

Solidificazione dei metalli e delle leghe

Nella quasi totalità dei casi i metalli e le loro leghe sono prodotti attraverso processi che si svolgono a temperature elevate, al di sopra del punto di fusione, così che la prima trasformazione che determina le caratteristiche della microstruttura e le proprietà che condizionano le successive possibilità di impiego è rappresentata dalla solidificazione, attraverso la quale si realizza il passaggio dallo stato liquido a quello solido. Per quanto concerne i getti, vale a dire quei manufatti che vengono realizzati versando la lega metallica predisposta all'interno di una forma che riproduce la geometria dell'oggetto da ottenere, la struttura di solidificazione è quella che verrà poi messa in esercizio e pertanto le proprietà finali saranno determinate dalle condizioni sotto le quali si farà avvenire la solidificazione. Negli altri casi il metallo solidificato è assoggettato ad ulteriori operazioni di deformazione plastica, solitamente a caldo ed eventualmente in un secondo tempo a freddo, e di conseguenza la microstruttura, così come le corrispondenti proprietà, verrà modificata da tali operazioni e dai trattamenti termici che, ove necessario, verranno eventualmente eseguiti sui semilavorati intermedi o sui prodotti finiti ottenuti.

La solidificazione dei metalli e delle leghe metalliche avviene, come la maggior parte delle trasformazioni di fase, per **nucleazione ed accrescimento**.

Per illustrare il fenomeno, si prenderà in esame il caso più semplice, rappresentato dalla solidificazione di un metallo puro.

Da un punto di vista meramente fenomenologico la trasformazione di solidificazione può essere rappresentata come in Fig. 1, dove il metallo liquido contenuto in un ciotolo al raffreddamento vede la formazione (al suo interno o in corrispondenza delle pareti del recipiente) di alcuni nuclei solidi nei quali semplicemente gli atomi, invece che avere come nel liquido un arrangement casuale ed una discreta mobilità attorno alla posizione che occupano, sono organizzati in una struttura geometricamente regolare con una ridotta mobilità attorno alla posizione che hanno assunto; nel seguito l'ulteriore sottrazione di calore provoca l'accrescimento dei nuclei mediante un continuo apporto di ulteriori atomi attraverso l'interfaccia liquido-solido. La fase di accrescimento termina allorquando i fronti di crescita si incontrano, determinando la scomparsa totale della fase liquida.

Volendo entrare più nel dettaglio, va innanzitutto considerato che per il metallo puro dell'esempio in esame esiste una ben precisa temperatura di fusione T_f , in corrispondenza della quale si ha l'equilibrio fra la fase solida e quella liquida; la trasformazione da liquido a solido avviene in condizioni di temperatura costante, come è immediato desumere dall'applicazione della regola delle fasi: $v = c_i + m - f$, dalla quale la varianza di un sistema in cui si ha un solo componente indipendente c_i , il metallo puro, un solo fattore fisico f influente sull'equilibrio (la temperatura, in quanto la pressione non può avere influenza non essendo presenti fasi gassose) e due fasi in equilibrio (quella solida e quella liquida) risulta pari a 0 (sistema zerovariante); la sottrazione di calore con cui procede la solidificazione non porta ad una diminuzione di temperatura, bensì ha lo scopo di asportare il calore latente di fusione.

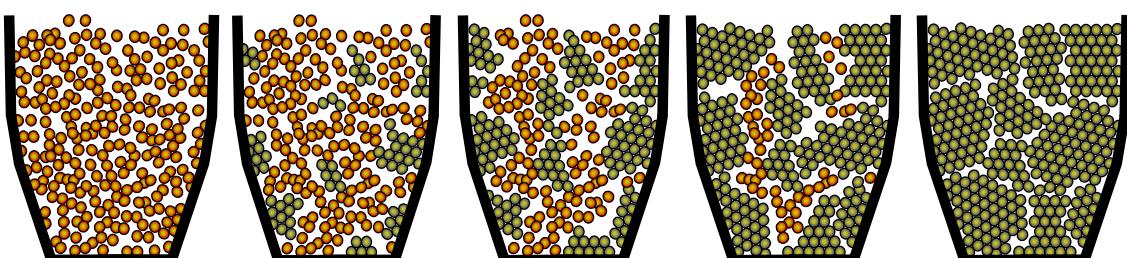


Fig. 1 - **Nucleazione** in seno al liquido di germi di cristalli allo stato solido e loro **accrescimento**, con formazione di giunti intergranulari (**bordi di grano**) in corrispondenza dell'incontro dei fronti di accrescimento, che delimitano zone con struttura cristallina con differente orientazione

Ad una temperatura appena superiore al punto di fusione è stabile lo stato liquido, sulle cui caratteristiche il grado di conoscenza raggiunto è ad oggi ancora piuttosto scarso. Infatti, contrariamente allo stato gassoso ed a quello solido, che hanno come modelli rispettivamente il gas perfetto e le strutture cristalline, non esiste alcun modello col quale si possano descrivere in maniera adeguata le proprietà dello stato liquido.

