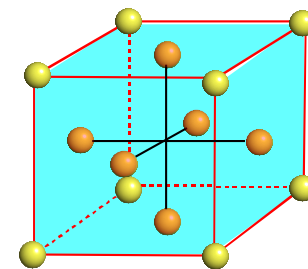




Metalli e delle loro Leghe (cap. 12)

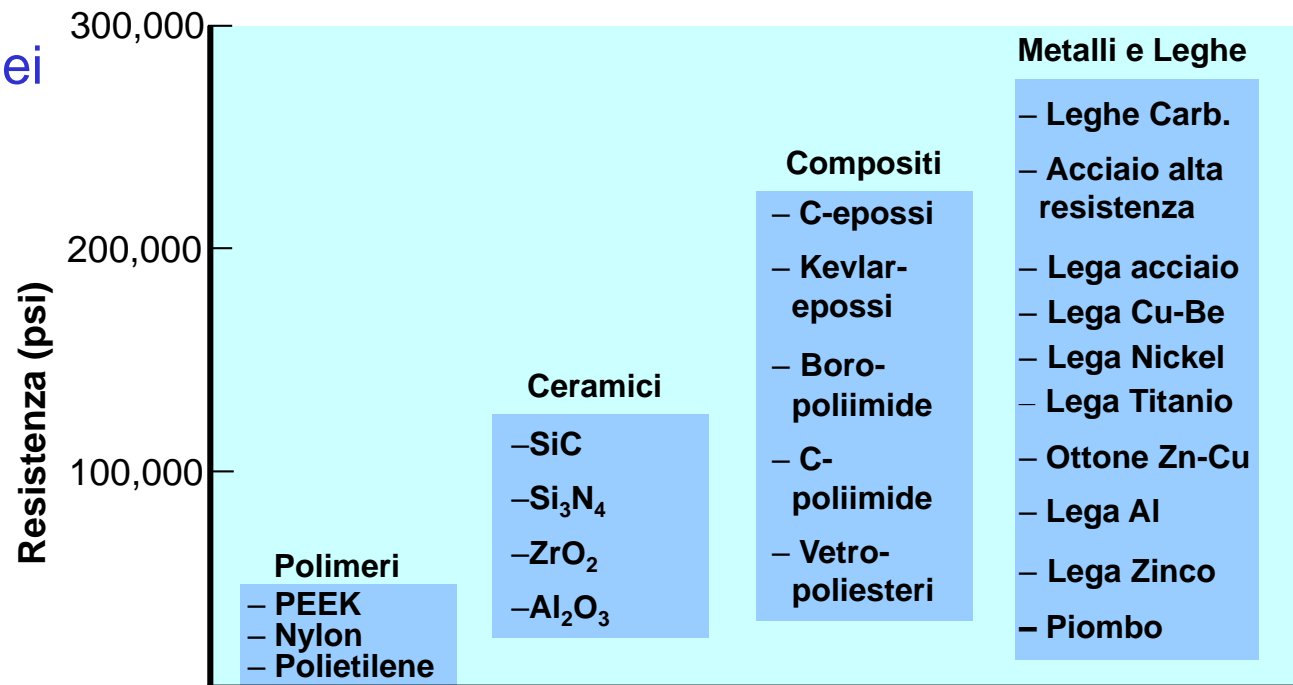
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general_info/



Tipi di Materiali

- Metalli e Leghe
- Ceramiche, Vetri, e Vetro-ceramiche
- Polimeri (plastiche), Termoplastici e Termoindurenti
- Semiconduttori
- Materiali Compositi
- Bio-materiali
- Materiali lapidei
- Beni artistici



Proprietà dei Metalli

- ❖ Opachi
- ❖ Lucenti
- ❖ Spesso alti punti di fusione
- ❖ Buoni conduttori di calore
- ❖ Buoni conduttori di elettricità
- ❖ Densi
- ❖ Forti
- ❖ Malleabili
- ❖ Duttili

DUREZZA	FRAGILITÀ	DUTTILITÀ	MALLEABILITÀ	RES. CORROSIONE
Rame	Ferro bianco	Oro	Oro	Oro
Nichel	Ferro grigio	Argento	Argento	Platino
Ferro	Acciaio	Platino	Alluminio	Argento
Magnesio	Bismuto	Ferro	Rame	Mercurio
Zinco	Manganese	Nichel	Stagno	Rame
Alluminio	Bronzi	Rame	Piombo	Piombo
Piombo	Alluminio	Alluminio	Zinco	Stagno
Stagno	Ottone	Tungsteno	Ferro	Nichel
Cobalto	Acciaio strut.	Zinco		Ferro
Bismuto	Zinco	Stagno		Zinco
	Monel	Piombo		Magnesio
	Stagno			Alluminio
	Rame			

*Metalli/leghe elencati in ordine decrescente della proprietà





Proprietà Fisiche dei Metalli

Queste proprietà sono legate alla struttura atomica e alla densità del materiale. Le principali sono:

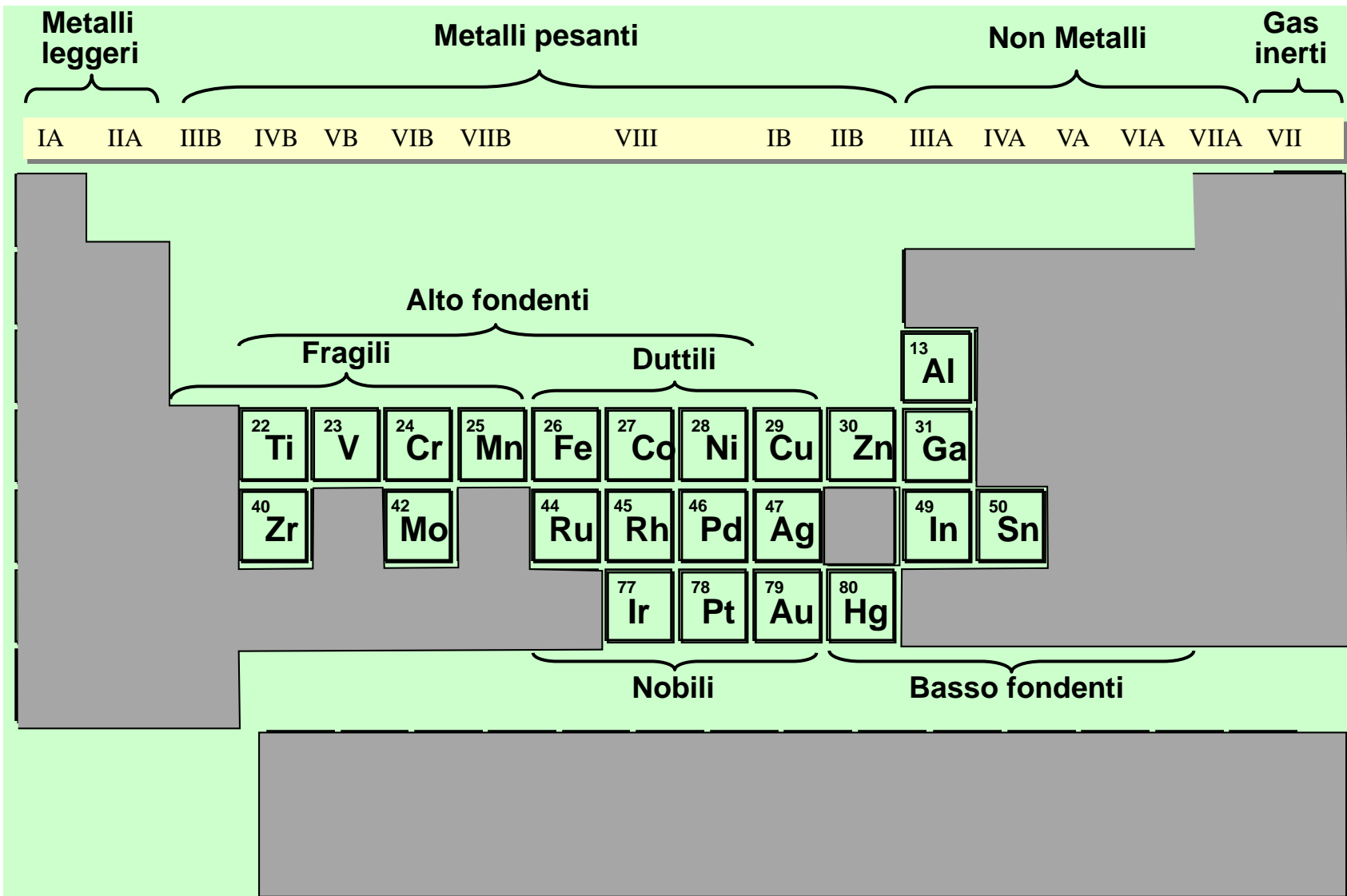
- (1) Coefficiente di Espansione Lineare
- (2) Conducibilità Termica ed Elettrica
- (3) Suscettività Magnetica
- (4) Riflettività
- (5) Densità specifica
- (6) Punto di Fusione
- (7) Punto di ebollizione



Proprietà Fisiche dei Metalli(2)

Tutte le proprietà dei metalli derivano dalla struttura cristallina metallica e dai legami metallici.

- Alta densità ← legata all'efficiente impaccamento dei centri atomici nel reticolo cristallino
- Buona conducibilità elettrica e termica ← legata alla mobilità degli elettroni di valenza nel reticolo cristallino
- Opacità e lucentezza ← legate all'abilità degli elettroni di valenza di assorbire e riemettere la luce
- Punto di fusione ← Variabile in funzione della tipologia di legame metallico (Hg è liquido a R.T. ma W ha p.f. 3000°C). La fusione si instaura quando i legami metallici sono sopraffatti dal calore applicato.



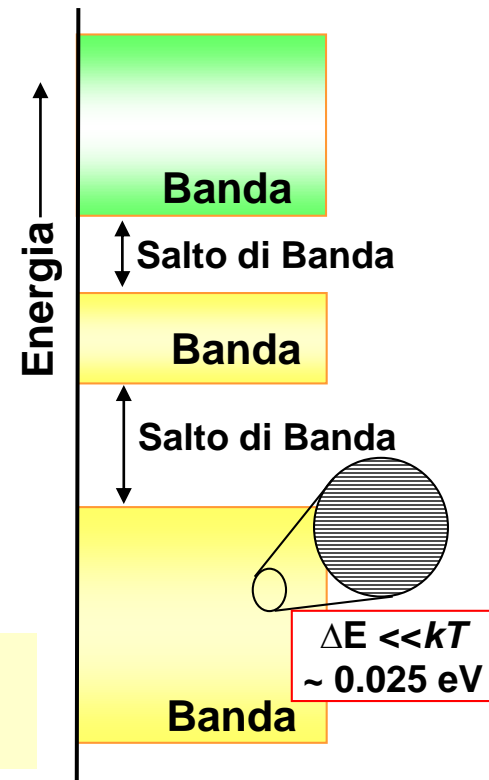
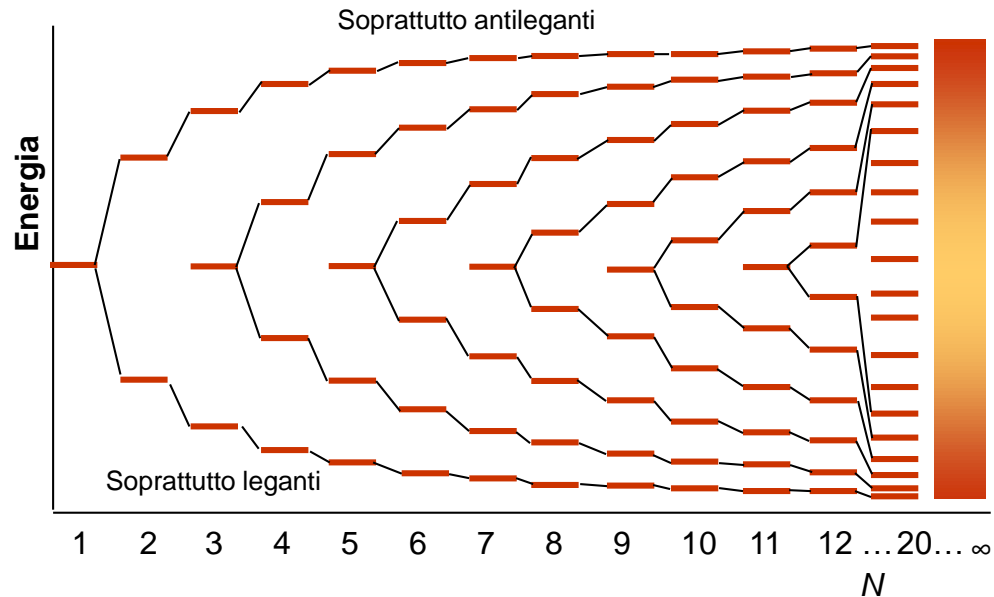
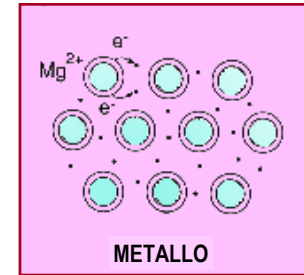


