direzionalmente; c) cristallo singolo.

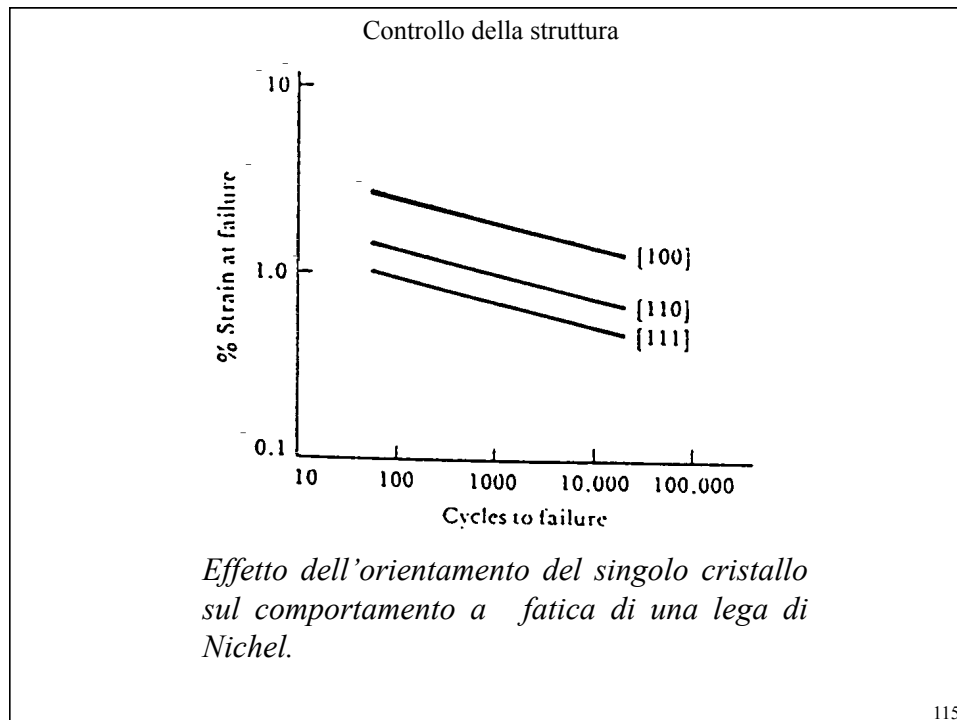
113

Controllo della struttura

Strutture di solidificazione in colata continua, al variare dei parametri di processo



114



SALDATURA PER FUSIONE

La solidificazione è molto importante anche nella giunzione dei metalli per saldatura per fusione.

In tale processo una parte del metallo da congiungere è fuso assieme al metallo d'apporto.

La pozza liquida del metallo viene detta **ZONA DI FUSIONE**. Quando questa zona solidifica i pezzi si collegano. Il calore di solidificazione viene estratto velocemente attraverso il metallo da congiungere. Il liquido raggiunge la temperatura di solidificazione ai bordi della saldatura dove già esistono grani del materiale originale e di conseguenza il solido comincia ad accrescersi da questi grani frequentemente in maniera colonnare.

Tale ingrossamento viene detto **ACCRESIMENTO EPITASSIALE**.

116

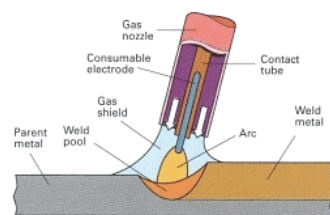
Saldatura

Le strutture e le proprietà della zona di fusione dipendono dalle stesse variabili dei getti ed in particolare la velocità di raffreddamento dipende da:

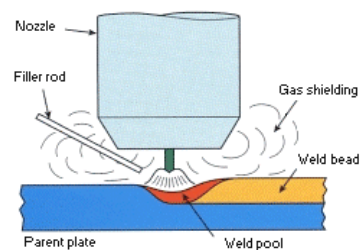
- **Spessore del metallo**
- **Volume della zona fusa**
- **Temperatura del pezzo da saldare**
- **Processo di saldatura dal quale dipendono l'apporto termico e quindi la dimensione della zona fusa**
- **Tipo di materiale**
- **Ambiente in cui avviene la saldatura**

117

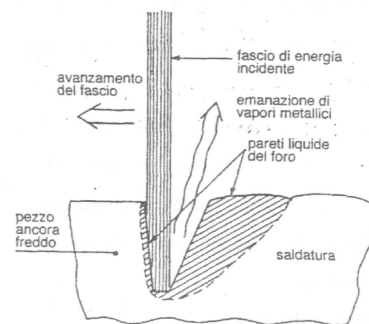
Saldatura



MIG (Metal Inert Gas)



TIG (Tungsten Inert Gas)

Laser
Fascio Elettronico

118