Da un lato, la modesta variazione di densità che accompagna la fusione suggerisce che gli atomi siano anche allo stato liquido ancora sufficientemente vicini da scambiarsi forze di apprezzabile entità (si ricorda che per i metalli con struttura compatta si ha una contrazione di volume pari a 2 ÷ 6%; unica eccezione è il bismuto che nella solidificazione presenta un aumento di volume). Dall'altro lato, va altresì considerato che essi posseggono una notevole libertà di movimento relativo, in quanto un corpo allo stato liquido non possiede forma propria ma assume quella del recipiente che lo contiene. Per conciliare fra loro queste due opposte osservazioni si ammette, in accordo con i risultati ottenuti mediante l'utilizzo di raggi X, che un liquido non possegga uno stato di ordine a largo raggio ma ne possegga uno a corto raggio; in altri termini, si ammette che esso contenga localmente piccoli raggruppamenti atomici regolari, i quali prefigurano la disposizione completamente ordinata caratteristica dello stato solido. Tali raggruppamenti hanno tuttavia un'esistenza effimera, formandosi e dissolvendosi continuamente per effetto dell'agitazione termica.

Si supponga ora di far scendere la temperatura immediatamente al di sotto di quella di fusione. Nonostante la minima energia libera competa in questo caso allo stato solido, è chiaro che non ci si può attendere una solidificazione simultanea di tutto il volume del metallo. Ciò potrebbe accadere soltanto se i movimenti di tutti gli atomi risultassero coordinati in modo tale da dare luogo ad una configurazione regolare su grandi distanze, il che è estremamente improbabile. Risulta invece abbastanza facile che alcuni di quei raggruppamenti ordinati originatisi in virtù del caso (d'ora in poi verranno chiamati "embrioni") divengano stabili e possano crescere per apporto di atomi alla loro superficie: ciascuno di essi rappresenta allora un "nucleo di solidificazione". Ammesso per semplicità che gli embrioni siano di forma sferica, è facile mostrare che la loro trasformazione in nuclei è condizionata al raggiungimento di un certo raggio minimo. Ciò discende direttamente dal fatto che la variazione di energia libera associata con la nascita di un embrione è la somma di due contributi di segno opposto, l'uno proporzionale al volume e l'altro proporzionale alla superficie dell'embrione stesso. L'origine del primo termine è evidente, poiché è noto che la solidificazione produce un abbassamento di energia libera; pertanto, detta ΔG_v la differenza di energia libera per unità di volume fra la fase liquida e quella solida, la nascita di un embrione di raggio r comporta una variazione di energia libera pari a $-(4\pi r^3/3) \cdot \Delta G_v$. Il secondo contributo deriva invece dal fatto che fra gli atomi che costituiscono l'embrione e quelli esterni ad esso che sono allo stato liquido esiste una superficie di separazione alla quale compete una specifica energia; si può ritenere che gli atomi situati alla superficie dell'embrione si trovino in una condizione in qualche modo intermedia fra stato liquido e stato solido e, di conseguenza, posseggano un'energia libera superiore a quella degli atomi presenti in una delle due fasi. L'energia libera relativa all'unità di area dell'interfaccia fra due fasi diverse viene solitamente indicata con il simbolo γ e pertanto derivante dalla formazione della nuova superficie è uguale a $4\pi r^2 \cdot \gamma$. In definitiva la variazione totale di energia libera prodotta dalla nascita di un embrione risulta espressa come segue:

$$\Delta G = -(4\pi r^3/3) \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma$$

ed il suo andamento in funzione del raggio r è illustrato nella Fig. 2.

Il valore di ΔG risulta passare per un massimo ΔG^+ in corrispondenza di un certo raggio critico r_c il cui valore è ricavabile uguagliando a zero la derivata rispetto ad r della precedente equazione:

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

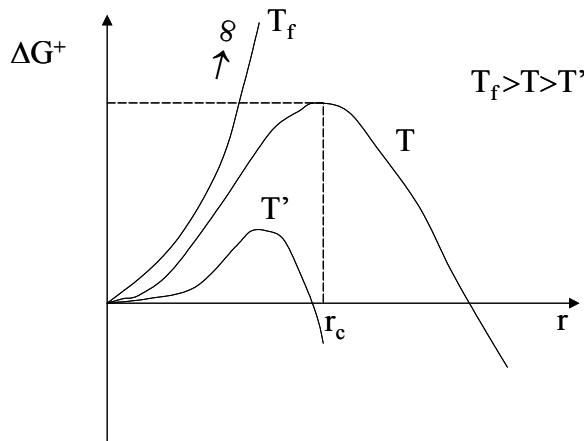


Fig. 2

Per sostituzione nella prima equazione si ricava poi:

$$\Delta G^+ = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4}{3}\pi\gamma r_c^2$$