Struttura Atomica dei Metalli

Concetto di “Nube” di elettroni

Gli ioni metallici sono tenuti assieme dalla loro mutua attrazione agli elettroni di legame. → “Legame Metallico”

- Eccellente conducibilità elettrica e termica






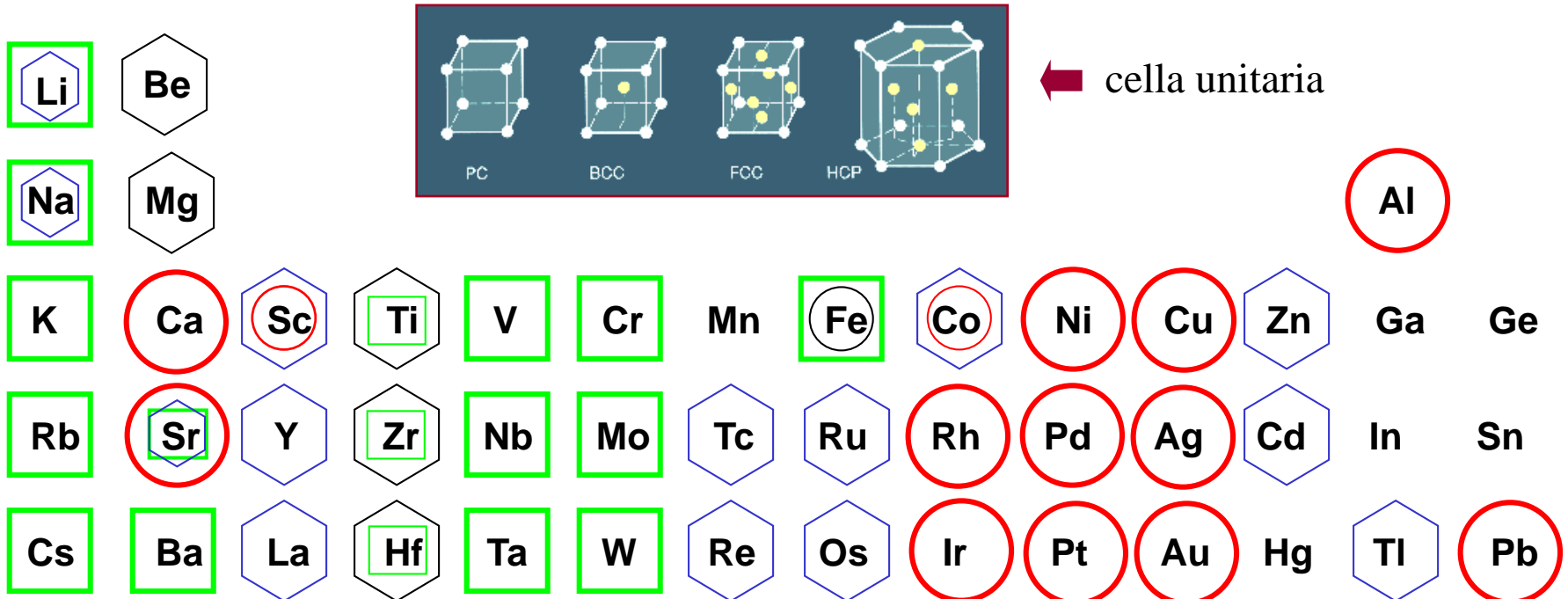
Origine: la sovrapposizione di Orbitali Atomici nel solido forma bande elet. separate da salti

Struttura Cristallina dei Metalli

I metalli esistono in uno dei 14 reticoli cristallini a temperatura ambiente.

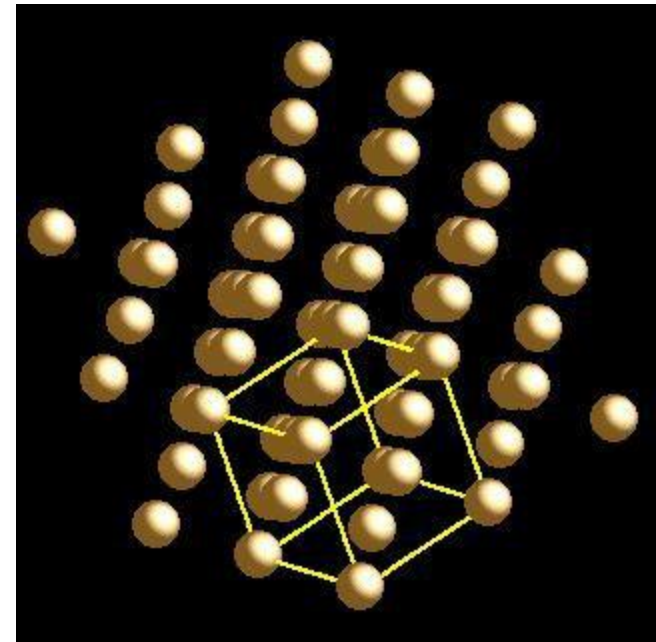
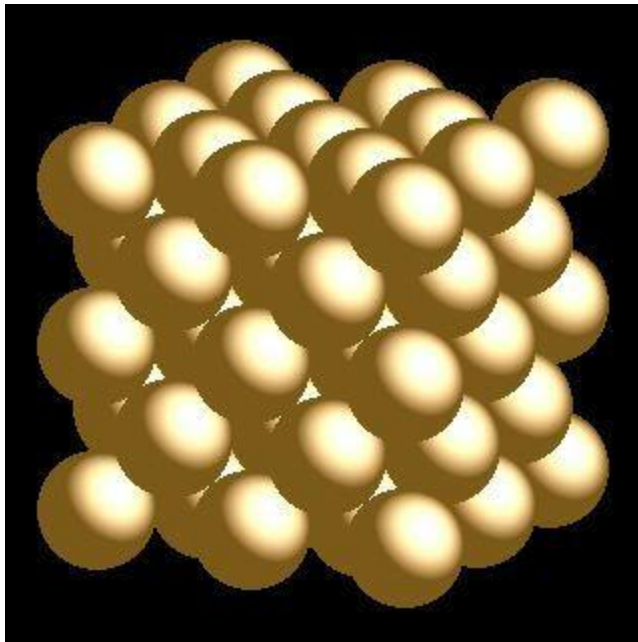
Esempi:

- Cubico a corpo-centrato (BCC): per es. Cr 
- Cubico a facce-centrate (FCC): per es. Ag, Au, Pd, Co, Cu, Ni 
- Esagonale a impaccamento compatto (HCP): per es. Ti 



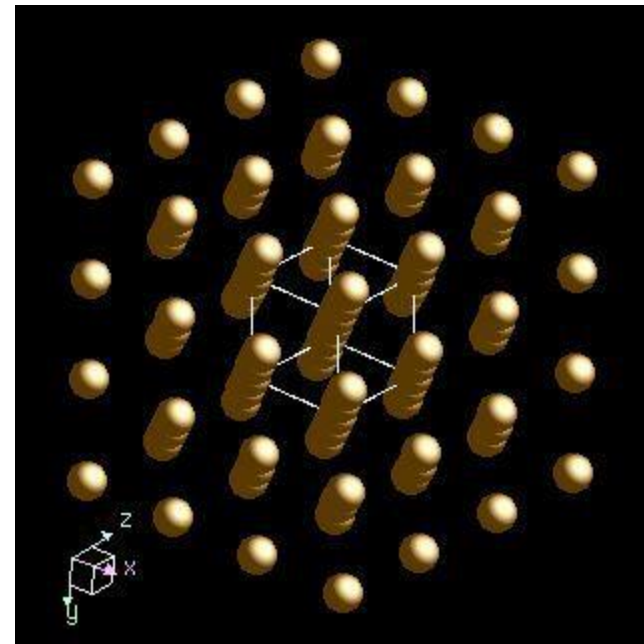
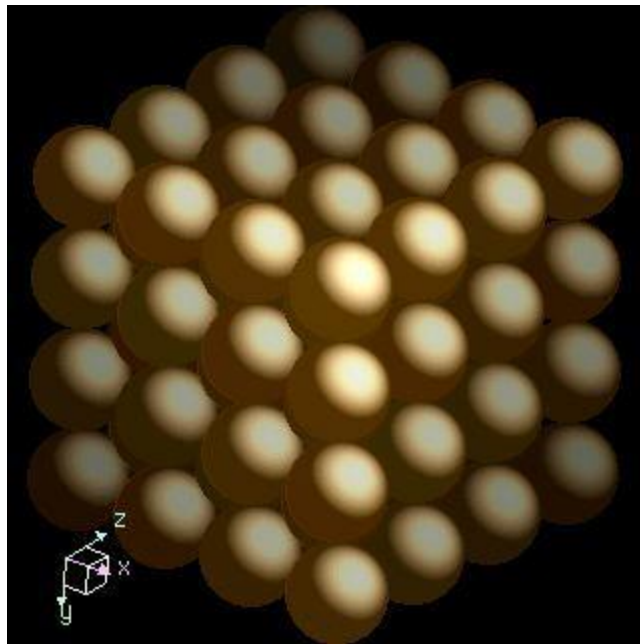


Oro (Au) – Reticolo FCC



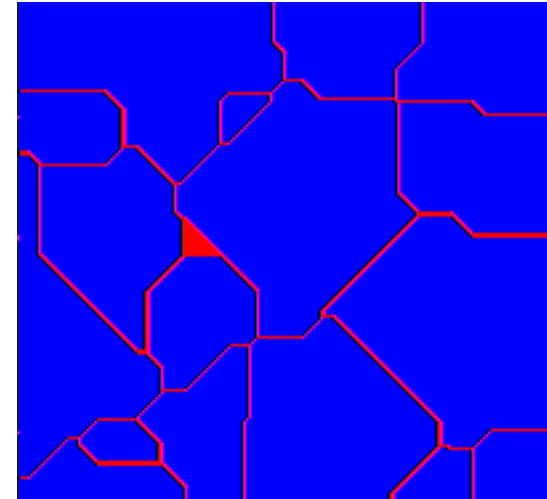


Ferro (Fe), Vanadio (V), Cromo (Cr) – Reticoli BCC



Struttura dei Metalli

- Le proprietà fisiche variano lungo direzioni differenti del cristallo ma non si notano normalmente in pezzi di metallo o altri solidi abbastanza grandi per l'uso pratico.
- La maggior parte dei solidi sono infatti **policristallini** (essendo costituiti da un grande numero di singoli cristalli, detti "**grani**").
- Ciascun grano è orientato più o meno casualmente rispetto a quelli intorno, per cui la variazione nelle proprietà con la direzione del cristallo si media.



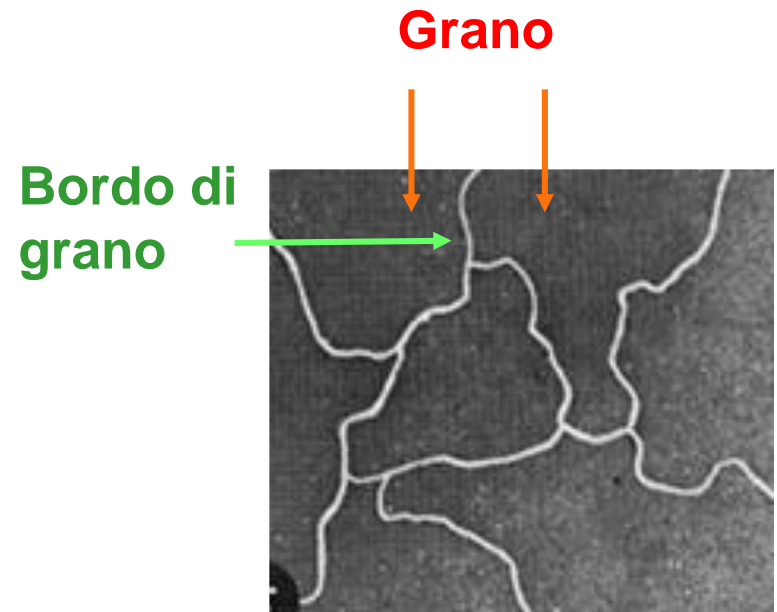


Formazione dei Grani

Da uno stato fuso:

- La crescita dei grani parte dai nuclei di cristallizzazione, e i cristalli crescono l'uno verso l'altro.
- Quando due o più cristalli collidono, la loro crescita si ferma.
- Alla fine, l'intero spazio è riempito da cristalli.

Ciascun cristallo cresciuto è detto “grano”. I grani vengono a contatto tra loro ai “bordi di grano”.





