



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 721

DATA: 07/10/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Rossi A.

MATERIA: Scienza e Tecnologia dei Materiali

Prof. Badini

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

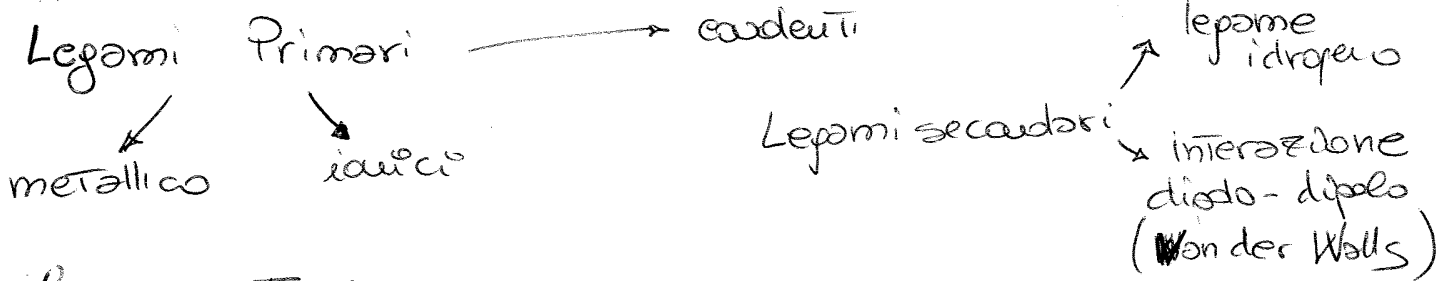
Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Scienza e Tecnologia dei Materiali

LEGAMI Chimici

Gli atomi nello stato legato sono in una condizione energetica più stabile. In generale i legami possono essere divisi in due gruppi: primari (forti) e secondari (deboli)



legame Ionico

Si possono formare tra elementi molto elettropositivi (METALLI) ed elementi molto elettronegativi (NON METALLI)

Gli elettroni sono trasferiti da atomi più elettropos ad atomi più elettronegativi

↳ FORZE ELETTROSTATICHE e COULOMBIANE

ES: NaCl cloruro di sodio

Gli ioni in un solido ionico disposti in modo tale da mantenere la loro neutralità.

legame Covalente

Esso ha luogo tra atomi con piccole differenze di elettronegatività vicini l'un l'altro nella tavola periodica.

↳ anche legami multipli

legame covalente puro diff elettronegatività = 0

- F-F
- O=O
- N≡N

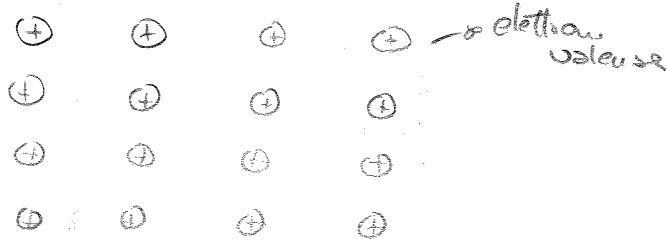
Legame metallico

Gli atomi sono affiancati tra loro in modo relativamente compatto, secondo uno schema ripetitivo o struttura cristallina.

Ogni atomo è circondato da altri 12 atomi

Talmente la vicinanza dei più elettroni di valenza sono dispersi tra più atomi sotto forma di nuvole di carica elettronica a basse densità.

Legame metallico è non direzionale



LEGAMI SECONDARI

INTERAZIONE dipolo-dipolo

I legami secondari sono di tipo debole con energie variabili tra 4 e 42 $\frac{KJ}{mole}$

I dipoli degli atomi creano un momento di dipolo

$$\mu = q \cdot d$$

positività carica elettrica \leftarrow \rightarrow distanza tra cariche positive e negative

2 legami secondari

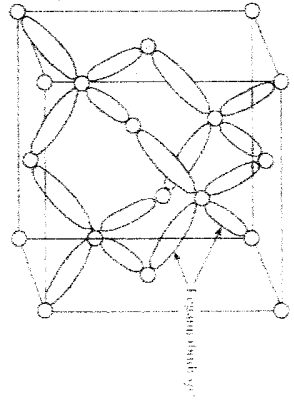
Dipoli fluttuanti
 sviluppati coi gas nobili
 distribuzione asimmetrica
 quindi la nuvola di carica elettronica cambierà nel tempo creando un dipolo fluttuante

Dipoli permanenti
 ES. metano



(2)

STRUTTURA CRISTALLINA DEL DIAMANTE



- Ogni atomo di C è circondato da quattro atomi di carbonio disposti ai vertici di un tetraedro
- Gli atomi di C sono ai vertici e all'interno della cella elementare

Il diamante costituisce una struttura compatta e tale struttura compatta giustifica la durezza e la sua elevata resistenza di legame, e la sua alta temperatura di fusione.

LE FORZE DI LEGAME TRA LE PARTICELLE DI UN SOLIDO CRISTALLINO (IL PUNTO DI VISTA DELLA FISICA)

PER COPPIE DI PARTICELLE SI POSSONO COSTRUIRE LE CURVE DI CONDON-MORSE:

- Tra di esse si esercitano forze attrattive che sono prevalenti quando la distanza è superiore a quella di equilibrio
- Tra di esse si esercitano forze repulsive che sono prevalenti quando la distanza è inferiore a quella di equilibrio
- Alla distanza di equilibrio la forza agente è nulla e il sistema assume un valore minimo di energia potenziale

coplice

NATURA DELLE FORZE:

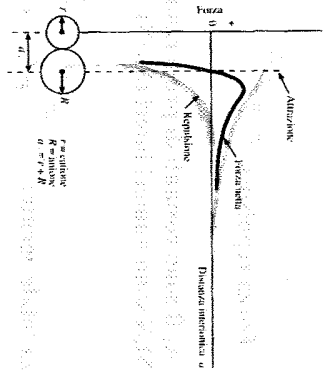
- Forze Newtoniane
- Forze Coulombiane

$$F_N = K \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}$$

$$F_c = K \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

la forza

2
 2: distanza di separazione interiore



Condizione di equilibrio: $F_a = F_r$; $F_r = 0$; $r = r_0$ (distanza di equilibrio)

ENERGIA POTENZIALE

• Per allontanare o avvicinare due particelle legate è necessario fare un lavoro

• Sussiste la relazione:

$$F = \frac{dV}{dr}$$

Ovvero:

$$dV = F \cdot dr$$

Per avvicinare due particelle al di sotto della distanza di equilibrio ($dr < 0$)

devo vincere la forza repulsiva ($F_r < 0$) quindi:

$F_r \cdot dr = dV > 0$ (il lavoro fatto corrisponde ad un aumento di energia potenziale)

Per allontanare due particelle oltre la distanza di equilibrio ($dr > 0$) devo

vincere la forza attrattiva ($F_a > 0$) quindi

$F_a \cdot dr = dV > 0$ (il lavoro fatto corrisponde ad un aumento di energia potenziale)

$$F_T = \frac{d}{dr} \left(-\frac{a}{r^{N-1}} + \frac{b}{r^{M-1}} \right)$$

$$F_T = \frac{d}{dr} \left[-a \cdot r^{-(N-1)} + b \cdot r^{-(M-1)} \right]$$

$$F_T = -a \cdot [-(N-1)] \cdot r^{-(N-1)-1} + b \cdot [-(M-1)] \cdot r^{-(M-1)-1}$$

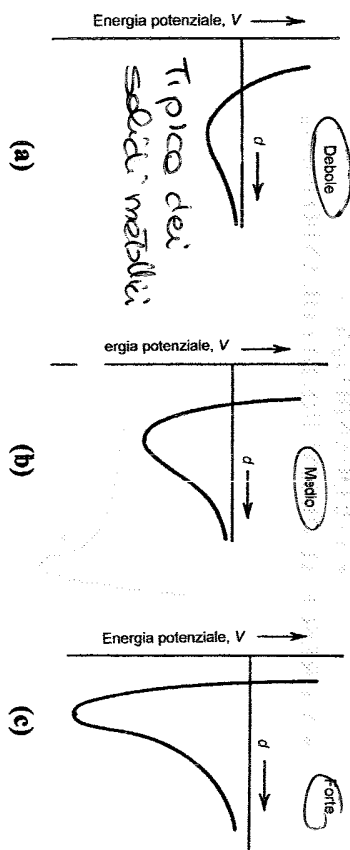
$$F_T = \frac{a \cdot (N-1)}{r^N} - \frac{b \cdot (M-1)}{r^M}$$

Con: $a \cdot n = A$; $b \cdot m = B$

SOLIDI DIVERSI SONO CARATTERIZZATI DA CURVE DIVERSE DI

ENERGIA POTENZIALE

La curva complessiva assume aspetti diversi a seconda delle forze di legame.