Gli embrioni con raggio inferiore ad r_c non possono crescere e divenire nuclei, in quanto ciò produrrebbe un aumento di energia libera; essi pertanto si dissolvono nuovamente e scompaiono per effetto dell'agitazione termica. Gli embrioni con raggio superiore ad r_c risultano al contrario stabili, in quanto la loro crescita è favorita dalla conseguente diminuzione di energia libera.

D'altra parte il valore di r_c , e di conseguenza anche quello di ΔG^+ , varia con la temperatura (come schematicamente indicato in Fig. 2), il che è dovuto soprattutto alle variazioni di ΔG_v , poiché γ è scarsamente influenzata dalla temperatura e può considerarsi in prima approssimazione costante. Per definire come questo influisca sulla velocità di nucleazione (intesa come numero di nuclei che si formano per unità di volume nell'unità di tempo) si consideri che la probabilità che si formi un embrione di dimensioni critiche (ossia di raggio r_c) è data da $\exp(-\Delta G^+/RT)$, dove ΔG^+ si intende ora riferita ad una mole di metallo e T è la temperatura assoluta. Pertanto la velocità di nucleazione, che dipende dal numero di embrioni critici per unità di volume, sarà proporzionale a detto valore.

Alla temperatura di fusione T_f essendo $\Delta G_v = 0$, risulta $\Delta G^+ = \infty$ e non è quindi possibile che si formi alcun nucleo; per registrare una velocità di nucleazione apprezzabile è necessario che risulti $\Delta G_v > 0$, cioè che la temperatura scenda sia pur di poco al di sotto del punto di fusione del metallo. Per questo motivo si suole dire che ΔG_v rappresenta la "forza motrice" della nucleazione.

Abbassando ulteriormente la temperatura, la differenza di energia libera fra la fase liquida e quella solida cresce continuamente e ciò dà luogo ad un progressivo aumento della velocità di nucleazione, tant'è che la velocità di nucleazione passa per un massimo che può anche trovarsi considerevolmente al di sotto del punto di fusione (Fig. 3).

La conclusione principale ricavabile dalle precedenti considerazioni è che la solidificazione non può innescarsi se la temperatura non si abbassa al di sotto del punto di fusione del metallo; si dice allora che il liquido è soggetto a "sovraraffreddamento".

Qualora i nuclei siano disposti a caso nell'intera massa metallica (situazione denominata "**nucleazione omogenea**") l'entità del sovraraffreddamento è notevole, potendo anche raggiungere l'ordine di grandezza delle centinaia di gradi. Ciò rappresenta tuttavia l'eccezione piuttosto che la regola, perché generalmente la nucleazione è "**eterogenea**", vale a dire avviene all'interfaccia fra il metallo liquido ed il contenitore o la forma, oppure, in seno al liquido, è provocata da piccole

particelle solide presenti come impurezze, inclusioni, altre fasi, oppure da “inoculanti” (particelle di proposito introdotte nel liquido).

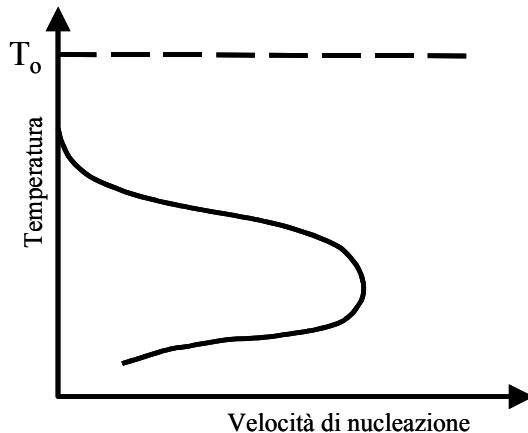


Fig. 3

Tali particelle agiscono, tramite un meccanismo non ancora perfettamente definito, come nuclei già formati e quindi, in pratica, l'entità dei sovraraffreddamento non supera l'ordine di grandezza di alcuni gradi. Solo in condizioni molto particolari (ad esempio nella solidificazione di minuscole gocce metalliche di grande purezza) è possibile osservare i grandi sovraraffreddamenti caratteristici della nucleazione omogenea.