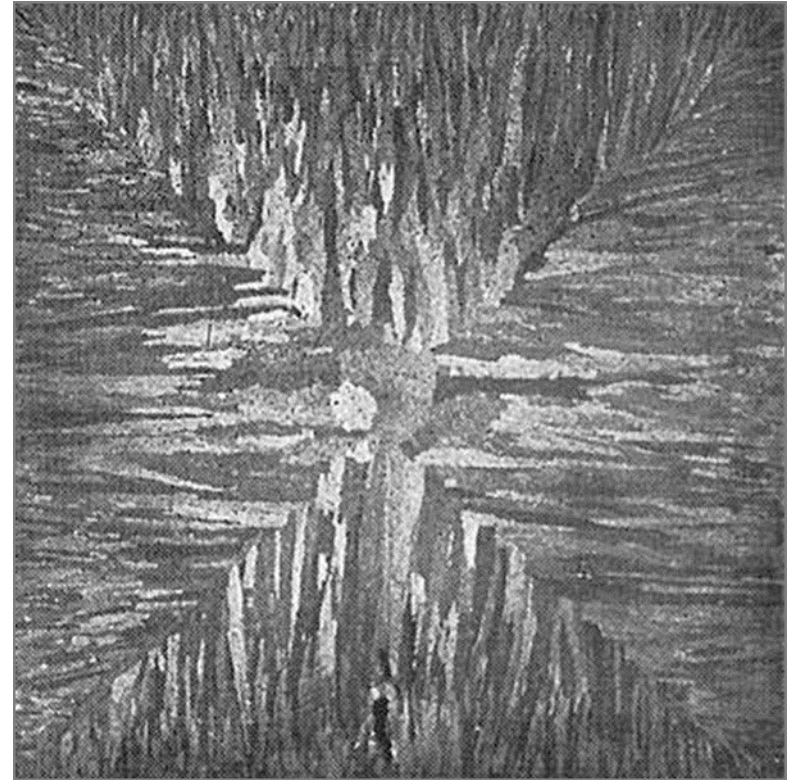
Dimensione del Grano

- In generale, minore è la dimensione del grano di metallo, migliori sono le sue proprietà fisiche.
- Controllo della Dimensione del Grano
 - *Numero di nuclei di cristallizzazione*
 - Più rapidamente si passa dallo stato liquido allo stato solido, più piccoli e più fini saranno i grani.
 - *Velocità di cristallizzazione*
 - Se i cristalli si formano più velocemente di quanto fanno i nuclei di cristallizzazione, i grani saranno grossi.
 - Un lento raffreddamento forma grossi grani.



Forma del Grano

- La forma dei grani può essere influenzata dalla forma del recipiente in cui il metallo solidifica.



Recipiente quadrato



Proprietà Meccaniche

- 1) Resistenza
 - 1) Resistenza alla trazione
 - 2) Resistenza al taglio
 - 3) Resistenza alla compressione
- 2) Elasticità.
 - 1) Limite elastico
 - 2) Punto di snervamento
 - 3) Carico di snervamento
- 3) Modulo di Elasticità
- 4) Duttilità
- 5) Malleabilità
- 6) Plasticità
- 7) Robustezza
- 8) Fragilità.
- 9) Resistenza alla Corrosione
- 10) Resistenza all'Abrasione
- 11) Fatica
- 12) Fatica alla Corrosione
- 13) Lavorabilità
- 14) Durezza



Proprietà Meccaniche dei Metalli

Anch'esse un risultato della struttura cristallina metallica e dei legami metallici.

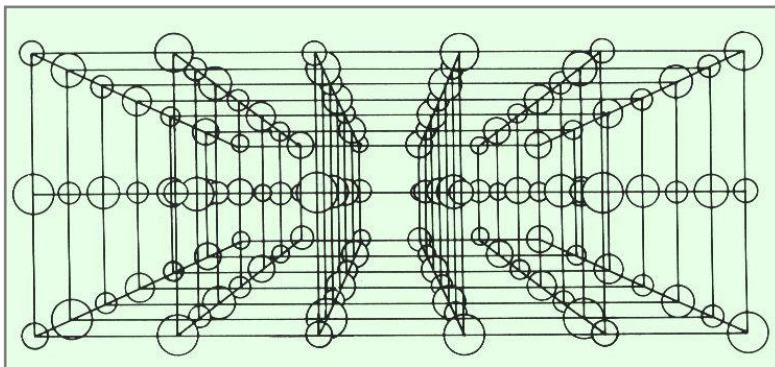
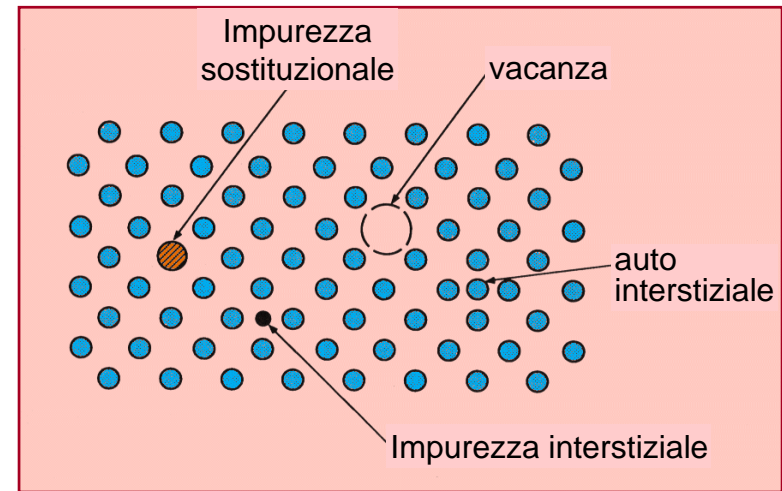
- Buona duttilità e malleabilità, rispetto ai materiali polimeri e a quelli ceramici ← abilità dei centri atomici a scorrere uno sull'altro in nuove posizioni all'interno dello stesso reticolo cristallino lungo i piani cristallografici
 - Duttilità = abilità del metallo ad essere ridotto in fili
 - Malleabilità = abilità del metallo ad essere ridotto in strati sottili



Imperfezioni del Reticolo

Esistono molti tipi di imperfezioni a vari livelli atomici:

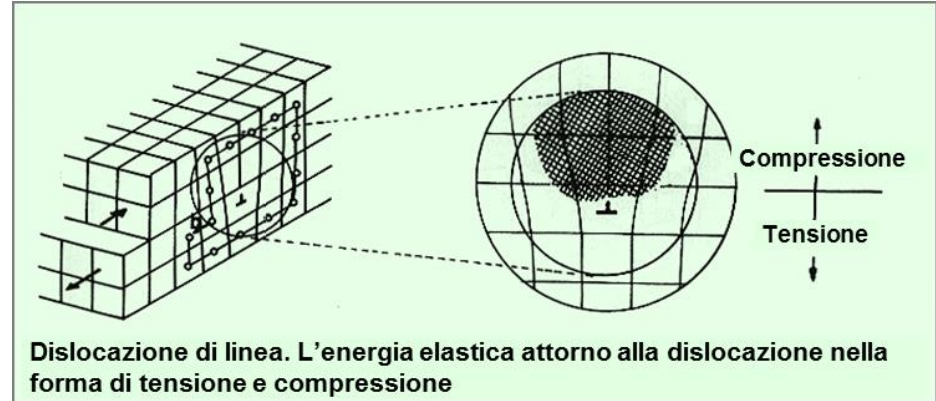
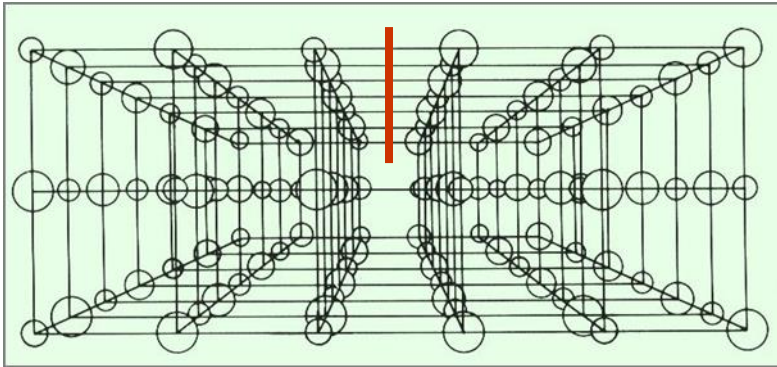
- Difetti Puntiformi
- Difetti di Linea (**Dislocazioni**)
- Bordi di Grano
- Difetti Macroscopici



Questi tipi di difetti sono controllati dalla dimensione degli atomi estranei.

L'introduzione di difetti puntiformi altera le dimensioni del reticolo e varia la composizione del metallo costituente ma non cambia la struttura cristallina complessiva dell'atomo costituente.

Difetti di Linea (Dislocazioni)

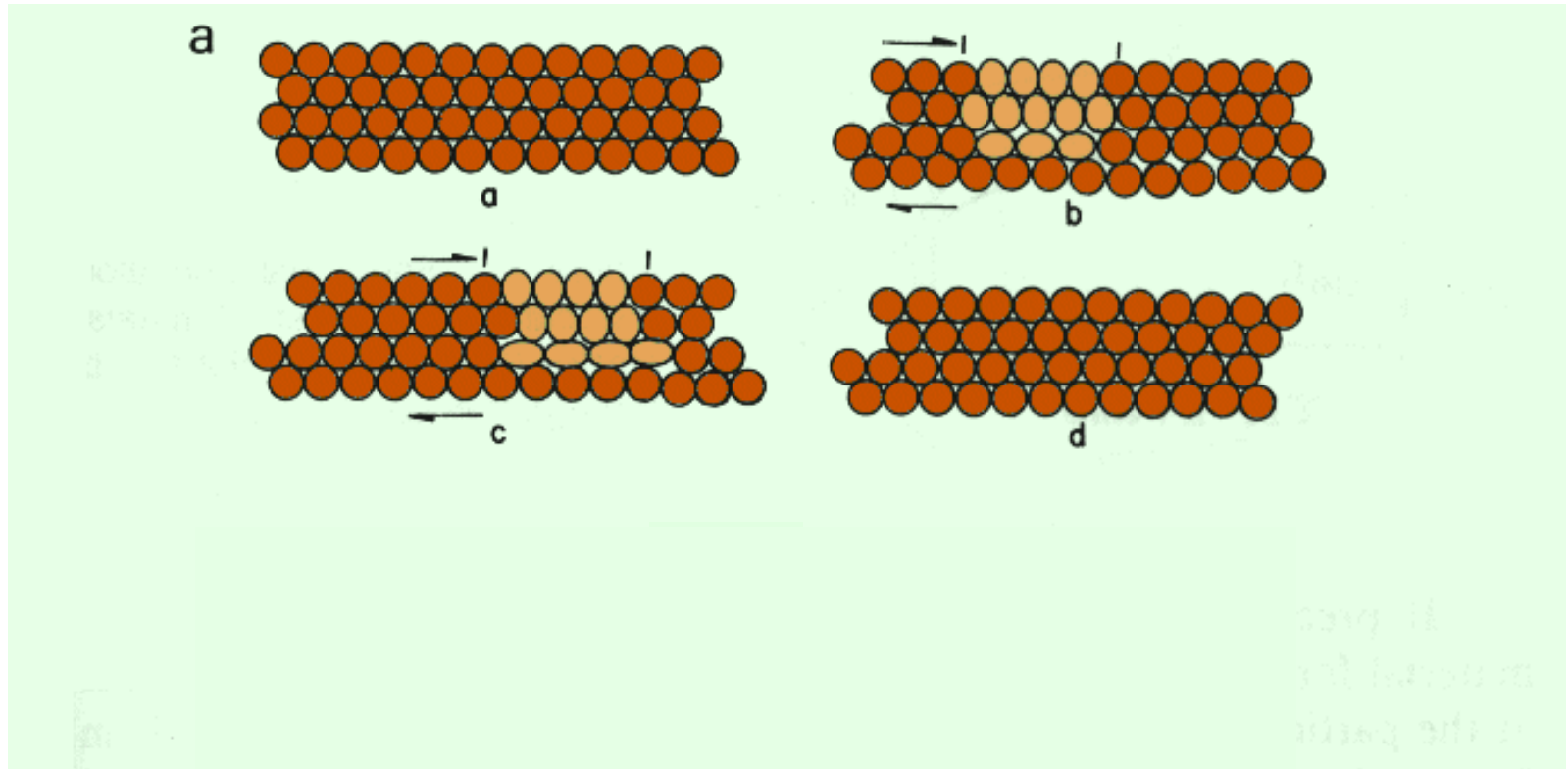


Nella struttura originaria esiste un piano extra o una linea di atomi.

Le dislocazioni agiscono come aree di concentrazione di tensioni e permettono ai piani atomici di “scivolare” l’uno sull’altro. Essi forniscono ai metalli un meccanismo di deformazione a livelli di tensione assai inferiori a quelli predetti dalla teoria.