- (a) curva molto asimmetrica: metalli;
- (b) curva asimmetrica: solidi ionici;
- (c) curva poco asimmetrica: solidi con legami covalenti (es. diamante).

ESPANSIONE TERMICA E MOVI VIBRAZIONALI

A 0 GRADI KELVIN

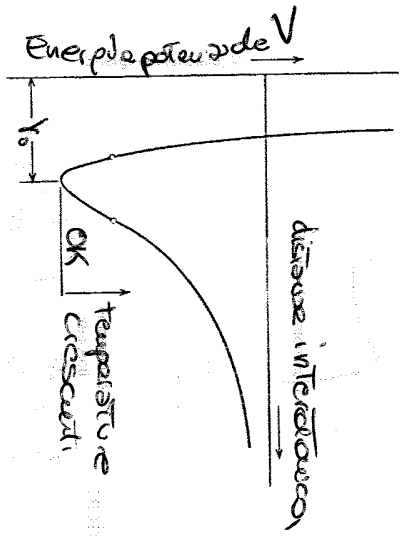
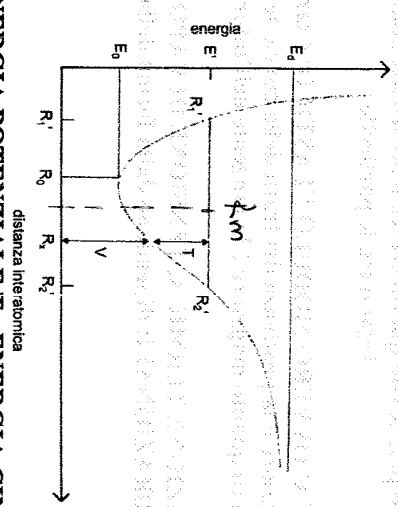


Fig. 13.1 - Energia potenziale V in funzione della distanza interatomica r a $T = 0$ K.

A TEMPERATURE > 0K

- Il calore si trasforma in energia vibrazionale
- Le particelle variano la distanza nel tempo

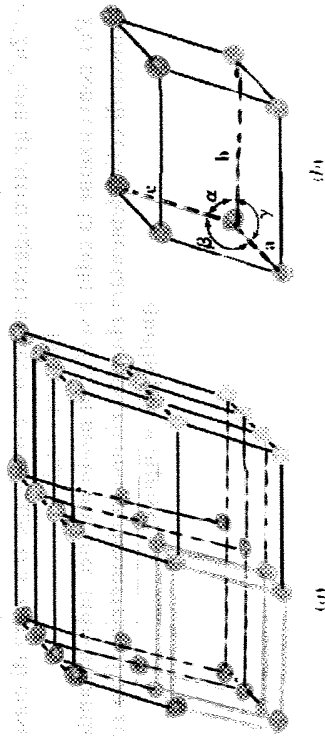


V = ENERGIA POTENZIALE T = ENERGIA CINETICA
R₁ = distanza minima; R₁ ed R₂ = distanze minima e massima
STAVTONE

r_m distanza medio

RETICOLI CRISTALLINI

- **Organizzazione ordinata di oggetti (atomi, ioni) che occupano i nodi del reticolo**
- **Cella elementare: elemento strutturale che contiene tutti gli elementi di simmetria del reticolo e che traslata nelle tre direzioni principali infinite volte riproduce l'intero reticolo**



ELEMENTI CARATTERIZZANTI LA CELLA ELEMENTARE:

- **Parametri reticolari definiscono geometria della cella: spigoli e angoli**
- **Lunghezza degli spigoli: a, b, c**
- **Angoli tra gli spigoli: α, β, γ**

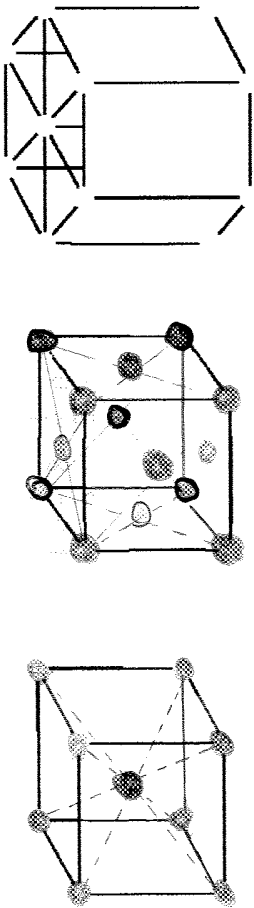
Classificazione dei reticoli spaziali per mezzo del sistema cristallino

Sistema cristallino	Lunghezza degli assi e angoli tra gli assi	Reticolo spaziale
Cubico	Tre assi uguali con angoli retti	Cubico semplice Cubico corpo-centrato Cubico facce-centrate
Tetragonale	Tre assi con angoli retti, due uguali	Tetragonale semplice Tetragonale corpo-centrato
Ortorombico	Tre assi disuguali con angoli uguali	Ortorombico semplice Ortorombico corpo-centrato Ortorombico facce-centrate
Romboedrico	Tre assi uguali, ugualmente inclinati	Romboedrico semplice
Esagonale	Due assi uguali a 120°, terzo asse con angoli retti	Esagonale semplice
Monoclinico	Tre assi disuguali, una coppia non con angolo retto	Monoclinico semplice Monoclinico base-centrate
Triclino	Tre assi disuguali, inclinati in modo disuguale, nessuno con angoli retti	Triclino semplice

c) Esagonale compatto (E.C.): Zn, Mg, Co, Zr, Ti
 RETICOLO C.C.C

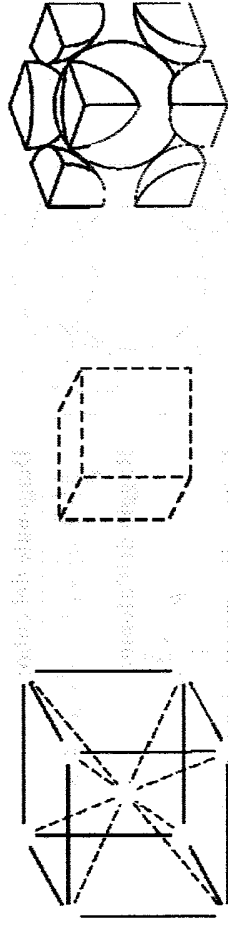
NUMERO DI ATOMI PER CELLA:

$$1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$



- a) Cubico a corpo centrato (C.C.C.): Cr, Fe, Mo, W, V
- b) Cubico a facce centrate (C.F.C.): Al, Cu, Fe, Ni, Pb

a) In questa cella elementare vediamo che l'atomo centrale è circondato da 8 atomi pertanto ha numero di coordinazione 8.



Se isoliamo una singola cella elementare di sfere ripode otteniamo f.c.c)

quindi per ogni cella otteniamo

$$1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2 \text{ atomi alla elementare.}$$

Nelle C.C.C. gli atomi sono in contatto l'uno all'altro lungo le diagonali del cubo

Raggio dell'atomo:

$$R = \frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}$$

Questo contiene più materia delle precedenti

F.C.A.:

$$\frac{V_{atomi}}{V_{cella}} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot 4}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}\right)^3 \cdot 4}{a^3}$$

$$F.C.A. = \frac{\pi \cdot (\sqrt{2})^3}{12} = 0.74$$

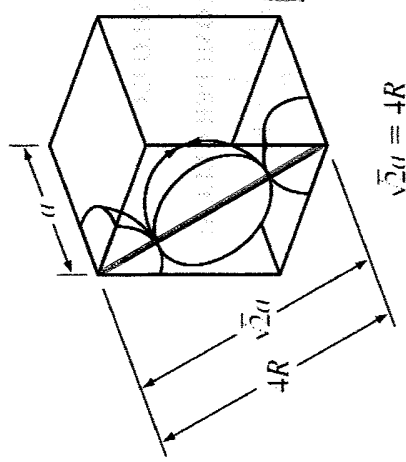
RELAZIONE TRA RAGGIO ATOMICO E COSTANTI RETICOLARI DI STRUTTURE CRISTALLINE DI METALLI

Metalli con struttura cristallina CCC a temperatura ambiente (20 °C) e valori delle costanti reticolari e dei raggi atomici

Metallo	Costante reticolare a (nm)	Raggio atomico R (nm)
Cromo	0.289	0.125
Ferro	0.287	0.124
Niobio	0.315	0.136
Potassio	0.533	0.231
Sodio	0.429	0.186
Tantalio	0.330	0.143
Tungsteno	0.316	0.137
Vanadio	0.304	0.132

*Calcolato dalle costanti reticolari usando l'Equazione (3.1), $R = \sqrt{2}a/4$.

(a) (b)



RELAZIONE TRA LATO DELLA CELLA C.F.C. E RAGGIO DELL'ATOMO; F.C.A.