Passando a considerare le condizioni di crescita dei nuclei, due sono i fattori fondamentali che influiscono su di esse: il primo è la temperatura, il secondo la struttura cristallina del solido.

Ci si può rendere conto dell'influenza della temperatura pensando che la velocità di crescita di un nucleo deriva dalla differenza fra il numero degli atomi che nell'unità di tempo passano dal liquido al solido (sotto l'effetto dell'agitazione termica) ed il numero degli atomi che a causa dello stesso fenomeno compiono il cammino inverso. Alla temperatura di fusione il solido ed il liquido sono in equilibrio termodinamico, il che vuol dire che le intensità di questi due flussi di materia si equivalgono e la superficie di separazione fra le due fasi rimane stazionaria. La “forza motrice” per la crescita o la dissoluzione dei cristalli solidi è ancora l'energia libera differenziale ΔG_v , dal cui segno dipende quale dei due flussi conduca ad una diminuzione di energia libera e sia quindi in grado di prevalere sull'altro.

Tenendo presente che fra i vari punti di una massa liquida in corso di raffreddamento esistono sempre differenze di temperatura più o meno grandi, si possono formulare due importanti principi:
a) una volta che siano nati dei nuclei di solidificazione stabili, la loro crescita risulta continuamente accelerata qualora l'interfaccia solido-liquido si sposti verso zone a temperatura più bassa, mentre subisce un rallentamento se il gradiente di temperatura è diretto in senso contrario;
b) perchè la solidificazione del metallo giunga a termine, il liquido deve sempre trovarsi in condizioni di sovraraffreddamento.

La struttura della fase solida influenza le condizioni di crescita dei nuclei in quanto un cristallo tende a svilupparsi preferenzialmente lungo determinate direzioni. Ciò dipende dal fatto che non tutti i piani cristallografici possiedono la stessa capacità di alloggiare gli atomi provenienti dal liquido, ciascun piano è caratterizzato da una certa disposizione atomica, che può essere più o meno “compatta”, e sono appunto le disposizioni meno compatte che offrono le più ampie cavità per alloggiare e trattenere gli atomi del metallo provenienti dal liquido. Per quanto riguarda le strutture cubiche, fra i principali piani cristallografici quelli del tipo {100} sono particolarmente “aperti”, il che spiega perchè in tale struttura le direzioni $<100>$ rappresentino direzioni di crescita preferenziale. Nella struttura esagonale la stessa parte spetta invece alle direzioni $<1010>$. E' da

osservare, a questo proposito, che proprio a causa del rapido movimento dei piani meno compatti un cristallo in corso di crescita tende a sviluppare maggiormente le facce perpendicolari alle direzioni non privilegiate.

Tutte le considerazioni fatte fino ad ora si riferiscono, è bene ricordarlo, a metalli puri. I concetti base sono però applicabili anche al caso delle leghe, purchè si tenga presente che in queste ultime interviene un fattore supplementare, cioè la composizione chimica. Ma le differenze di comportamento fra i metalli puri e le leghe possono essere chiarite passando direttamente ad esaminare il meccanismo di solidificazione dei lingotti.

Macrostruttura dei lingotti

Nella prima fase del ciclo di fabbricazione di gran parte delle leghe metalliche vengono per lo più prodotti lingotti di forma semplice, colando il metallo liquido in una forma anch'essa metallica (lingottiera) ed estraendo successivamente il lingotto una volta ultimata la solidificazione.

Attualmente, fatta eccezione per quei prodotti di grandi dimensioni che per essere fabbricati necessitano di lingotti di partenza di peso elevato, si è affermato in maniera incontrastata il processo di "colata continua", in cui il prodotto colato (billetta, blumo o slebo, tutti di sezione trasversale inferiore a quella dei lingotti) viene estratto con continuità dall'estremità inferiore aperta di una lingottiera speciale, alimentata dall'alto con il metallo liquido. Le considerazioni che vengono nel seguito riportate sono sostanzialmente valide per entrambi i processi, tranne quando diversamente precisato.

Per quanto concerne la macrostruttura di un lingotto è opportuno fare riferimento a quanto si può direttamente osservare visivamente dopo aver provveduto ad eseguire una sezione trasversale del lingotto stesso, avendone quindi attaccato la superficie con un apposito reattivo così da poter eseguire l'esame macrografico. Nel caso più generale risulteranno nettamente evidenziate tre zone distinte, come schematicamente illustrato in Fig. 4:

- una zona periferica, detta **zona di pelle**, costituita da moltissimi e minuti cristalli (denominati correntemente grani) non distinguibili ad occhio nudo; all'esame con i raggi X i piani cristallografici di questi grani rivelano delle orientazioni del tutto casuali;
- una zona intermedia, detta **colonnare**, formata da grani fortemente allungati nella direzione perpendicolare alla parete della lingottiera, con una sezione trasversale piuttosto grande (dell'ordine di parecchi mm^2); questi cristalli mostrano di possedere un'orientazione preferenziale assai marcata, nel senso che il loro asse coincide praticamente con una delle direzioni di crescita privilegiate;
- una zona centrale, denominata **zona equiassica**, costituita da grossi cristalli sviluppati in misura uguale in tutte le direzioni (per questo sono detti equiassici) e di nuovo esenti da orientazioni preferenziali.