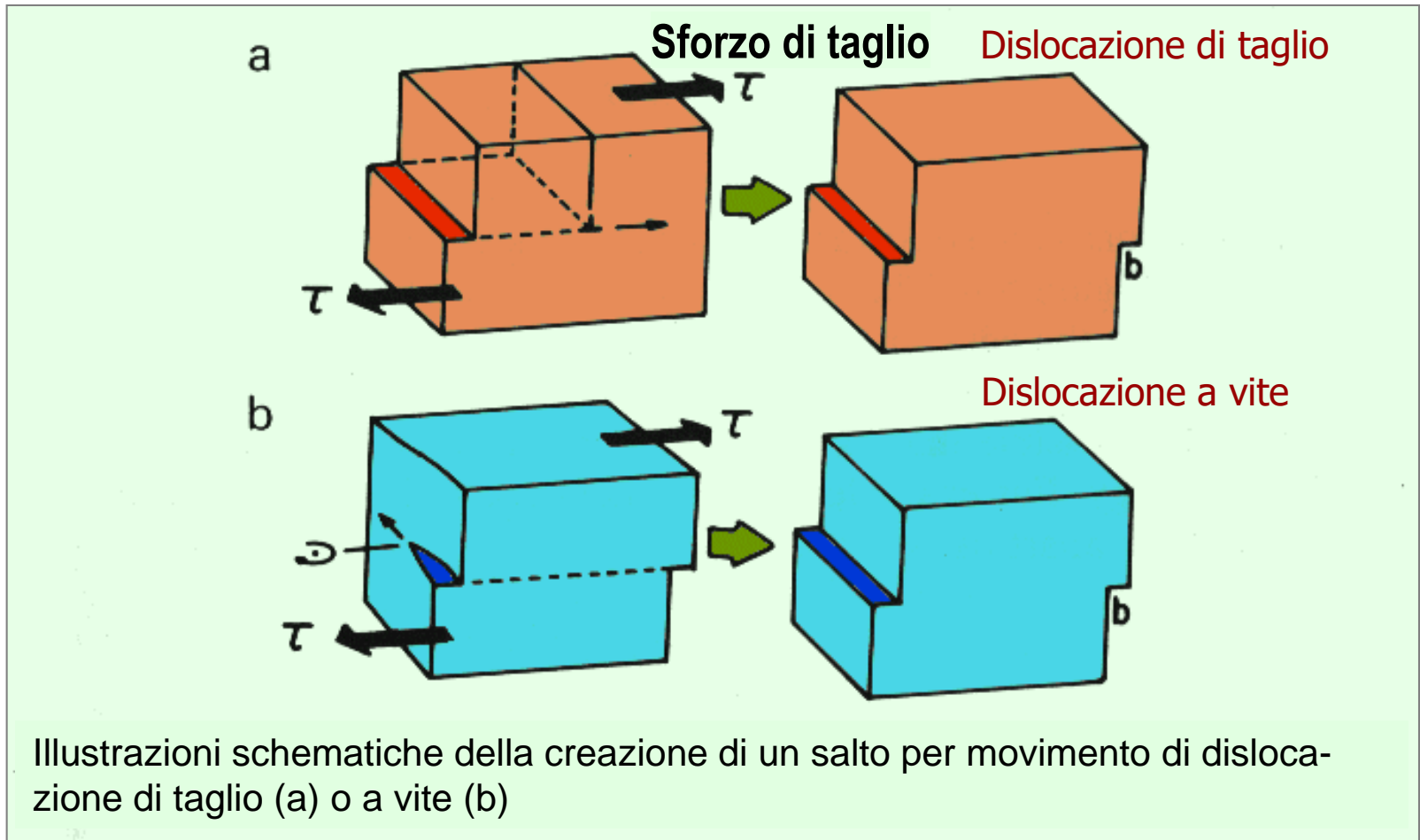
Movimenti della Dislocazione



Illustrazioni schematiche per lo scivolamento di un cristallo a seguito del movimento di una dislocazione (a) e analogia di spostamento della piega di un tappeto (b)

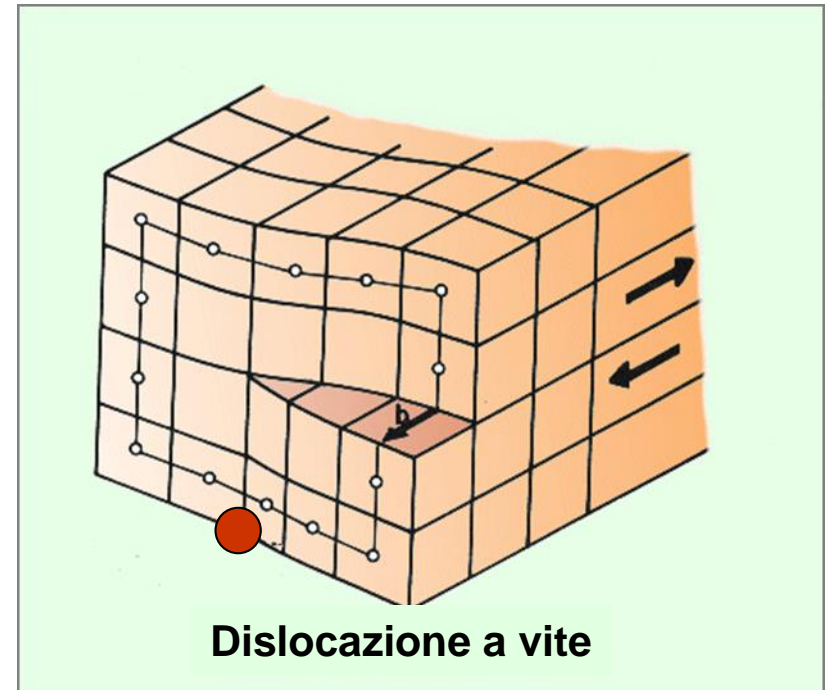


Dislocazioni di Taglio/a Vite



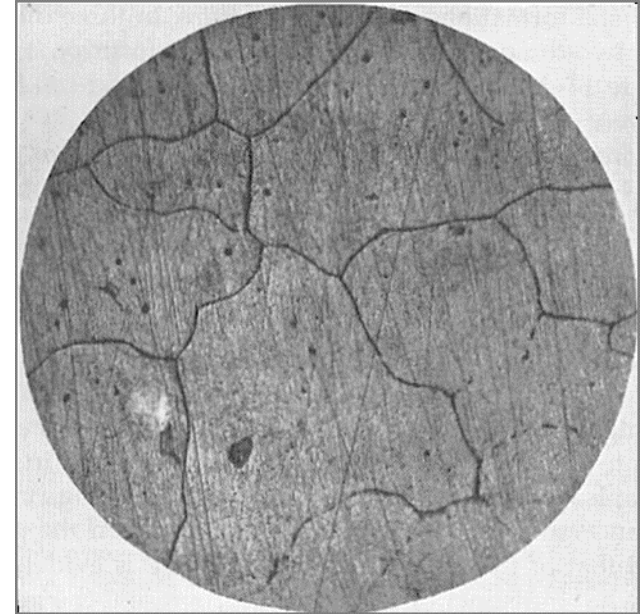
Movimenti della Dislocazione

- In qualunque modo si impediscono i movimenti delle dislocazioni, il materiale diventa più resistente allo strappo, rendendolo più resistente.
- La presenza di altri difetti quali i difetti puntiformi e di linea aiuta a immobilizzare il movimento di queste dislocazioni sotto sforzo.



Bordi di Grano e Difetti Macroscopici

- I bordi di grano sono difetti che hanno energia superiore a quella dei grani e sono più attivi verso i reagenti chimici.
- Aiutano a fermare le dislocazioni.



- **Difetti Macroscopici**

Buchi, bolle, imperfezioni di superficie, fessure, e impurezze macroscopiche



 POLITECNICO DI MILANO



Leghe e Principi di Metallurgia.

La metallurgia è lo studio dei metalli e delle leghe.



- I metalli puri sono tendenzialmente molli e molti tendono a corrodersi rapidamente.
- Per ottimizzare le proprietà, la maggior parte dei metalli comunemente usati sono **miscele** di due o più elementi metallici (metallo + metallo o metallo + nonmetallo).
- Una miscela solida di un metallo con uno o più altri metalli o con uno o più nonmetalli è detta una **LEGA**.

Caratteristiche di una lega:

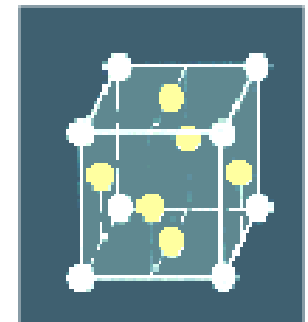
- a) N° dei componenti; sistema binario, sistema ternario
- b) N° delle fasi; sistema omogeneo (una-fase), sistema eterogeneo (fasi distinte)



- Se due metalli non sono completamente miscibili allo stato liquido, essi **non possono** formare alcun tipo di lega.
 - Per es.: Rame + Piombo, Zinco + Piombo
- Se una combinazione di due metalli è completamente miscibile allo stato liquido, i due metalli sono in grado di formare una lega.
 - Quando si raffredda la combinazione, si può avere una delle seguenti tre possibilità:
 - 1) una soluzione solida,
 - 2) formazione di un composto intermetallico, o
 - 3) formazione di un eutettico.

Regole di Hume-Rothery per le Leghe

1. I parametri di reticolo dei due metalli devono essere simili.
 - ✓ Stesso tipo di reticolo cristallino (FCC, .. ecc.)
2. La dimensione relativa degli atomi non deve superare il 15-20%.
 - ✓ ($>15\%$ \rightarrow fasi multiple)
3. Grandi differenze nello stato di valenza precludono la solubilità.
4. L'affinità chimica degli atomi deve esser simile.
 - ✓ Un alto grado di affinità chimica \rightarrow forma un composto intermetallico per solidificazione



Reticolo FCC



Curve di Raffreddamento e Diagrammi di Fase

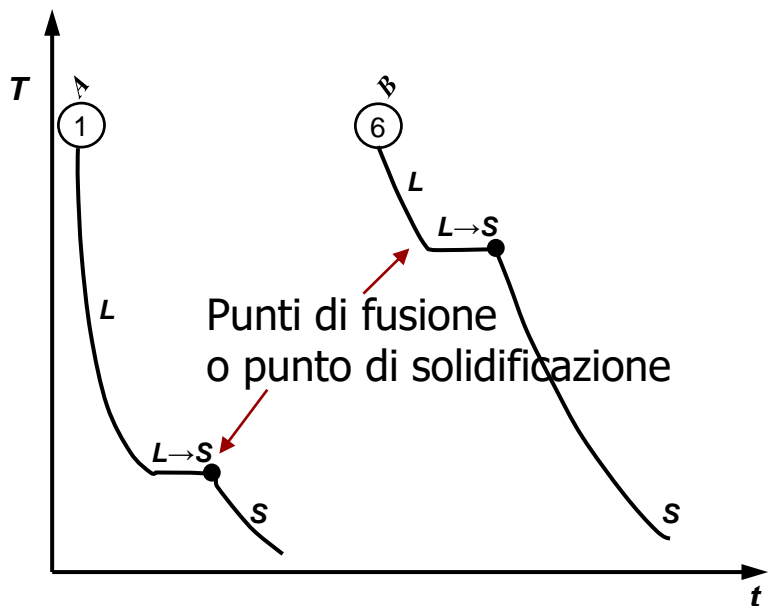


- Una **fase** è uno stato della materia che è «*in qualche modo*» distinto dalla materia che lo circonda (diversa composizione chimica).
 - Sistemi con più di una fase sono eterogenei
Esempi:
 - Una miscela di ghiaccio e acqua = 2 fasi
 - Una miscela di CaO(s) , $\text{CaCO}_3\text{(s)}$ e $\text{CO}_2\text{(g)}$ = 3 fasi
- La distinzione tra leghe a fase singola e multipla è importante per la forza, la corrosione, la biocompatibilità, e le altre proprietà delle leghe.