Diagonale della faccia:

$$\sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2} \cdot a = 4 \cdot R$$



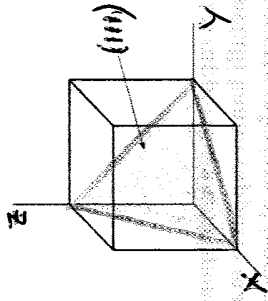
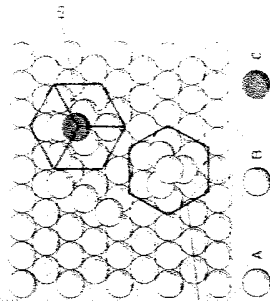


Fig. 1.1.1. - Rappresentazione grafica della struttura reticolare cristallina di un metallo. Il cubo rappresenta la cella elementare (cella unitaria) della struttura reticolare cristallina.

RELAZIONE TRA RAGGIO ATOMICO E COSTANTI RETICOLARI DI STRUTTURE E.C. DI METALLI

Metalli con struttura cristallina EC a temperatura ambiente (20 °C) e valori delle costanti reticolari, dei raggi atomici e dei rapporti c/a

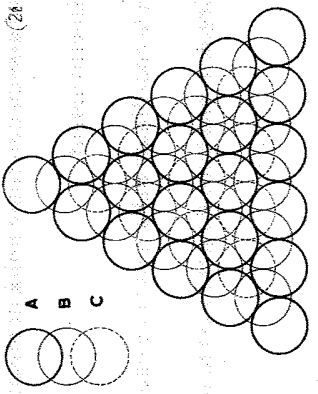
Metallo	Costanti reticolari (nm)			Raggio atomico R (nm)	Rapporto c/a	% di deviazione dall'EC ideale
	a	$\frac{a}{c}$	$\frac{a}{R}$			
Cadmio	0,2973	0,5618	0,149	1,890	+15,7	
Zinco	0,2665	0,4947	0,133	1,856	+13,6	
EC ideale				1,633	0	
Magnesio	0,3209	0,5209	0,160	1,623	-0,66	
Cobalto	0,2507	0,4069	0,125	1,623	-0,66	
Zirconio	0,3231	0,5148	0,160	1,593	-2,45	
Titanio	0,2950	0,4683	0,147	1,587	-2,81	
Berillio	0,2286	0,3584	0,113	1,568	-3,98	



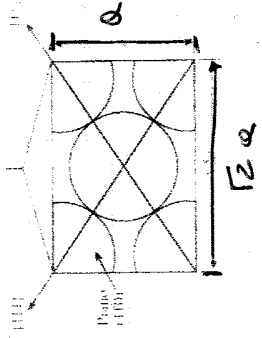
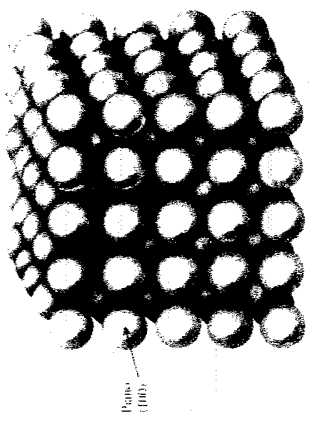
La struttura EC è assimilabile alle strutture FCC e BCC, dunque il FCA è lo stesso 0,74.

**RETIKOLO C.C.C. →
SEQUENZA STRATI ATOMICI:
ABCABCABC...**

dove C va a
chiudere i vuoti.

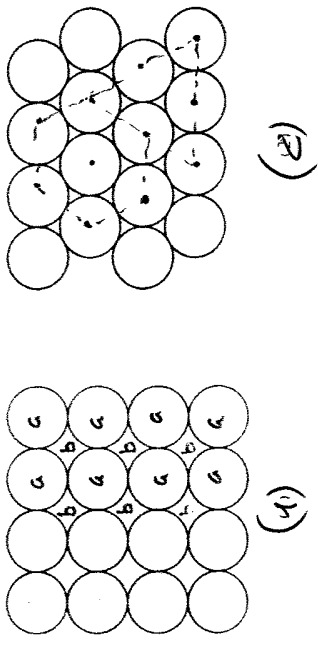


**PIANI CON
IMPACCHETTAMENTO
COMPATTO DI ATOMI NEL
RETIKOLO C.C.C.**



la struttura ccc non è una
struttura compatta e quindi non
ha piani compatti come i piani
{111} e piani più compatti sono
(110)
ma in tale struttura gli atomi sono
molto vicini fra loro lungo le direzioni
diocordi

**PIANI CON IMPACCHETTAMENTO COMPATTO DI ATOMI NEI
RETIKOLO C.C.C E C.F.C.**

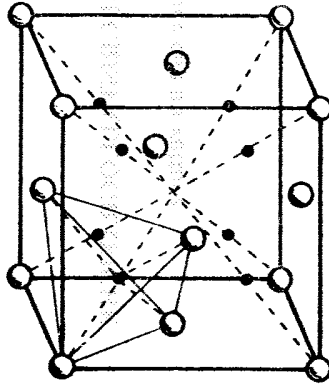


Numero di spazi interstiziali ottaedrici per ogni cella:

$$12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$$

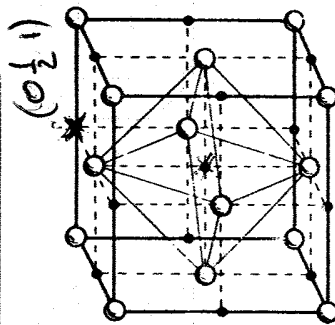
NEL CASO DI UNA CELLA C.F.C. VI SONO ANCHE SITI TETRAEDRICI

$$12 \cdot \frac{0,671}{4} + 1$$



NELLO STESSO MODO POSSONO ESSERE RAPPRESENTATE LE POSIZIONI INTERSTIZIALI

PER ESEMPIO NEL CASO DI CELLE C.F.C.:



(x, y, z)
 (x', y', z')
 (x'', y'', z'')

Esempio (c)
 Coordinate punto M: $u=1 ; v=1/2 ; w=0$ Direzione "OM": $[2 \ 1 \ 0]$

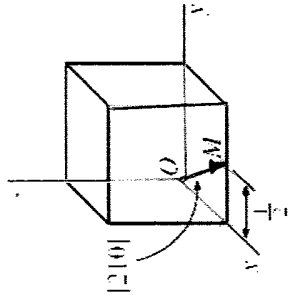


Esempio (d)
 Coordinate punto N: $u=-1 ; v=-1 ; w=0$ Direzione "ON": $[\bar{1} \ \bar{1} \ 0]$

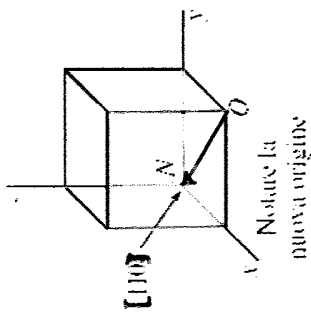
(x, y, z)
 (x', y', z')
 (x'', y'', z'')

Coordinate punto S: $u=1 ; v=1 ; w=0$ Direzione "OS": $[1 \ 1 \ 0]$

Esempio (b)
 Coordinate punto T: $u=1 ; v=1 ; w=1$ Direzione "OT": $[1 \ 1 \ 1]$



(b)



(c)

proietto ON su x $\rightarrow -1 \equiv \bar{1}$
 su y $\rightarrow -1 \equiv \bar{1}$
 su z $\rightarrow 0 \equiv 0$

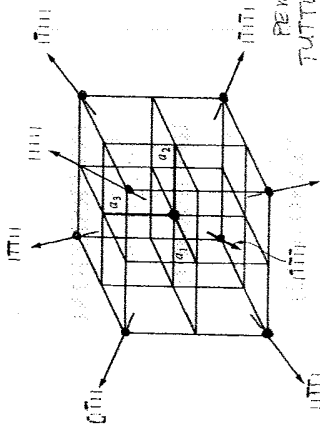
INDICIZZAZIONE DI PIANI CRISTALLOGRAFICI (DEFINIZIONE DEGLI INDICI DI MILLER h, k, l)

- Si fa riferimento ad un piano cristallografico contenuto nella cella elementare ma non passante per l'origine del sistema di riferimento
- Si individuano i punti di intersezione del piano con gli assi (se il piano è parallelo ad un asse si assume che l'intersezione avvenga a distanza infinita dall'origine)
- La distanza dall'origine dei punti di intersezione (quando esistenti) è espressa con numeri moltiplicati rispettivamente per a_0, b_0, c_0 (nel caso delle celle cubiche $a_0=b_0=c_0$)
- Si considera il reciproco di questi numeri e, nel caso che uno o più reciproci siano frazionari, si normalizzano i valori fino ad ottenere la terna dei più piccoli numeri interi che presentano tra loro le stesse proporzioni esistenti tra i reciproci
- Questi tre numeri interi sono gli indici di Miller: h; k; l
- Il piano cristallografico è etichettato con la notazione (hkl)

Procedura per determinare indice di Miller per un piano cristallino cubico.