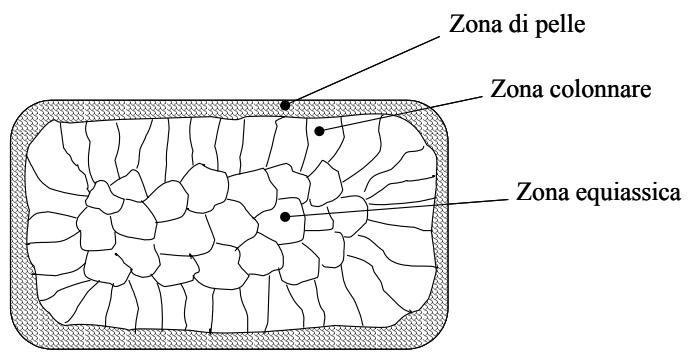
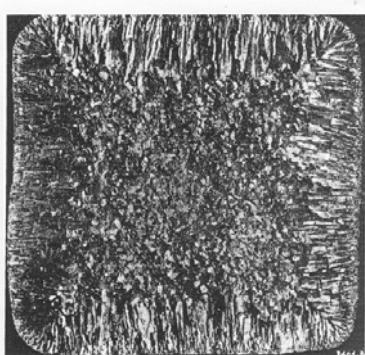


Fig. 4

Per chiarire i meccanismi attraverso i quali prende origine la macrostruttura descritta, si inizi con il considerare il caso di un metallo puro.

Non appena il liquido viene versato nella lingottiera, si ha una forte dissipazione di calore attraverso le pareti di quest'ultima, per cui il calore di sovrariscaldamento rispetto alla temperatura di fusione viene smaltito molto rapidamente. All'inizio della solidificazione si può supporre che la distribuzione della temperatura nel metallo sia definita dalla curva "a" della Fig. 5, nella quale è rappresentata una sezione longitudinale della lingottiera: mentre al centro la temperatura rimane approssimativamente uguale alla temperatura di fusione del metallo T_f , alla periferia ha luogo un sensibile sovraraffreddamento.

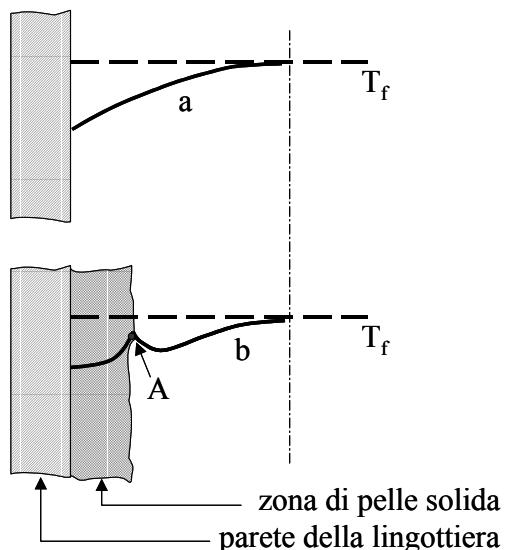


Fig. 5

Quando l'entità del sovraraffreddamento diviene tale da dar luogo ad una velocità di nucleazione molto elevata, nascono in seno al liquido innumerevoli cristalli orientati casualmente, essi crescono con grande velocità e giungono in breve tempo a mutuo contatto, esaurendo il liquido che li circonda: si forma così la zona di pelle.

Nel frattempo, però, viene emesso il calore latente di fusione e di conseguenza la temperatura del metallo prossimo alle pareti della lingottiera risale fin quasi a T_f . Si genera così una distribuzione della temperatura (curva "b" della Fig. 5) caratterizzata dalla presenza in A di un cosiddetto "punto di inversione" del gradiente, il che significa che dalla superficie della zona di pelle il calore si trasmette, sia verso l'esterno attraverso il solido, sia verso il centro della lingottiera attraverso il liquido.

Pertanto, nella zona ad immediato contatto con il solido la velocità di nucleazione risulterà drasticamente ridotta, essendo pressoché sparito il sovraraffreddamento; i cristalli già formatisi possono però continuare a svilupparsi, il che avviene secondo uno speciale meccanismo noto sotto il nome di "crescita dendritica", l'origine di tale denominazione risiede nel fatto che questi grani assumono nel corso del loro sviluppo una caratteristica forma ramificata.