Curve di Raffreddamento: Andamento nel tempo (t) della Temperatura (T) per Sottrazione di Calore

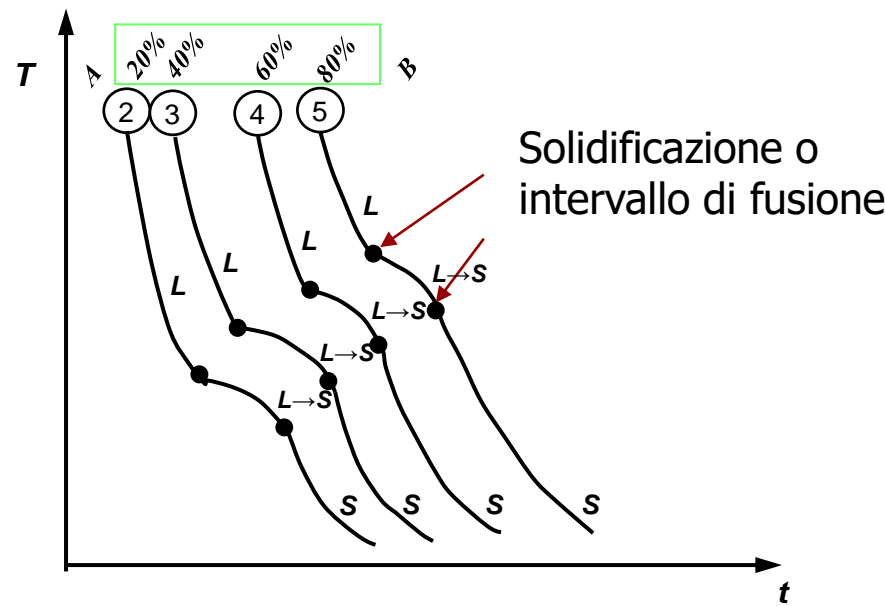
Metalli Puri



Metallo A

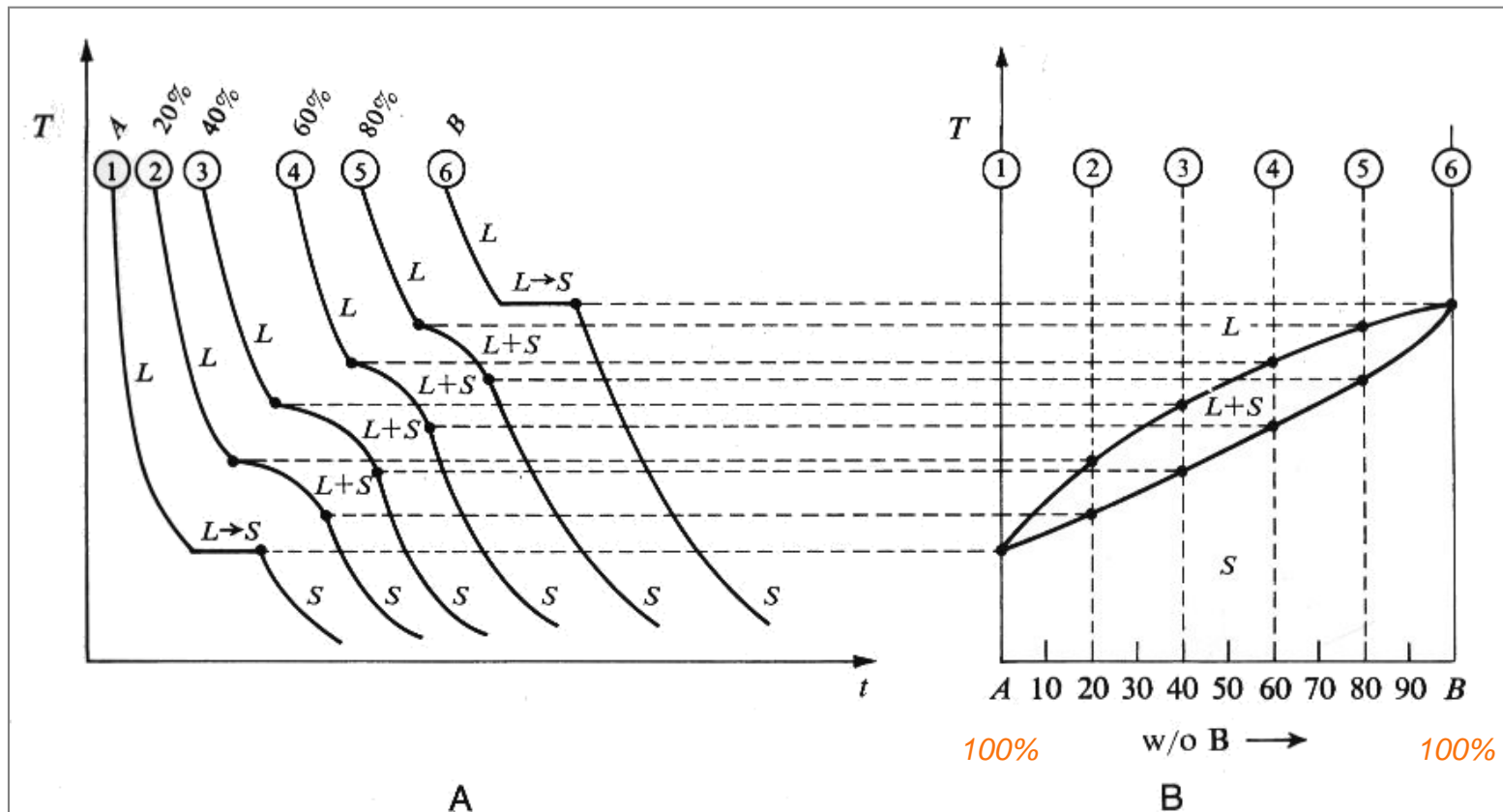
Metallo B

Leghe



Leghe A + B

Curve di Raffreddamento e Diagramma di Fase



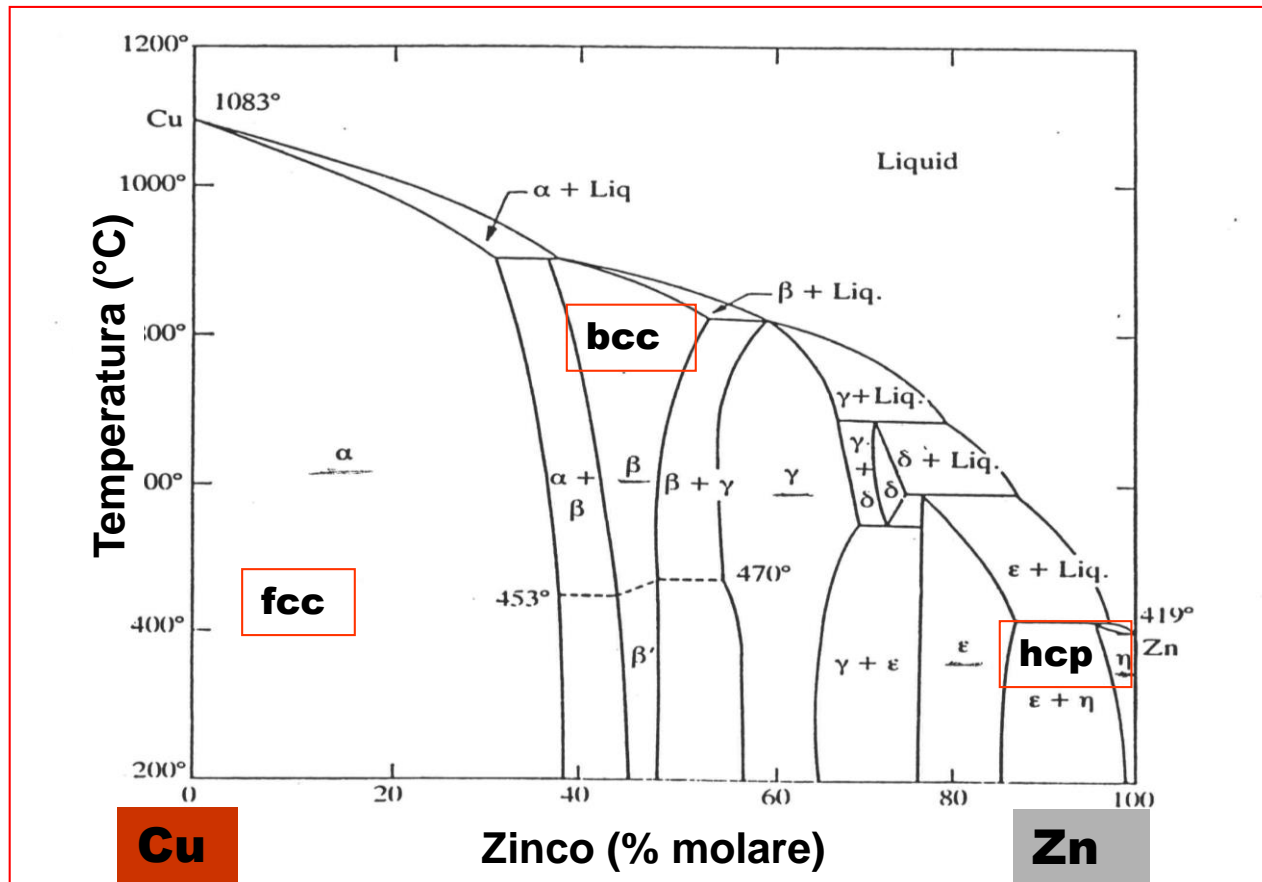
Determinazione di un diagramma di fase per analisi termica. A, Si determinano sperimentalmente le curve di raffreddamento di sei leghe di composizioni varie. B, In aggiunta, si graficano le temperature di fusione e le temperature del liquidus e del solidus in funzione della composizione e si ottiene il diagramma di fase.

Fonte: Richman M: An Introduction to the Science of Metals, MA, Blasdell, 1967, p. 213)



Diagramma di Fase

- Le fasi di una famiglia di leghe di composizione metallica generale sono definite dal **diagramma (di Fase) Temperatura-Composizione** per quella famiglia di leghe.





Classificazione di Sistemi di Leghe

1. Soluzioni Solide
2. Composti Intermetallici
3. Leghe Eutettiche

.....

- Due metalli sono completamente miscibili allo stato liquido, e rimangono completamente dispersi per solidificazione.
 - $L \rightarrow S$
- Un sistema ad una sola fase (soluzione solida sostituzionale)
- Ha sempre un intervallo di possibili composizioni
 - Per es. la fase solida nel sistema rame-oro (Cu-Au) ha un ampio intervallo di composizioni tra 100% Cu e 100% Au.

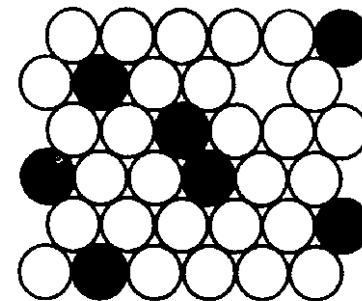
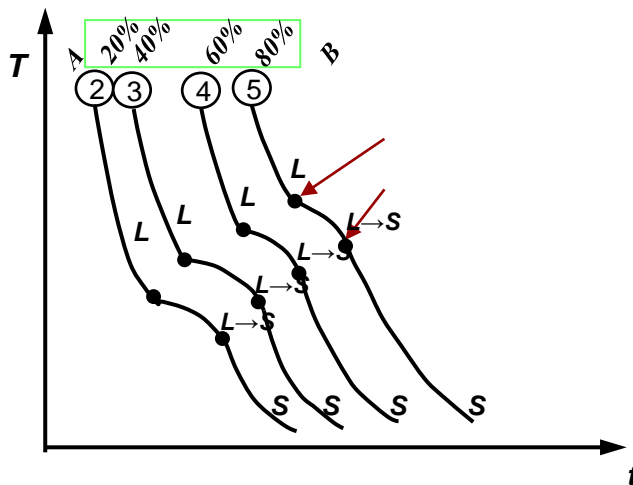


Diagramma di Fase di una Soluzione Solida

Tutte le composizioni sopra la **linea liquidus** sono liquide, e quelle sotto la **linea solidus** sono solide.

La miscela solido e liquido esiste nell'area tra le due linee.

Il solido ha solo una fase.

Ogni elemento metallico in una lega è un **componente** separato.

Si tratta di **sistemi isomorfi** che contengono metalli completamente solubili.

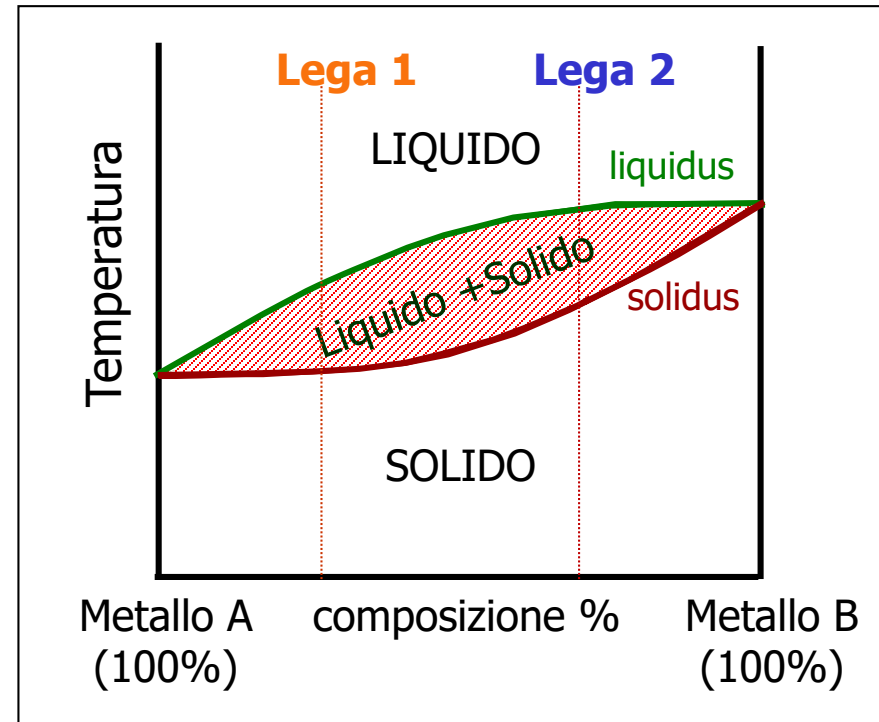


Diagramma di Lega Binaria



Composti Intermetallici

- La fase relativa ha una **composizione chimica fissa** o uno stretto intervallo di composizioni.
 - Per es. in una lega amalgama,
73.2% Ag e 26.8% Sn \rightarrow Ag₃Sn (una fase)
Gli atomi di argento e stagno occupano posizioni definite nel reticolo spaziale.