- Scegliere un piano che non passa per origine (0,0,0)
- determinare le intersezioni del piano rispetto agli assi cristallini x, y, z per me alle distanze cubi (possono essere delle frazioni)
- fare i reciproci di queste intersezioni
- Normalizzare le frazioni agli interi e determinare gli interi più piccoli. Tra tutti i numeri che hanno lo stesso rapporto delle intersezioni, questi sono gli indici di Miller del piano cristallografico e racchiusi in {}

FIGURE 3.2-4 Family of directions, (111), representing all body diagonals for adjacent unit cells in the cubic system.



DIREZIONI CRISTALLOGRAFICHE EQUIVALENTI:
IN QUESTE DIREZIONI LE DISTANZE INTERATTORICHE SONO LE STESSIME

PER ESEMPLO SONO EQUIVALENTI TUTTE LE DIAGONALI DEL CUBO:

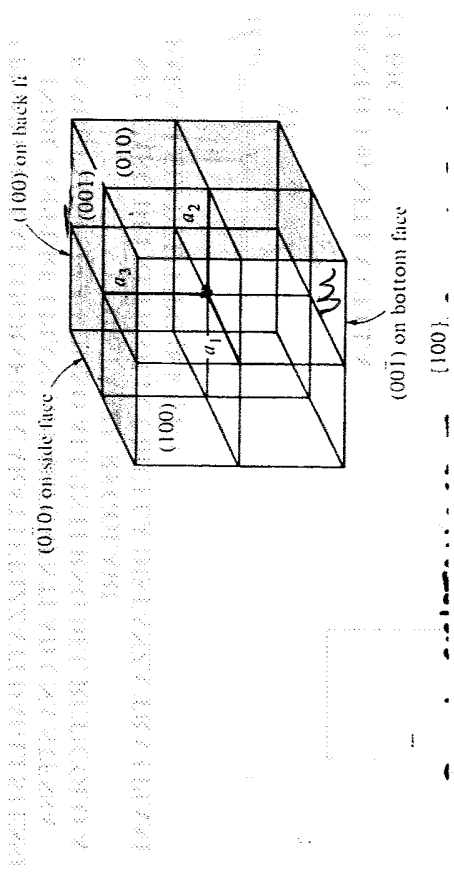
LA FAMIGLIA $\{111\}$ \Rightarrow $[111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}], [111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]$ 8 direzioni

DISCORSO ANALOGO PUÒ ESSERE FATTO PER GLI SPAGOLI DELLA CELLA CUBICA:
 $\langle 100 \rangle \Rightarrow [100], [010], [001], [100], [010], [001], [100], [010], [001]$

PIANI CRISTALLOGRAFICI EQUIVALENTI:

- Sono piani in cui la disposizione degli atomi è identica
- Possono presentare indici diversi, ma questo dipende solo dalla scelta del sistema di riferimento, pertanto la distinzione è solo formale e non ha nessun significato fisico
- Per esempio nel caso di un reticolo cubico sono equivalenti tutti i piani cristallografici coincidenti con le facce della cella elementare cubica
- L'insieme dei piani cristallografici equivalenti costituisce una famiglia di piani
- La famiglia di piani cristallografici è rappresentata come $\{h k l\}$

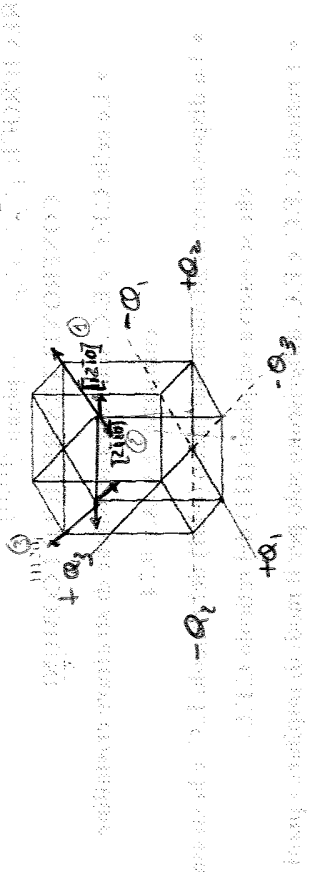
PIANI CRISTALLOGRAFICI EQUIVALENTI NELLA CELLA CUBICA



Famiglia di piani $\{100\}; (100); (010); (001); (\bar{1}00); (\bar{0}10); (00\bar{1})$

INDICIZZAZIONE DI DIREZIONI

- ① 1 2 1 0
- ② 2 1 1 0
- ③ 1 1 2 0



- Si traccia la direzione facendola passare per l'origine (per esempio coincidente con l'asse a_1)
- Si individua il punto di uscita della cella e le sue coordinate:
 $u=1; v=-\frac{1}{2}; t=-\frac{1}{2}; w=0$
- Si riducono ai più piccoli numeri interi: $[2\bar{1}\bar{1}0]$

INDICIZZAZIONE DI PIANI (INDICI DI BRAVAIS-MILLER)

- Si traccia il piano contenuto nella cella ma non passante per l'origine
- Si individuano le intersezioni con gli assi
- Si fanno i reciproci e si riduce la quaterna ai più piccoli numeri interi.
La a bastano 3 intersezioni, il 4° è ricavato dai primi due udori

IL SISTEMA DI RIFERIMENTO E' RIDONDANTE QUINDI ESISTONO RELAZIONI FESSE TRA GLI INDICI DELLE DIREZIONI E DEI PIANI

**INDICI DELLE DIREZIONI: $[u \ v \ t \ w]$
SUSISSTE LA RELAZIONE: $u+v=-t$**

ALTRI PARAMETRI CHE ESPRIMONO IL GRADO DI COMPATTAZIONE: DENSITA' ATOMICA LINEARE E PLANARE E DENSITA' PROPRIAMENTE DETTA

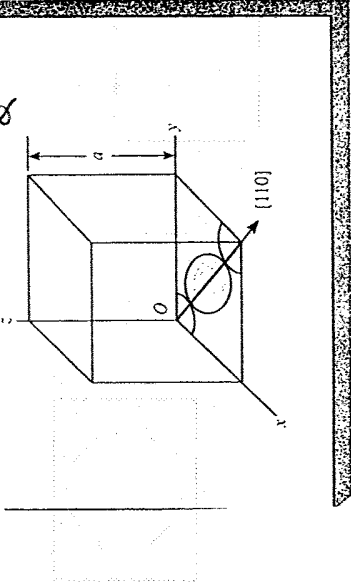
DENSITA' ATOMICA LINEARE =
Numero di atomi con diametro giacente nell'unità di lunghezza lungo la direzione
Lunghezza considerata nella direzione
DENSITA' ATOMICA PLANARE =
Numero di atomi giacenti nell'unità di superficie sul piano
Superficie considerata sul piano
Massa complessiva degli atomi contenuti nella cella elementare
DENSITA' =
Volume della cella elementare

$$d_{linea} = \frac{N_d}{l_{direzione}} \quad d_{ap} = \frac{N_p}{S_{piano}}$$

$$d = \frac{M_{atomo}}{V_{cella}}$$

Vedere celle

DENSITA' ATOMICA LINEARE NELLA DIREZIONE [110] DELLA CELLA C.F.C. DEL RAME ($a_0 = 0.361$ nm)



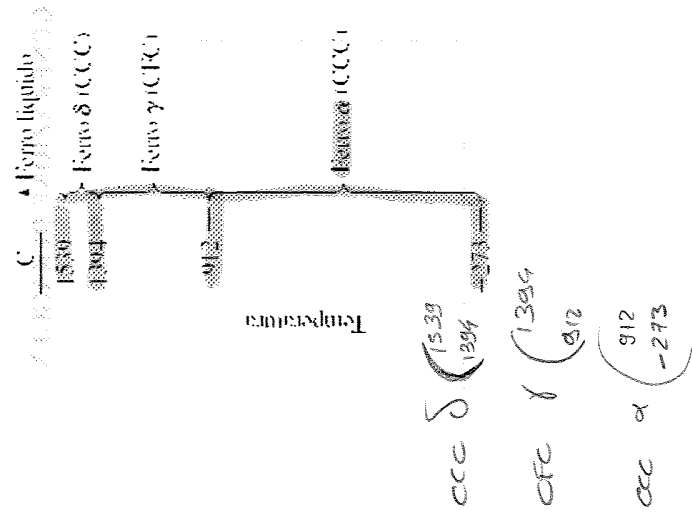
Diametri nella direzione [110] = 2

Lunghezza della diagonale della faccia = $\sqrt{2} \cdot a$

Densità atomica lineare = $\frac{2}{\sqrt{2} \cdot a} = \frac{2}{\sqrt{2} \cdot 0.361} = 3.92 \text{ atomi/nm} = 3.92 \cdot 10^6 \text{ atomi/mm}$

notori elementi e composti e differenti condizioni di temperatura e pressione esistono in più di una fase cristallina. Tale fenomeno si chiama **POLIMORFISMO (allotropia)**.