Per illustrare il meccanismo della crescita dendritica si prenderà in esame la Fig. 6, che rappresenta una sezione trasversale della lingottiera: i grani situati alla superficie della zona di pelle tendono a svilupparsi, sotto l'azione del leggero sovraraffreddamento presente all'interfaccia solido-liquido, secondo le loro direzioni preferenziali di crescita. Tale crescita risulta inoltre continuamente accelerata, poichè l'interfaccia stessa si muove lungo direzioni caratterizzate da un gradiente di temperatura negativo. Fra tutte queste possibili direzioni ve n'è una, cioè quella perpendicolare alla

parete della lingottiera, lungo la quale il gradiente di temperatura è massimo, pertanto, quando un qualsiasi cristallo opportunamente orientato inizia a crescere proprio secondo tale direzione, esso si svilupperà con una velocità di gran lunga maggiore di quella di tutti gli altri, non solo, ma emettendo lateralmente il suo calore di fusione bloccherà la crescita dei cristalli adiacenti, qualunque sia la loro orientazione.

Hanno così origine i "rami primari" delle dendriti, disposti a intervalli regolari lungo tutto il perimetro della lingottiera. Supposto inoltre che il metallo abbia una struttura cubica e tenendo presente che un gradiente di temperatura negativo si stabilisce pure nella direzione ortogonale all'asse dei rami primari, si comprende la possibilità di crescita dei "rami secondari" rappresentati in Fig. 6. E' da notare infine che, escludendo idealmente variazioni di temperatura lungo l'altezza della lingottiera, il profilo del solido in un dato istante può essere supposto uguale in qualsiasi sezione trasversale della medesima.

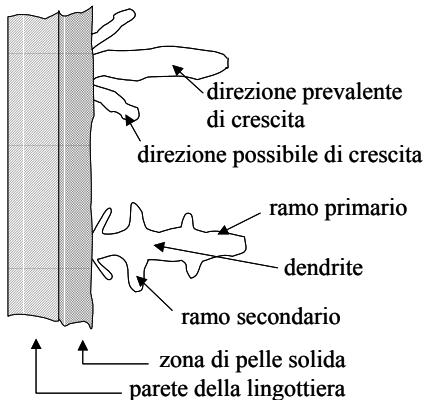


Fig. 6

Le dendriti continuano a svilupparsi finché i loro rami secondari non vengono in mutuo contatto, arrestandosi a vicenda. Solidifica poi il liquido rimasto negli spazi interdendritici e si forma così una prima parte della zona colonnare. A questo punto (corrispondente circa alla solidificazione del 10% del volume totale del metallo) il meccanismo di crescita della zona colonnare cambia natura. A causa infatti di tutto il calore di fusione che è stato emesso, il "pozzo" della curva "b" di Fig. 4 risulta colmato e la temperatura torna a decrescere monotonicamente dal centro alla periferia della lingottiera (le sue variazioni saranno però sensibilmente più piccole che all'inizio). Allora la crescita dendritica non può proseguire, perché altrimenti l'interfaccia solido-liquido dovrebbe spostarsi entro zone con gradiente di temperatura positivo; anzi, se per caso un cristallo tende a svilupparsi più degli altri, la sua crescita risulta subito rallentata ed esso è costretto ad attendere lo sviluppo di quelli adiacenti. Di conseguenza, tutti i grani allungati che costituiscono la regione colonnare crescono di pari passo; si forma cioè un "fronte di solidificazione" piano, che si muove verso il centro della lingottiera. La sua velocità dipende da quanto calore viene dissipato all'esterno nell'unità di tempo, poiché questo calore deve uguagliare il calore di fusione che viene man mano emesso nel corso della solidificazione; l'entità del sovraraffreddamento si aggiusta automaticamente in modo da mantenere tale situazione di equilibrio. Per i metalli puri colati in lingottiere metalliche, la solidificazione procede di solito in questo modo fino al suo completamento; in altri termini, nel caso dei metalli puri manca nei lingotti la zona equiassica. Se però la dissipazione di calore è molto modesta (condizione sperimentabile facilmente lasciando raffreddare il metallo entro un cugnolo di materiale refrattario), può divenire importante la nucleazione al centro della lingottiera, il che rende possibile la formazione della zona equiassica. Ma di quest'ultima è più opportuno trattare a proposito delle leghe, per le quali rappresenta un fenomeno caratteristico.

La solidificazione delle leghe avviene, per quanto riguarda la formazione della zona di pelle e l'inizio della crescita dendritica, nello stesso modo dei metalli puri.