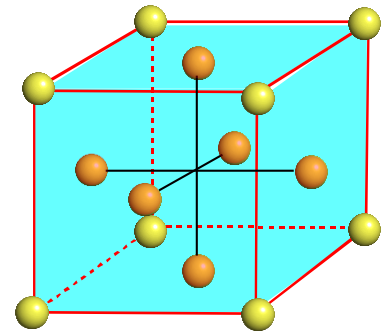
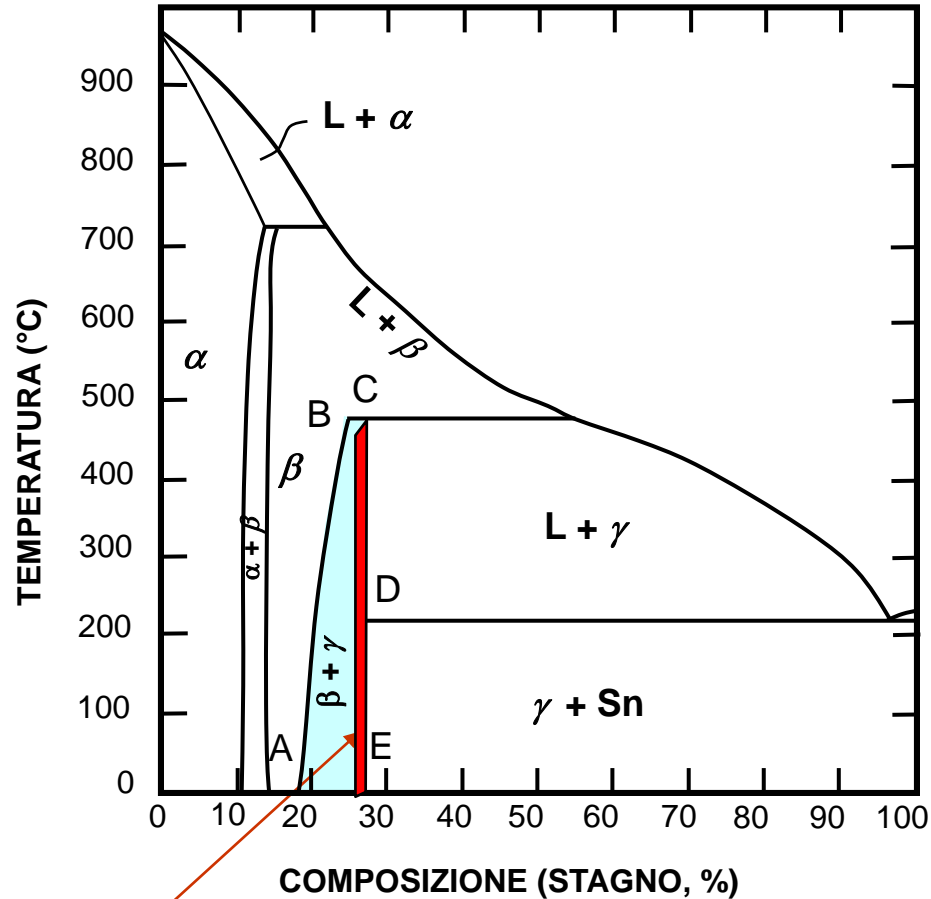




Diagramma di Fase di un Composto Intermetallico



Lega Ag_3Sn , 73.2% Ag e 26.8% Sn

Leghe Eutettiche e Relativo Diagramma di Fase

- I metalli sono solubili allo stato liquido, ma si separano in **due fasi allo stato solido**.

- $L \rightarrow S_1 + S_2$ (= 2 soluzioni solide)

$L \rightarrow$ (soluzione α -solido + soluzione β -solido)

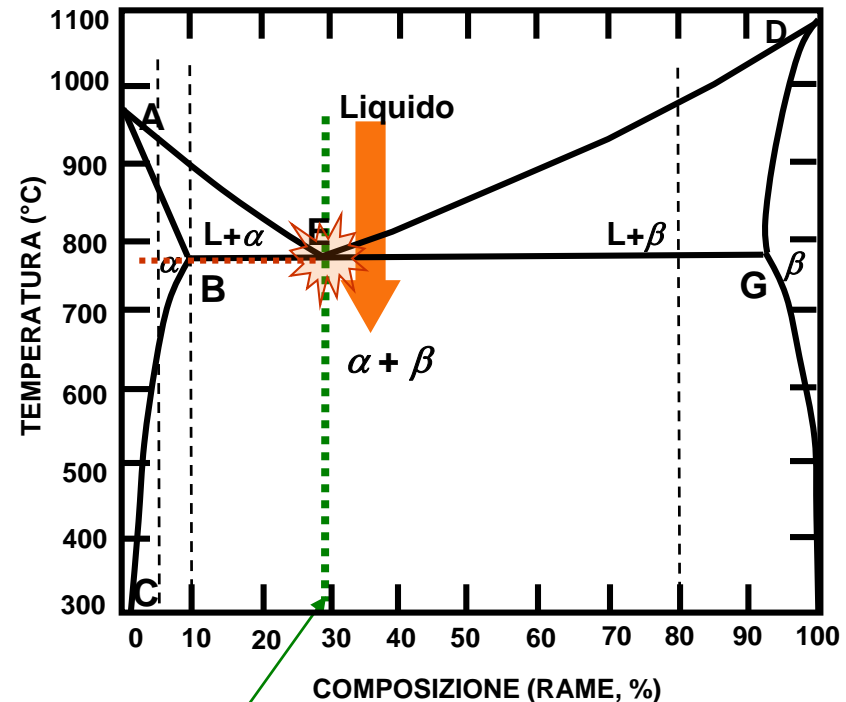
La temperatura inferiore a cui ogni composizione di lega è interamente liquida = "Temp. Eutettica" (779.4°C, E)

- La temperatura eutettica è inferiore alla temperatura di fusione sia dell'Ag che del Cu.

Al punto eutettico, non c'è intervallo di solidificazione. (~ metallo puro)

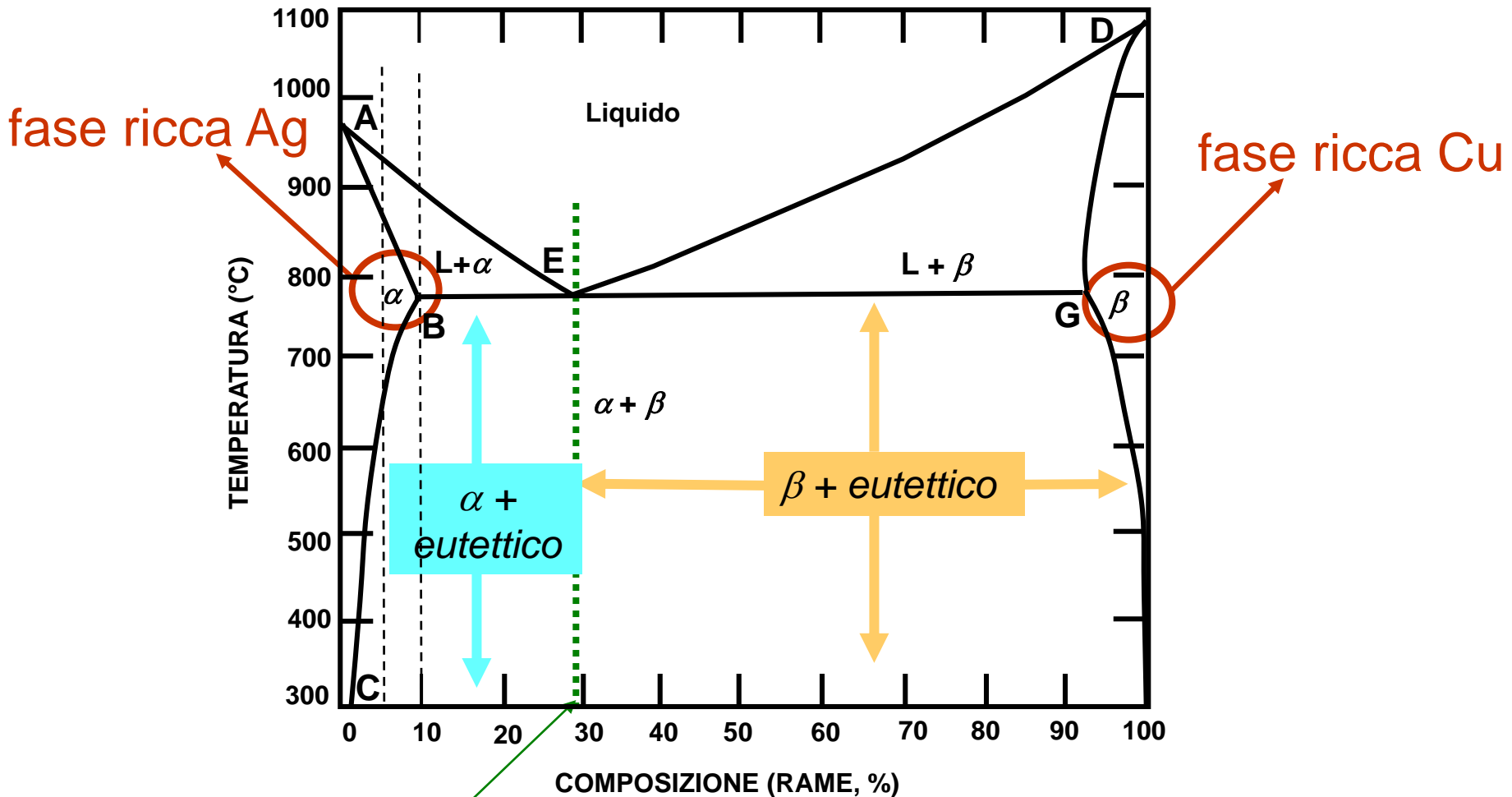
Alla composizione eutettica (72% Ag + 28% Cu), le due fasi spesso precipitano come strati molto fini di una fase sull'altra.