POLIMORFISMO DEL FERRO

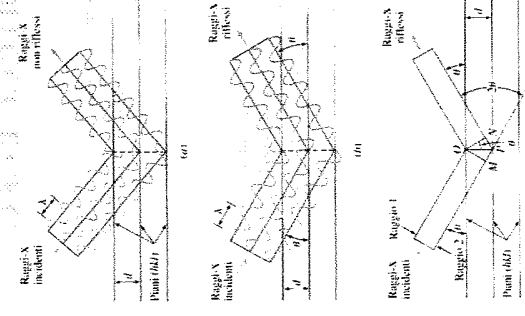


Forme cristalline allotropiche di alcuni metalli

Metallo	Struttura cristallina a temperatura ambiente	Ad altre temperature
Cu	CFC	CCC (-447°C)
Co	EC	CFC (-427°C)
Hf	EC	CCC (~1742°C)
Fe	CCC	CFC (912-1394°C) CCC (~1394°C)
Li	CCC	EC (-193°C)
Na	CCC	EC (-233°C)
Tl	EC	CFC (-234°C)
Ti	EC	CFC (-883°C)
Y	EC	CFC (-1481°C)
Zr	EC	CFC (-872°C)

$m\lambda = n(d \sin \theta)$ dove n è ordine delle diffrazione
 visto da sinistra MP che NP sono opposti di segno

LEGGE DI BRAGG

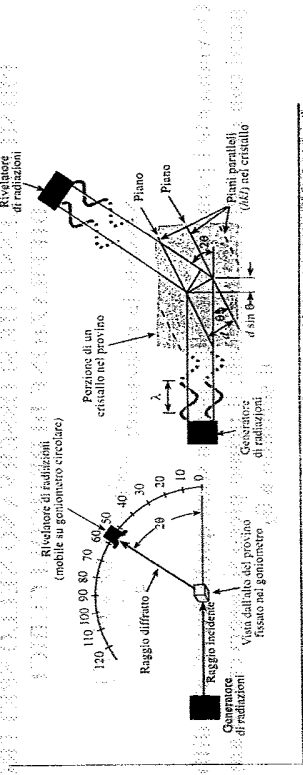


$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$

legge di Bragg
 d = spazio interplare

Consideriamo un fascio monocromatico di raggi X incidenti su un cristallo. Per semplicità sostituiamo i piani cristallini fatti da atomi con piani cristallini che agiscono come specchi nel riflettere i raggi X incidenti. Quando un fascio monocromatico incidente di raggi X colpisce l'angolo λ colpisce presto insieme i piani con un angolo tale che le variazioni di fase saranno differenti per un passo in fase tra loro, non si formerà alcun fascio rinforzato. Si ha interferenza distruttiva. (a)
 Invece le onde del fascio riflesso de basso i diversi piani sono in fase tra loro, allora si formerà un fascio rinforzato con un'interferenza costruttiva. (b)
 Considerando la figura (c) la distanza minima dei 2

REGISTRAZIONE DELLO SPETTRO DI DIFFRAZIONE CON LA GEOMETRIA DI BRAGG-BRENTANO



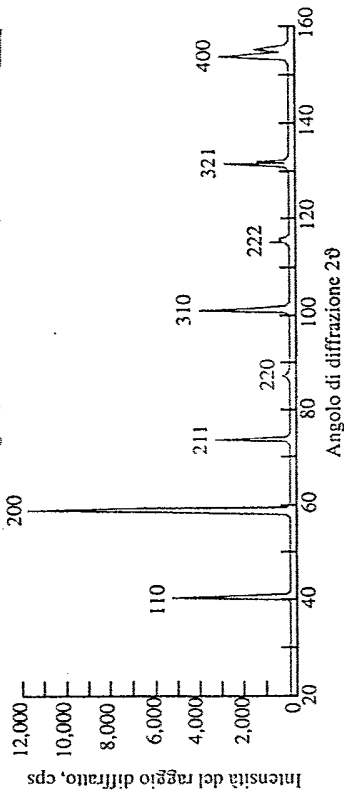
Per celle cubiche sussiste la relazione: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
 La condizione per la diffrazione diventa:
 $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta = \frac{2 \cdot a \cdot \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Le indagini mediante diffrazione vengono attualmente realizzate usando diffrattometri dotati di un rivelatore in grado di determinare sia l'intensità de l'angolo del fascio difratto. Un registratore riprova automaticamente l'intensità del fascio difratto in funzione dello spostamento del rivelatore lungo un goniometro circolare che è in sincronismo con il campione su un intervallo di 2θ .

(21)

SPETTRO DI DIFFRAZIONE DEL W

SPETTRO DIFFRAZIONE W



$$\frac{\text{sen}^2 \theta_1}{\text{sen}^2 \theta_2} = \frac{\text{sen}^2 20}{\text{sen}^2 30} = 0.5$$

Spettro di un reticolo CCC

PER RETICOLO C.C.C. I PRIMI PIANI SONO {110} E {200}

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_1}{\text{sen}^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.5$$

PER RETICOLO C.F.C. I PRIMI PIANI SONO {111} E {200}

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_1}{\text{sen}^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.75$$

IL W HA RETICOLO C.C.C.

- IL NUMERO DI BORDI DI GRANO NELL'UNITA' DI VOLUME DEL SOLIDO E' TANTO MAGGIORE QUANTO MAGGIORE E' IL NUMERO DI GRANI OVVERO QUANTO PIU' I GRANI SONO PICCOLI

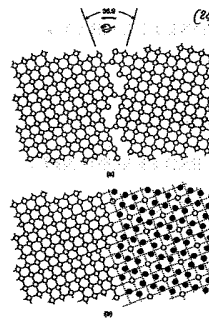
- UNA NORMA ASTM CODIFICA LA DIMENSIONE DEI GRANI ATTRAVERSO UN NUMERO n CHE SI RICA VA CON UN ALGORITMO A PARTIRE DAL NUMERO DI GRANI OSSERVATI IN UN POLLICE QUADRATO SU UNA SEZIONE DEL MATERIALE OSSERVATO AL MICROSCOPIO CON INGRANDIMENTO 100X

$$N = 2^n$$

DOVE: N = NUMERO DI GRANI CONTATI IN UN POLLICE QUADRATO

BORDI DI GRANO AD ALTO ANGOLO

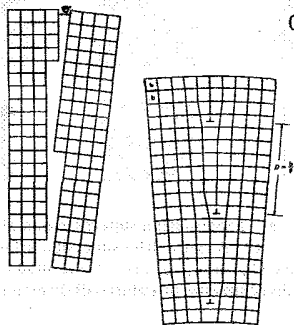
- SONO ZONE CON STRUTTURA SEMI-AMORFA IN CUI LE PARTICELLE RACCORDANO I RETICOLI DI DUE GRANI FORTEMENTE RUOTATI L'UNO RISPETTO ALL'ALTRO



a) In presenza di bordi di grano ad alto angolo alcune posizioni reticolari in corrispondenza dei bordi di grano (ma solo alcune) sono comuni a entrambi i reticoli

b) All'interno del reticolo del grano a sinistra una posizione reticolare su cinque (indicate in bianco) sono coerenti con il reticolo raffigurato a destra

BORDI DI GRANO A PICCOLO ANGOLO: CORRISPONDONO ALL'INSERIMENTO IN UN RETICOLO PERFETTO DI UNA SERIE DI DISLOCAZIONI A SPIGOLO CON LINEE DI DISLOCAZIONE POSTE ALLA DISTANZA b/θ , DOVE b = VETTORE DI BURGER, θ = ANGOLO TRA I RETICOLI DEI DUE GRANI CONFINANTI



RECUPERO:

- UN RETICOLO DEFORMATO PLASTICAMENTE PRESENTA ELEVATA CONCENTRAZIONE DI DIFETTI (DISLOCAZIONI) A CUI CORRISPONDE UN CONTENUTO ENERGETICO PIU' ELEVATO RISPETTO AD UN CRISTALLO PERFETTO
- QUESTO SISTEMA SE RISCALDATO AD UNA TEMPERATURA ADEGUATA SI MODIFICA IN MODO DA DIMINUIRE LO STATO DI DISORDINE E DI DIMINUIRE IL SUO CONTENUTO ENERGETICO
- LE DISLOCAZIONI SI RIDISTRIBUISCONO ORGANIZZANDOSI IN UN SISTEMA ORDINATO TALE PER CUI SI FORMANO BORDI DI GRANO A BASSO ANGOLO

FORMAZIONE DI GRANI CRISTALLINI

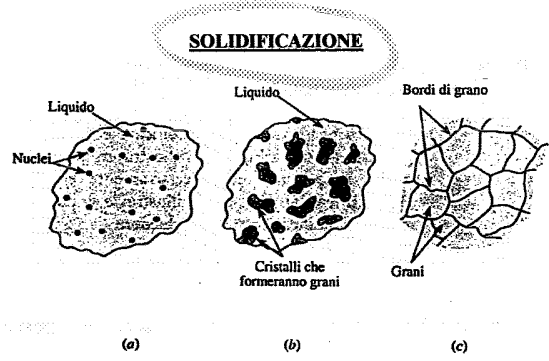
I GRANI CRISTALLINI SI POSSONO FORMARE IN SEGUITO A:

- **SOLIDIFICAZIONE**
- **RICRISTALLIZZAZIONE**
- **PRECIPITAZIONE ALLO STATO SOLIDO**

IN OGNI CASO LA LORO FORMAZIONE SI ARTICOLA IN VARI

STADI:

- **DIFFUSIONE ALLO STATO LIQUIDO O SOLIDO**
 - **NUCLEAZIONE**
 - **CRESCITA**



a) **Formazione di embrioni-nuclei nel liquido**
 b) **Crescita di cristalli a spese del liquido**
 c) **Completa solidificazione**

La solidificazione è un importante processo industriale.