Nelle leghe la crescita dendritica può tuttavia proseguire anche in regioni con gradiente di temperatura positivo, in virtù di un altro tipo di sovraraffreddamento, detto "di composizione". Si esamineranno, in particolare, i fenomeni che avvengono durante la solidificazione di una lega binaria caratterizzata da una certa concentrazione c_0 del componente B (il relativo diagramma di equilibrio è schematicamente rappresentato nella Fig. 7a).

Dapprima si forma la zona di pelle, il che avviene tanto rapidamente che la composizione chimica dei suoi grani può considerarsi la stessa del liquido di partenza. Nel frattempo la temperatura della superficie del solido risale fino ad un valore T_1 , appena inferiore all'ordinata della curva del liquidus corrispondente a c_0 . Allora la velocità di solidificazione risulta drasticamente ridotta e si può pertanto supporre che all'interfaccia solido-liquido le composizioni chimiche delle due fasi in mutuo contatto debbano essere definite dal diagramma di equilibrio. A ciò si giunge per stadi successivi. Appena inizia a formarsi la zona colonnare, dal liquido di composizione c_0 si separa una fase solida di composizione non ben definibile, ma comunque molto prossima a quella indicata come c_1 nella Fig. 7a. Da tale fase viene pertanto espulso un eccesso di atomi del componente B, atomi che dovrebbero disperdersi all'istante in tutto il liquido, in modo da omogeneizzarne la composizione al valore c'_1 . Ma ciò non può evidentemente accadere, nonostante l'intervento della diffusione e la presenza di moti convettivi; quindi il liquido che si trova a immediato contatto con la superficie del solido si arricchisce in atomi di B. Per tale motivo anche il solido che continua a formarsi diviene più ricco in costituente B, la temperatura si abbassa ed infine si raggiunge la situazione di equilibrio illustrata nella Fig. 7b. Le composizioni del solido e del liquido in contatto sono quelle corrispondenti, nel diagramma di stato, alla temperatura T_2 ; esse rimangono invariate al procedere della solidificazione poiché l'eccesso di costituente B, che viene man mano espulso dal solido, può essere disperso nel liquido per effetto della forte differenza di concentrazione ($c'_2 - c_0$). Inoltre, la composizione chimica della massa liquida può considerarsi sempre uguale a quella di partenza (in effetti la concentrazione del costituente B tenderà lentamente ad aumentare).

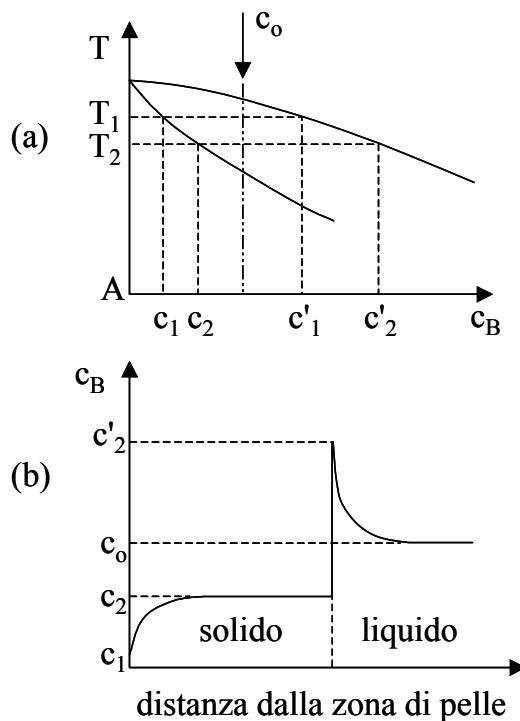


Fig. 7

Ora è possibile dimostrare che, nelle condizioni descritte, il meccanismo di crescita rimane di tipo dendritico anche qualora il gradiente di temperatura a partire dalla superficie del solido sia positivo. A questo scopo si osservi la Fig. 8a, nella quale è rappresentato l'andamento (approssimativo) della temperatura di liquidus della lega in funzione della distanza dalla superficie del solido, andamento che è caratterizzato da una brusca salita iniziale, corrispondente alla brusca variazione di composizione illustrata in Fig. 8b.