Sistema argento-rame



Composizione Eutettica

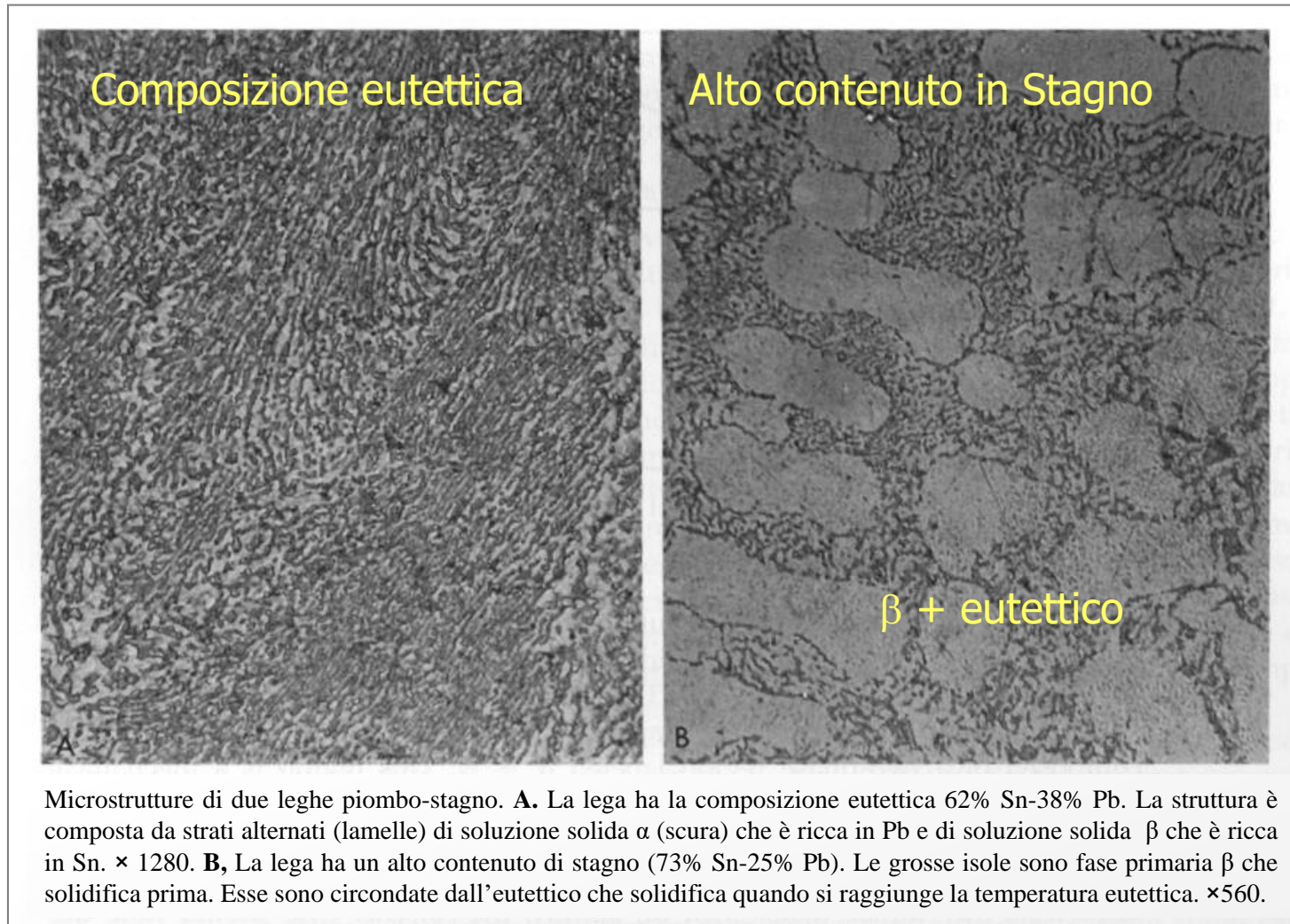
Sistema Argento-Rame



Composizione Eutettica → strati fini di fase α su fase β



Esempio Lega Piombo-Stagno



Microstrutture Eutettiche

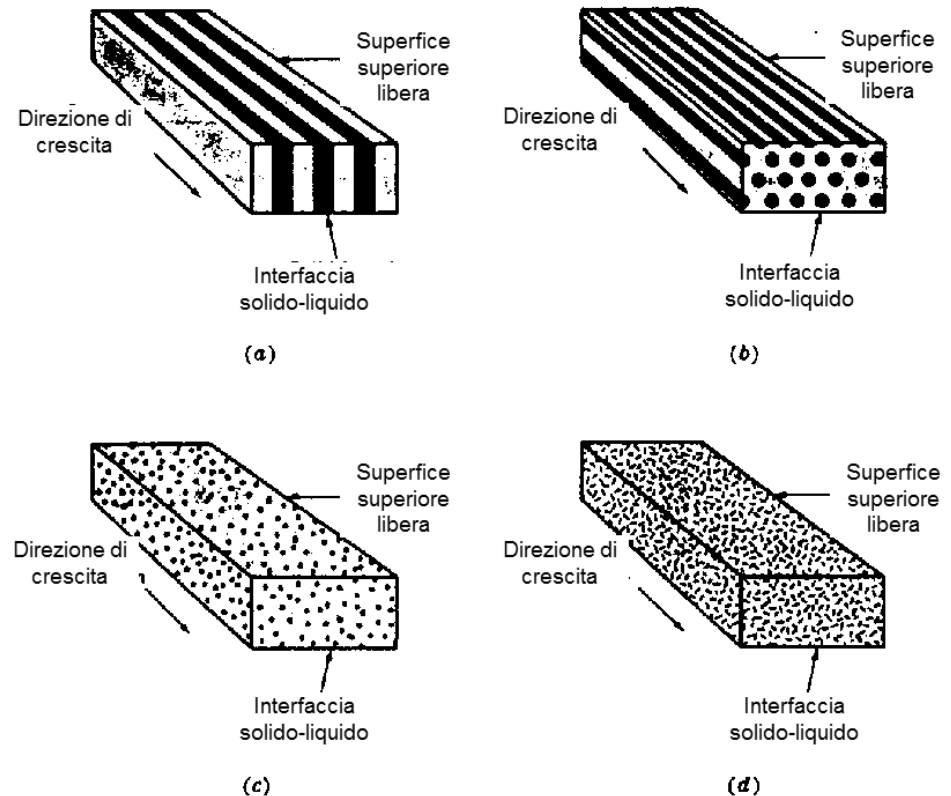
Esiste un certo numero di differenti “morfologie” per le due fasi in una lega binaria eutettica.

Di primaria importanza è la minimizzazione dell’area interfacciale tra le fasi.

Anche la velocità di raffreddamento può avere un effetto importante.

A fianco è una illustrazione schematica di varie microstrutture eutettiche:

(a) lamellare, (b) a cilindro, (c) globulare, e (d) aciculare (o ad aghi).





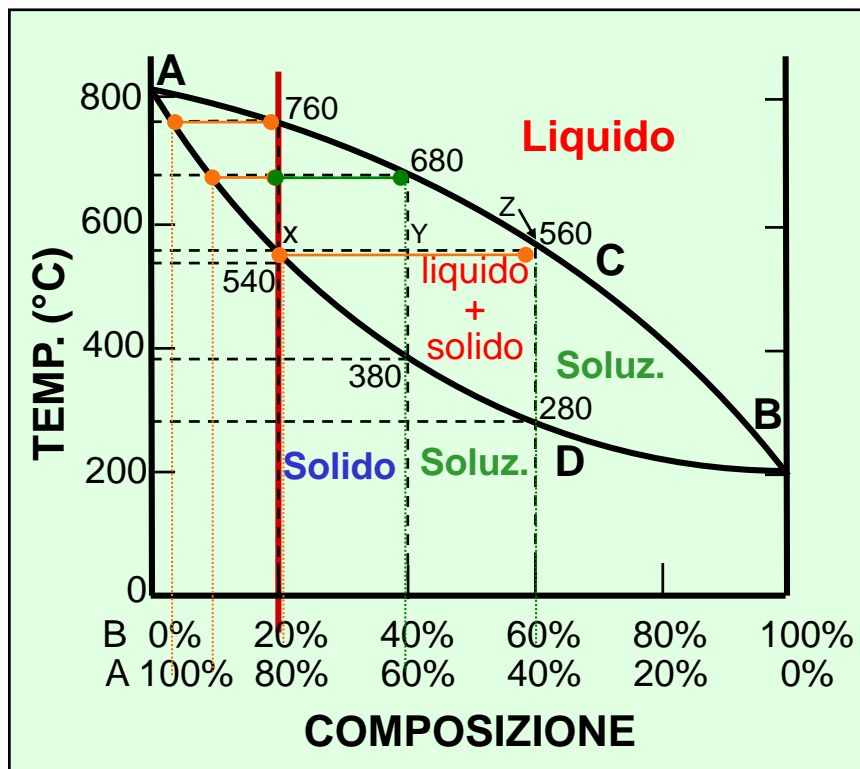
Come leggere un semplice diagramma di fase?

- (1) Composizione di Fasi Liquide e Solide a Varie T
- (2) Quantità di Fasi Liquide e Solide a Varie T



Composizione di Fasi Liquide e Solide a Varie Temperature

Lega (80%A + 20%B)



Quando la temperatura raggiunge i 560°C, il solido è 80%A e il liquido contiene 40%A; sotto i 540°C non c'è liquido e il solido è 80%A.

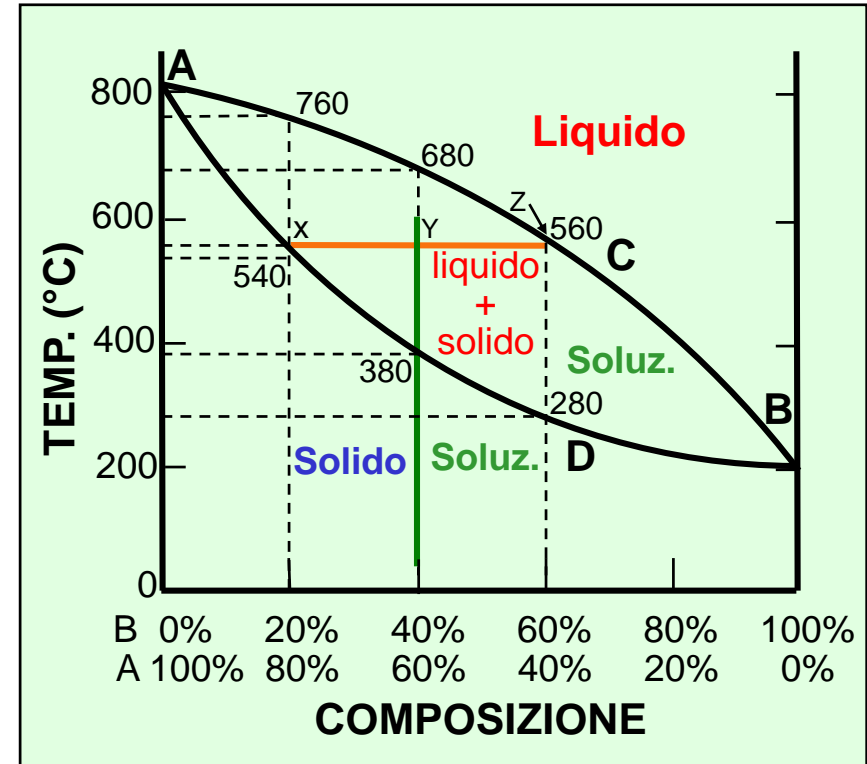
precipitare.

Composizione delle fasi Liquida e Solida a varie temperature per il sistema di lega AB

Temperatura (°C)	80% A e 20% B	
	Liquido	Solido
>760	80% A	Nessuno
760	80% A	97% A
680	60% A	90% A
560	40% A	80% A
<540	Nessuno	80% A

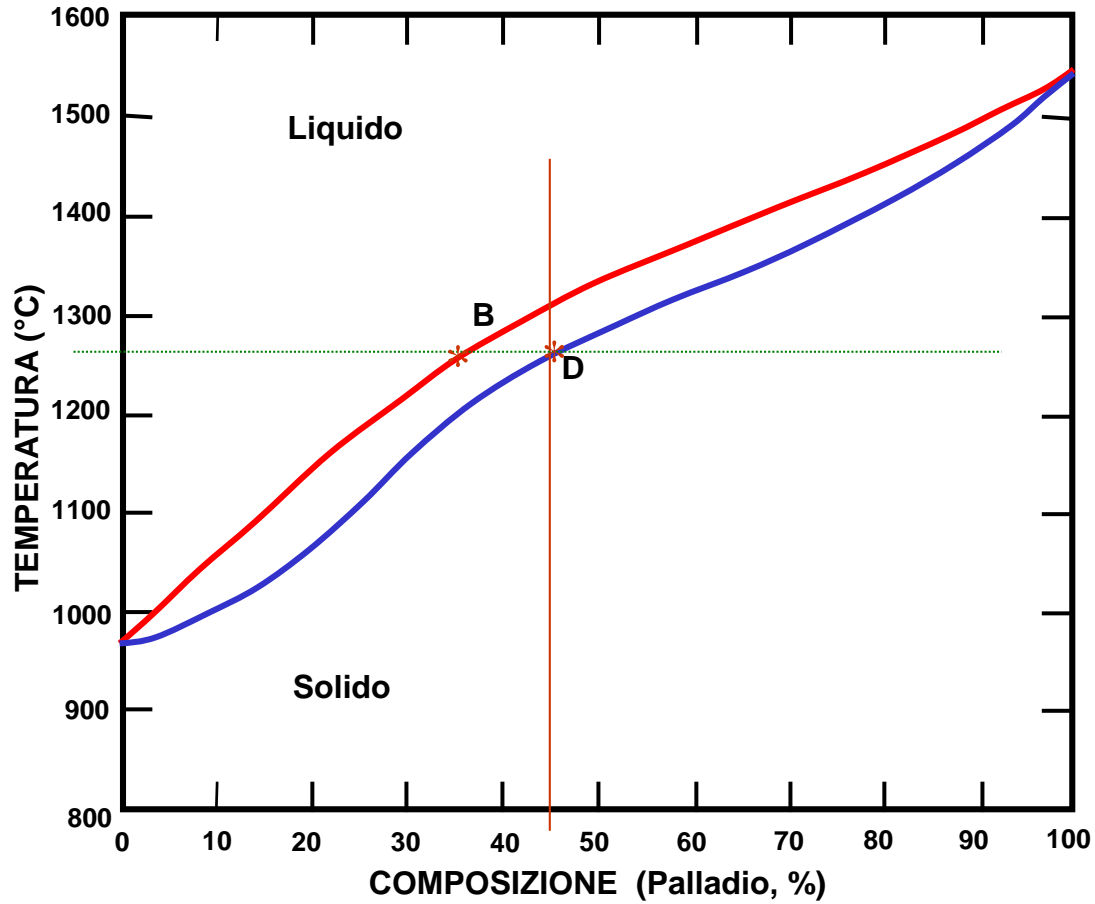
Le quantità relative delle due fasi nella regione liquido-solido si possono determinare a una data temperatura dalla regola della leva inversa.