In generale la solidificazione può essere divisa in due stadi:

- 1) formazione dei nuclei stabili di solidificazione (a)
- 2) crescita dei nuclei a formare cristalli (b) e formazione di una struttura a grani (c)

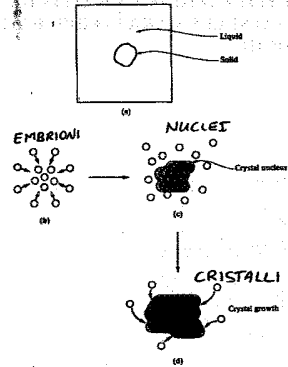
Due tipi di nucleazione

NUCLEAZIONE

- **IN SEGUITO AL MOVIMENTO DISORDINATO DELLE PARTICELLE CHE FORMANO IL LIQUIDO (DIFFUSIONE ALLO STATO LIQUIDO) POSSONO FORMARSI PICCOLI AGGREGATI DI PARTICELLE CON ORDINE CRISTALLINO**
- **AD UNA TEMPERATURA INFERIORE ALLA TEMPERATURA DI FUSIONE/SOLIDIFICAZIONE ($T < T_f$) SI POSSONO FORMARE:**
 - **EMBRIONI INSTABILI DESTINATI ALLA DISSOLUZIONE**
 - **NUCLEI STABILI DESTINATI ALL'ACCRESCIMENTO**

N.B. ANCHE IN UN SOLIDO CONTENENTE UN SOLUTO, IN SEGUITO A PROCESSI DI DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO, PUO' NUCLEARE UN PRECIPITATO (PER ESEMPIO UN COMPOSTO DA UNA SOLUZIONE SOLIDA)

NUCLEAZIONE OMOGENEA IN UN LIQUIDO



a) **Inizio di solidificazione a livello microscopico**
 b) **Diffusione a livello atomico con formazione temporanea di un embrione**
 c) **Consolidamento dell'embrione nel nucleo stabile**
 d) **Crescita del nucleo a formare un cristallino**

max della curva.

SOSTITUENDO r^* NELL'ESPRESSIONE DI ΔG_v OTTENGO L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE PER LA NUCLEAZIONE (ΔG^*):

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3}{3 (\Delta G_v)^2}$$

r^* e ΔG^* dipendono da ΔG_v , che a sua volta è tanto maggiore in valore assoluto quanto maggiore è il sottoraffreddamento rispetto a T_f

SOTTORAFFREDDAMENTO:

$$\Delta T = T_f - T$$

dove T è la temperatura alla quale facciamo la solidificazione

ΔG^* è tanto più piccolo quanto più piccolo sarà il lavoro da dover compiere

DIPENDENZA DI ΔG_v DAL SOTTORAFFREDDAMENTO

$$\Delta G_v = \Delta H - T \Delta S_v$$

ΔH = ENTALPIA DI SOLIDIFICAZIONE
 ΔS_v = ENTROPIA DI SOLIDIFICAZIONE

se $T = T_f$ siamo in condizioni di equilibrio liquido solido ed avremo $\Delta G_v = 0$ quindi:

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_s}{T_f}$$

Supponendo che ΔH e ΔS_v siano indipendenti dalla temperatura, ad una qualsivoglia temperatura $T < T_f$ avrò:

$$\Delta G_v = \Delta H - T \cdot \frac{\Delta H_s}{T_f} = \Delta H_s \cdot \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right) = \Delta H_s \cdot \frac{\Delta T}{T_f}$$

Tanto maggiore ΔT
 Tanto maggiore ΔG_v e' negativa.

IN CONCLUSIONE LA NUCLEAZIONE E' GOVERNATA DAL PUNTO DI VISTA TERMODINAMICO DALLE SEGUENTI EQUAZIONI

$$\Delta G_v = \Delta H \cdot \frac{\Delta T}{T_f}$$

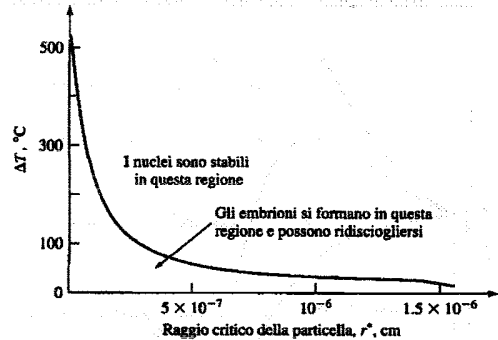
$$r^* = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot T_f}{\Delta H \cdot \Delta T}$$

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot T_f^2}{3 (\Delta H)^2 \cdot \Delta T^2}$$

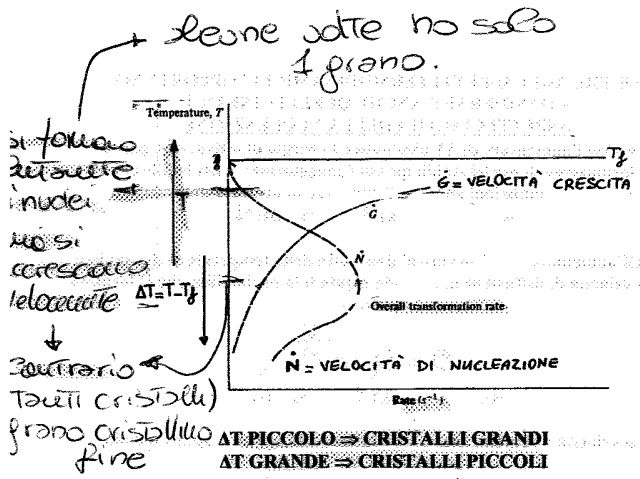
LA NUCLEAZIONE E' FAVORITA DAL SOTTORAFFREDDAMENTO

Maggiore è il grado di sottoraffreddamento ΔT al di sotto della temperatura di fusione di equilibrio del metallo, maggiore è la variazione dell'energia libera di volume ΔG_v

EFFETTO DEL SOTTORAFFREDDAMENTO



QUANDO ΔT AUMENTA $\rightarrow r^*, \Delta G^*$ DIMINUISCONO



NUCLEAZIONE ETEROGENA

- SI RISCONTRA IN PRESENZA DI AGENTI IN GRADO DI DIMINUIRE LA TENSIONE SUPERFICIALE (OVVERO IL LAVORO NECESSARIO PER CREARE UNA SUPERFICIE

UNITARIA DI SEPARAZIONE TRA DUE FASI):

* PARETI DELLO STAMPO DI COLATA

* IMPUREZZE SOLIDE NEL BAGNO FUSO

L'agente nucleante solido deve essere bagnato dal metallo liquido. Nel impingere abbiamo un agente nucleante bagnato dal liquido che si solidifica creando un basso angolo

L'INTERFACCIA TRA L'AGENTE NUCLEANTE E IL SOLIDO CHE SI FORMA DEVE PRESENTARE BASSA TENSIONE SUPERFICIALE



$$\gamma_{na/s} + \gamma_{s/l} \cdot \cos \theta = \gamma_{na/l} \Rightarrow \gamma_{s/l} \cdot \cos \theta > 0$$

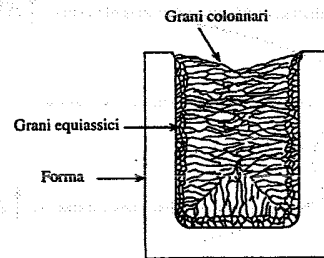
Se $\theta < 90^\circ \Rightarrow \gamma_{na/s} < \gamma_{na/l}$

condizione di efficacia

di contatto θ tra metallo solido e agente nucleante. La nucleazione avviene se agente nucleante perde l'energia di superficie per formare un nucleo stabile e' piu' bassa su questo materiale rispetto a quello che sarebbe necessaria se il nucleo si formasse nel liquido per stesso. Poiche' l'energia

di superficie e' piu' bassa, la variazione di energia libera totale per la formazione di un nucleo stabile sara' piu' bassa e la dimensione critica del nucleo sara' piu' piccola.