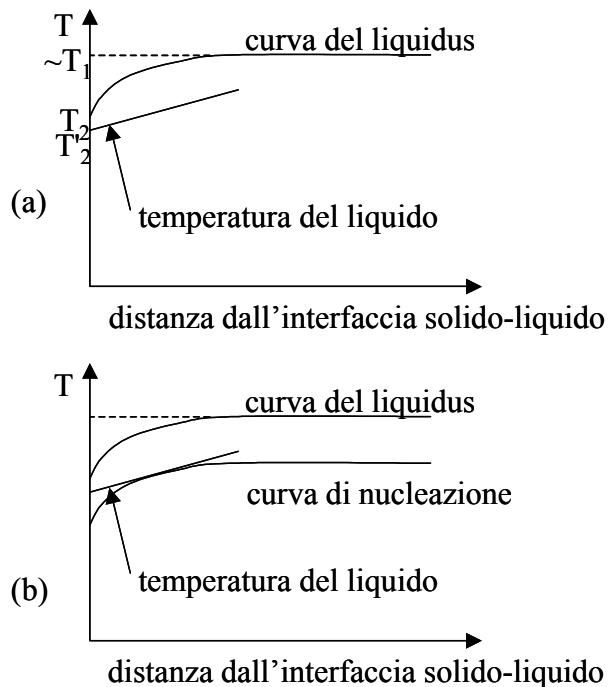


Fig. 8

La distribuzione effettiva della temperatura è invece rappresentabile con buona approssimazione mediante un diagramma rettilineo (si noti la piccola differenza fra T_2 e T_2' , che esprime il leggero sovraraffreddamento esistente all'interfaccia solido-liquido). Si può quindi constatare che il sovraraffreddamento della lega, espresso dalla differenza fra la temperatura del liquidus e quella effettiva, aumenta non appena ci si allontana dalla superficie del solido, nonostante il gradiente di temperatura sia positivo, è questo appunto il “sovraraffreddamento di composizione”. Esso consente la prosecuzione della crescita dendritica, tranne che nel caso molto particolare in cui l'ampiezza della zona soggetta a tale tipo di sovraraffreddamento sia troppo esigua. La crescita dendritica della zona colonnare non può tuttavia concludersi nelle condizioni di Fig. 8b, condizioni caratterizzate da una composizione pressoché costante dei solido e del liquido. Infatti, quando le diverse ramificazioni cristalline giungono a breve distanza l'una dall'altra, la concentrazione del componente B nella fase liquida prende ad aumentare rapidamente e, di conseguenza, il solido che si forma per ultimo negli spazi interdendritici risulta molto più ricco in atomi di B di quello separatosi per primo.

Mentre si susseguono gli avvenimenti descritti, le differenze di temperatura fra i vari punti del liquido vanno diminuendo. Tale diminuzione diviene poi particolarmente sensibile nell'istante in cui, per effetto della contrazione termica del solido, il lingotto si distacca dalla lingottiera. Allora la solidificazione colonnare subisce un brusco rallentamento ed ha invece inizio la formazione della zona equiassica. Come ciò accade è illustrato con maggior precisione nella Fig. 8b. In essa, al di sotto della curva del liquidus si è tracciata una seconda curva che indica l'inizio della nucleazione. Teoricamente ciò è inesatto, poiché si sa che la velocità di nucleazione si annulla solo alla

temperatura del liquidus, ma dal punto di vista pratico è possibile fare riferimento ad una temperatura alla quale il numero dei nuclei che si formano nell'unità di tempo diviene importante per il proseguimento della solidificazione. Pertanto, quando la retta che descrive l'andamento della temperatura nel liquido, diviene tangente alla curva in oggetto, ha inizio, ad una certa distanza dalla superficie del solido, un rapido processo di nucleazione, e, perciò, comincia a formarsi la zona equiassica. Questi nuclei crescono poi dendriticamente poichè, emettendo il calore di fusione, creano attorno ad essi un'inversione del gradiente di temperatura (Fig. 9). A differenza però delle dendriti della zona colonnare, il cui meccanismo di crescita è sostanzialmente di tipo bidimensionale, le dendriti della zona equiassica si sviluppano lungo una terna di direzioni mutuamente ortogonali (sempre supponendo che la struttura sia cubica).

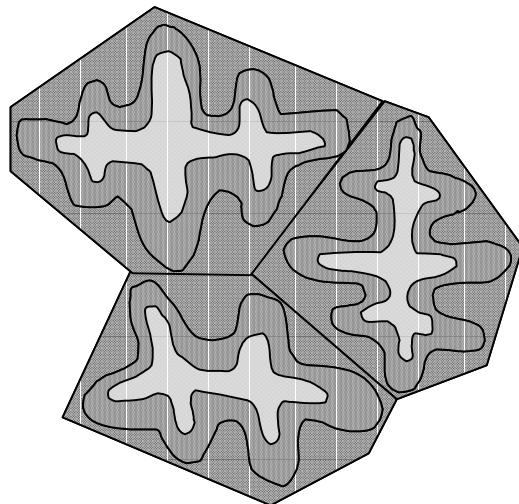


Fig. 9