- A 560°C per composizione 60% A e 40% B
 - Liquido = XY/XZ
 - Solido = YZ/XZ





Esempio: Sistema Argento-Palladio





Microstruttura delle Leghe

Microstruttura Cast

Microstruttura Wrought

Ricristallizzazione e Crescita dei Grani



Microstruttura Cast

- I grani sono comunemente visibili.
- Dimensione dei grani \propto velocità di raffreddamento (velocità alta \rightarrow grani piccoli)
- Le leghe a grana fine (*“equiassili” = uniformi in dimensione e forma*) sono generalmente più desiderabili per applicazioni pratiche \rightarrow proprietà più uniformi.



Microstruttura Battuta

- Lingotti di Metallo → lavorazione caldo/freddo (laminazione, pressatura o trafilatura) → producono severe deformazioni meccaniche nel metallo
 - Per es. fili e bande odontoiatriche
- I grani sono spezzati, rimescolati, e allungati per sviluppare una struttura fibrosa.
- In generale, le proprietà meccaniche sono superiori a quelle della stessa lega cast.



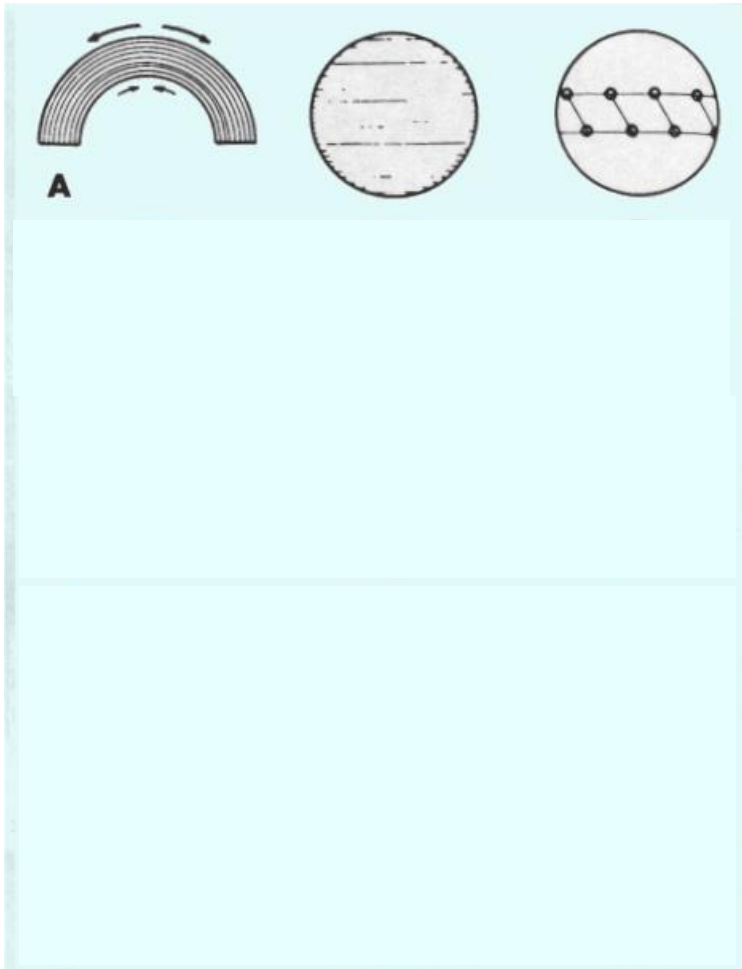
Ricristallizzazione e Crescita dei Grani

- La ricomparsa dei grani o della struttura cristallina quando scaldati o ricotti (normalmente più ovvia nella massa battuta).
- Il grado di ricristallizzazione è correlato con:
 - Composizione della lega e trattamento meccanico
 - Temperatura e durata dell'operazione di riscaldamento



Microstruttura delle Leghe

vista gross. microstruttura cristallo



A. la microstruttura fibrosa e le righe indicano sforzi residui.

B. Riscaldamenti minimi lasciano intatta la struttura fibrosa ma riducono gli sforzi. Il reticolo rimane distorto.

C. La ricottura con più calore consente di alleviare la deformazione del reticolo.

D e E. l'ulteriore riscaldamento causa una perdita della struttura fibrosa e la crescita dei grani, che aumentano di dimensione con l'accresciuta fornitura di calore.



 POLITECNICO DI MILANO



Proprietà delle Leghe



Struttura di Fase vs. Proprietà

- La robustezza di un materiale che esiste in una struttura bifasica è normalmente superiore a quello di una struttura monofase.



Leghe a Soluzione Solida

- Spesso possiedono maggiore resistenza e durezza e una duttilità inferiore a quelle dei due metalli puri.
 - Gli atomi leganti sono assorbiti nella dislocazione, così prevenendo il movimento della dislocazione.
- Possiedono intervalli di fusione e fondono sempre sotto il punto di fusione del metallo più alto-fondente.
- Presentano maggiore resistenza alla corrosione delle leghe multi-fasi, e in certi casi maggiore del metallo puro (per es. Cr + Fe → acciaio).



Leghe Eutettiche

- Sono normalmente più dure e forti dei metalli di partenza e sono spesso molto fragili.
- Posseggono un punto di fusione netto alla composizione eutettica.
- Spesso hanno bassa resistenza alla corrosione
 - L'azione galvanica fra le due fasi ad un livello microscopico può accelerare la corrosione.



Composti Intermetallici

- Sono normalmente molto duri e fragili.
- Le proprietà raramente assomigliano a quelle dei metalli costituenti.
 - Per es. Ag_2Hg_3 nell'amalgama dentale ha proprietà completamente differenti da quelle dell'argento o mercurio puro.



Rafforzamento dei Metalli e delle Leghe

- Principio: l'aumentata interazione delle dislocazioni fa aumentare la robustezza dei materiali.
 - (1) Alterazioni della dimensione dei grani
 - Grani piccoli → ridotta duttilità ma aumento della robustezza, tenacità e pulibilità.

Si può raggiungere mediante:

 - **Quenching** (veloce raffreddamento)
 - Uso di agenti di nucleazione
 - Uso di **raffinatori di grani** per es. Ir → facilita la nucleazione (senza sacrificare la duttilità)
 - Deformazione plastica (lavorazione a freddo)
 - (2) Lavorazione a freddo
 - Indurimento per lavorazione o per sforzo: la laminazione e la pressatura → deformano meccanicamente la lega
 - La forma del grano varia dall'equiassiale a lungo e stretto.
 - Aumenta durezza e resa sotto sforzo ma anche la reattività chimica
 - Diminuisce la duttilità e la resistenza alla corrosione
 - L'effetto dannoso della lavorazione a freddo si può rimuovere con trattamenti termici, ricristallizzazione e crescita dei grani.



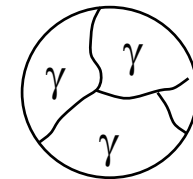
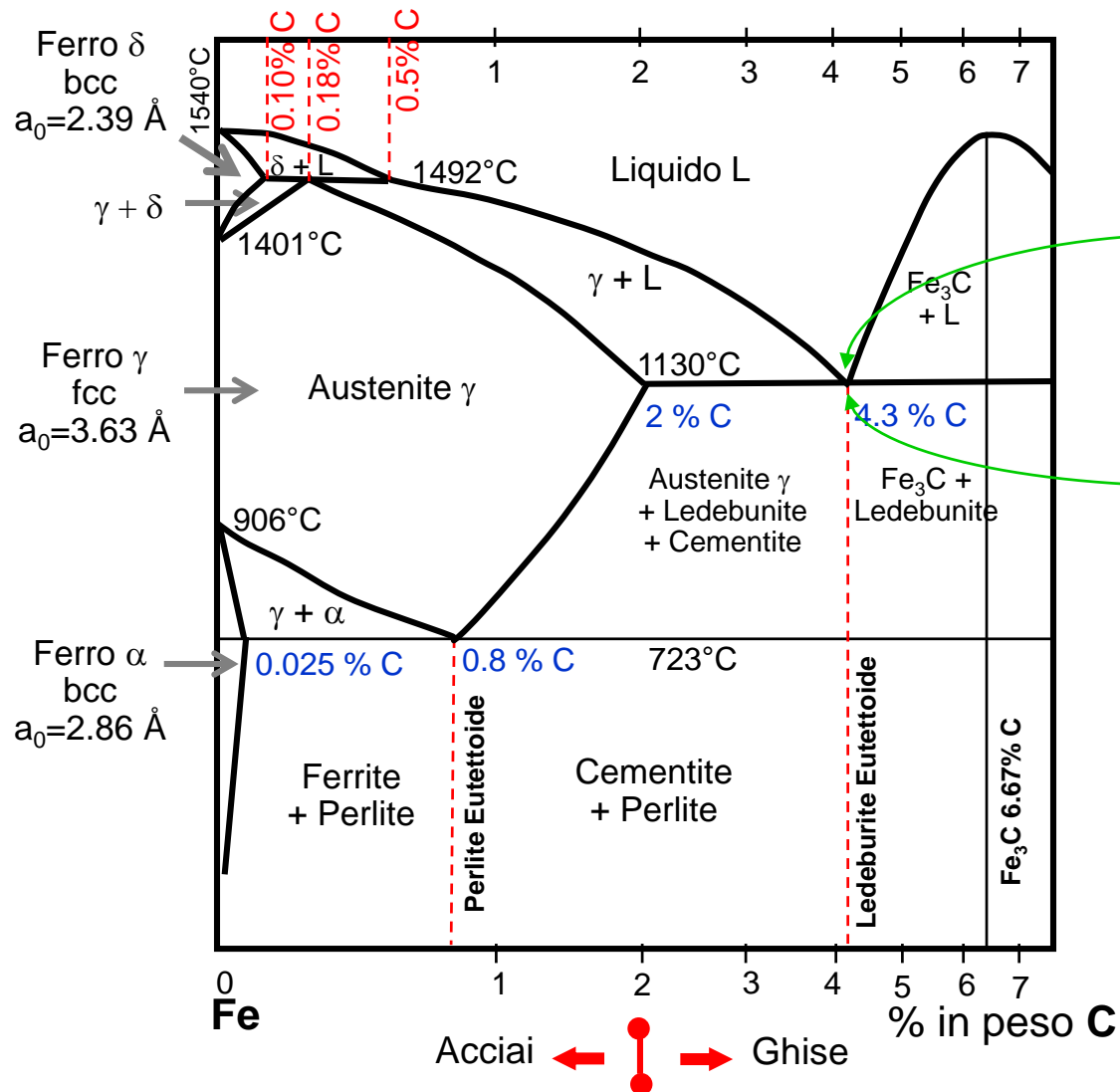
(3) Ricottura

- Riscaldando la lega a temperature sufficientemente alte da alterare le dimensioni dei grani ($1/3 - 1/2$ della temperatura di fusione)
 - Ricristallizzazione e crescita dei grani
 - I grani si convertono da lunghi e stretti a equiassali (convertono il risultato della lavorazione a freddo)

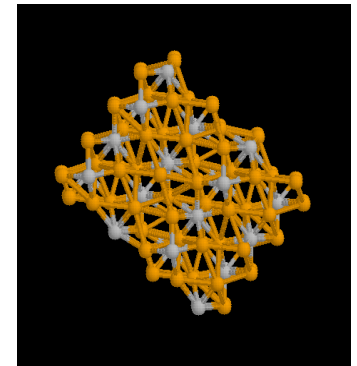
(4) Indurimento soluto

- L'aggiunta di soluto o impurezze atomiche che interagiranno con le dislocazioni.

Il Diagramma di Fase Ferro-Carburo di Ferro



Cementite Fe₃C



Rafforzamento dei Metalli e delle Leghe

(5) Precipitazione o indurimento con l'età

- Si basa sull'abilità di una lega di essere convertita da una singola struttura di fase solida a una che mostra due fasi.
- Quando scaldate a $T <$ punto di fusione, avviene diffusione degli atomi estranei generando un reticolo molto forte che mostra proprietà meccaniche migliori.
- Velocità e lunghezza dell'invecchiamento (tempo e temperatura) si possono manipolare per creare materiali con la combinazione desiderata di proprietà.
- Le interazioni tra dislocazioni e precipitati producono maggiore resistenza e durezza ma duttilità moderata.