ASPETTI PRATICI DELLA SOLIDIFICAZIONE



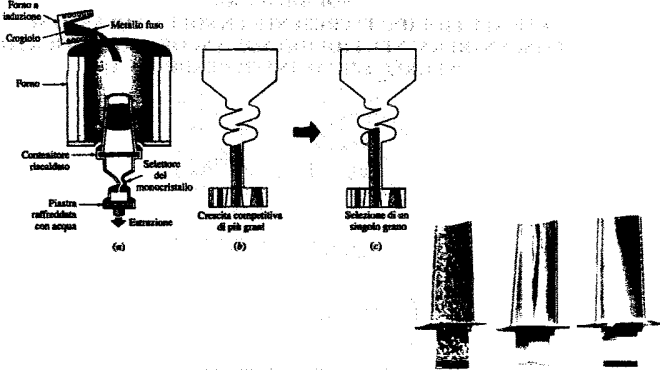
Sulla superficie della lingottiera la temperatura e' minore quindi si ottengono grani fini

All'interno si ottengono grani di maggiori dimensioni e con struttura colonnare allineata alla direzione di sottrazione del calore

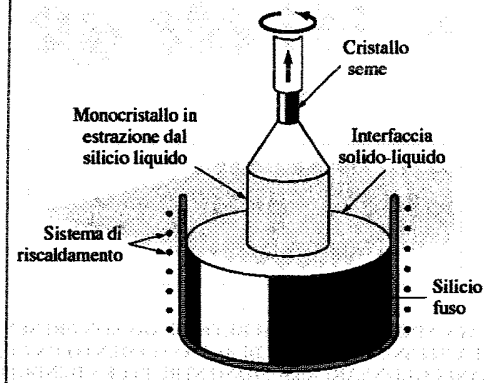
Quando un metallo relativamente puro e' fatto solidificare in una lingottiera, si ottiene di solito due tipi di struttura di grani

- ① grani equiaxici
- ② grani colonnari

OTTENIMENTO DI MONOCRISTALLI



MONOCRISTALLO DI SILICIO

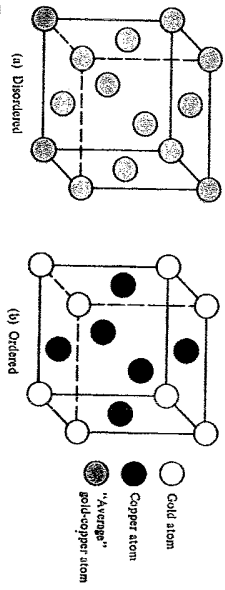


per ottenere strutture monocristalline la solidificazione deve avvenire attorno ad un singolo nucleo, cosicché nessun altro cristallo sia nucleato e possa crescere. Per far ciò la T di interfacce tra solido e liquido deve essere solo leggermente più bassa del punto di fusione del solido e la temperatura del liquido deve essere all'interfaccia.

Una delle tecniche più usate è il processo Czochralski. In questo processo il silicio policristallino ad alto grado di purezza è prima fuso in un crogiolo in un reattore e portato ad una temperatura appena inferiore al punto di fusione

Un cristallo seme di alta purezza di silicio dall'orientamento desiderato viene poi immerso nel flusso, tenendolo in rotazione. Parte delle superficie del cristallo seme viene fatta fondere nel liquido per rimuovere le zone più esterne deformate e per ottenere una superficie adotta e che il liquido si solidifichi sopra. Il cristallo seme continua a ruotare ed è lentamente sollevato dal fuso in modo che il silicio liquido nel crogiolo aderisca e cresca sul cristallo seme, producendo un monocrystallo di silicio con diametro molto più grande.

Le soluzioni solide sostituzionali formate da due elementi, per atomi di un elemento aggiunto (solvente) possono sostituire nel reticolo cristallino atomi dell'elemento gestore (soluto)

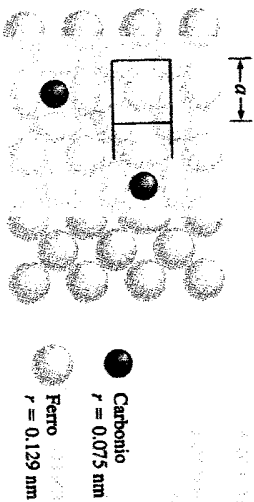


- a) **DISORDINATE:** Au-Cu stechiometria variabile (sopra 390°C)
 b) **ORDINATE:** gli atomi di Cu occupano preferenzialmente il centro delle facce ed al limite danno il composto AuCu₃ (sotto 390°C)

La struttura cristallina del solvente resta invariata, ma il reticolo può essere distorto dalla presenza di atomi di soluto, particolarmente se c'è una differenza significativa dei diametri atomici del soluto e del solvente.

Se i diametri atomici dei due elementi che formano una soluzione solida differiscono tra loro, si verifica una distorsione del reticolo cristallino, questo è dovuto ai differenti "spazi" atomici. Quando è dovuto a "spazi" atomici sono differenti di più del 15%, il fattore di distorsione diventa sfavorevole per permettere

SOLUZIONI SOLIDE INTERSTIZIALI



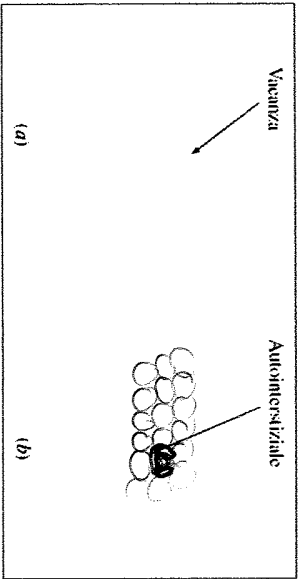
Nelle soluzioni solide interstiziali, per atomi di soluto si collocano negli spazi tra atomi di solvente.

Tali spazi sono proprio detti interstizi. Queste soluzioni solide si formano quando un atomo è più grande di un altro.

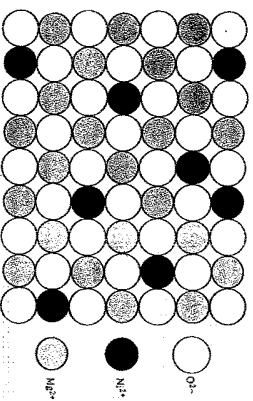
Esempio
 Il carbonio nel ferro- γ

Qualche volta un atomo in un cristallo può occupare una posizione interstiziale tra atomi che lo circondano nella normale posizione atomica. Tale difetto è detto **Autointerstiziale**.

VACANZE ED INTERSTIZIALI



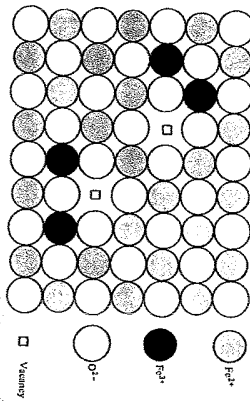
**DIFETTI NEI RETICOLI IONICI
SOLUZIONI SOLIDE**



SOLUZIONE SOLIDA TRA MgO E NiO

Nei cristalli ionici? difetti di punto sono più complessi, per la necessità di mantenere la neutralità elettrica; quando due ioni di carica opposta si allontanano da un cristallo ionico, si crea una vacanza **CATIONI-ANIONI** divuota difetto Schottky. Se un catione positivo si muove in un sito interstiziale in un cristallo ionico, si crea anche lo vacanza di un catione nel normale sito dello ione; questo dopo difetto vacanze-autointerstiziali

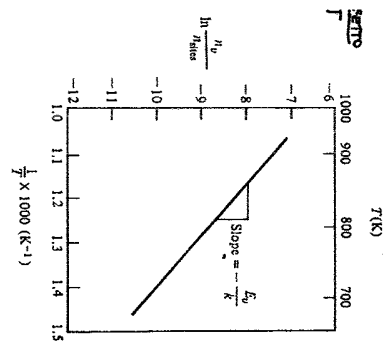
VACANZE IONICHE DOVUTE A VARIAZIONI DEL NUMERO DI OSSIDAZIONE: COMPOSTI NON STECHIOMETRICI



Nel composto non stechiometrico $Fe_{1-x}O$ la comparsa l'ossidazione di due ioni Fe^{2+} a ioni Fe^{3+} comporterebbe un eccesso di carica positiva che è compensata da una vacanza dello ione O^{2-}

DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO

- † LE PARTICELLE CHE OCCUPANO LE POSIZIONI RETICOLARI O INTERSTIZIALI NON SONO IMMOBILI MA SONO SOGGETTE A MOVIMENTI OSCILLATORI ATTORNO ALLE POSIZIONI DI EQUILIBRIO
- † I MOVIMENTI VIBRAZIONALI NON SONO INDIPENDENTI MA A CAUSA DEI LEGAMI CON LE PARTICELLE VICINE, SI TRASMETTONO DA UNA PARTICELLA A QUELLA ADIACENTE
- † L'ENERGIA CONVOLTA NEI MOTI VIBRAZIONALI AUMENTA CON L'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA
- † PARTICELLE CHE POSSIEDONO ENERGIA VIBRAZIONALE SUFFICIENTE INVECE DI TORNARE ALLA POSIZIONE DI EQUILIBRIO POTREBBERO MIGRARE TRASFERENDOSI AD UNA POSIZIONE RETICOLARE LIBERA A CUI SI TROVANO PARTICOLARMENTE VICINE IN UN MOMENTO DEL MOTO OSCILLATORIO



FORMAZIONE DI VACANZE

$$\frac{N_v}{N_{\text{site}}} = C \cdot e^{-\frac{E_v}{RT}}$$

$$\ln \frac{N_v}{N_{\text{site}}} = \ln C - \frac{E_v}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

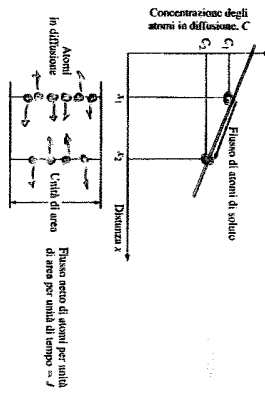
DIFFUSIONE IN CONDIZIONI DI STATO STAZIONARIO:

PRIMA LEGGE DI FICK

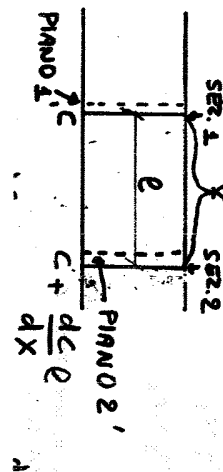
- SI IPOTIZZA CHE LA DIFFUSIONE AVVENGA TRA DUE ZONE CON CONCENTRAZIONE DIFFERENTE, MA COSTANTE NEL TEMPO, DELLA SPELLE CHE DIFFONDE

- PER ESEMPIO DIFFUSIONE DI IDROGENO-GASSOSO ATTRAVERSO UNA LAMINETTA DI PLATINO SOTTILE CHE SEPARA DUE AMBIENTI CONTENENTE IDROGENO-GASSOSO A DIVERSA PRESSIONE

**DIFFUSIONE IN CONDIZIONI NON STAZIONARIE:
SECONDA LEGGE DI FICK**



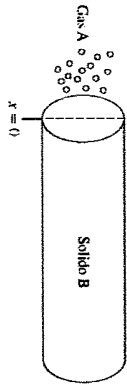
SI OSSERVA UN AUMENTO DI CONCENTRAZIONE DELLA SPECIE NELLA ZONA COMPRESA TRA x_1 E x_2 , QUINDI LE CONCENTRAZIONI NON SONO SCOSTANTI NEL TEMPO



$$J_{1 \rightarrow 2} = \text{Cost.} \cdot \frac{dC}{dX}$$

$$J_{2 \rightarrow 2'} = \text{Cost.} \cdot \frac{d\left(C + \frac{dC}{dX} \cdot e\right)}{dX}$$

Se la diffusione del gas A nel solido B è indipendente del tempo allora la soluzione della seconda legge di Fick è:



Condizioni al contorno:
 $C = C_0$ a $t = t_0$ e per $0 < X < \infty$
 $C = C_1$ a $X = 0$ e per $0 < t < \infty$

IN QUESTE CONDIZIONI LA SOLUZIONE È:

$$\frac{C_1 - C_x}{C_1 - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

- dove C_1 = concentrazione alla superficie dell'elemento gassoso in diffusione
- C_0 = concentrazione iniziale uniforme dell'elemento nel solido
- C_x = concentrazione dell'elemento a distanza x dalla superficie al tempo
- erf = funzione errore
- x = distanza dalla superficie
- D = diffusività dell'elemento soluto in diffusione
- t = tempo

LA FUNZIONE DEGLI ERRORI "erf" HA SOLUZIONI NUMERICHE

OPPURE:

$$\frac{C_x - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

z	$\text{erf}(z)$	z	$\text{erf}(z)$
0.00	0.0000	0.70	0.6778
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0225	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3286	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		

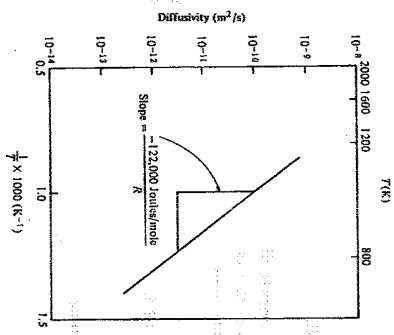
Source: Handbook of Mathematical Functions, M. Abramowitz and I. A. Stegun, eds., National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 55, Washington, D.C., 1972.

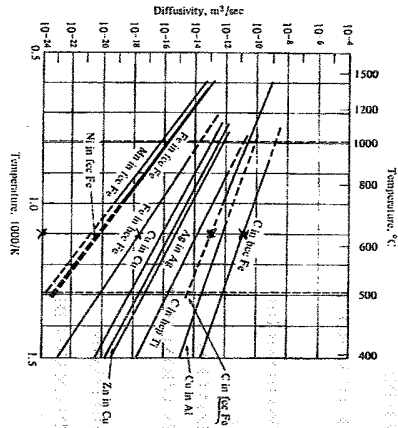
TABLE 4.2-2 Diffusivity Data for a Number of Metallic Systems^a

Solute	Solvent	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)	Q (kcal/mol)
Carbon	Fcc iron	20×10^{-6}	142	34.0
Carbon	Bcc iron	220×10^{-6}	122	29.3
Iron	Fcc iron	22×10^{-6}	268	64.0
Iron	Bcc iron	200×10^{-6}	240	57.5
Nickel	Fcc iron	77×10^{-6}	280	67.0
Manganese	Fcc iron	35×10^{-6}	282	67.5
Zinc	Copper	34×10^{-6}	191	45.6
Copper	Aluminum	15×10^{-6}	126	30.2
Copper	Copper	20×10^{-6}	197	47.1
Silver	Silver	40×10^{-6}	184	44.1
Carbon	Hcp titanium	511×10^{-6}	182	43.5

^aSource: Data from L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, 4th ed., Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1980. See Equation 4.2-13.

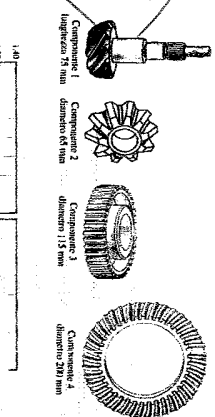
DAL PLOT DI ARRHENIUS DELLA DIFFUSIVITA' IN FUNZIONE DI 1/T SI RISALE ANCHE ALL'ENERGIA DI ATTIVAZIONE



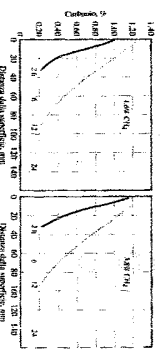


UN ESEMPIO DI INTERESSE PRATICO: CEMENTAZIONE

Testimone di incrudimento spallabile

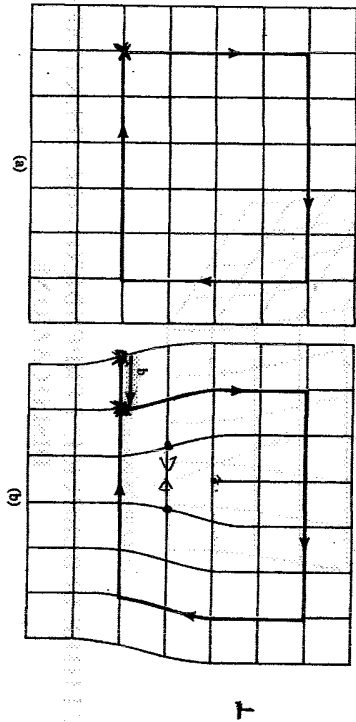


Cementazione di acciaio AISI 1022 a $918^{\circ}C$ in atmosfera di: 20% CO_2 , 40% H_2 .



DEFINIZIONE DEL VETTORE DI BURGER

● si sposta verso l'alto, a destra, verso il basso ed a sinistra dello stesso numero di posizioni reticolari: se il reticolo non è distorto (a) si ritorna al punto di partenza, in caso contrario (b) il vettore che congiunge il punto di arrivo con il punto di partenza del ciclo è il vettore di Burger (più questo vettore è lungo, più la distorsione del reticolo è elevata)



Se ci sono dislocazioni si ha energia maggiore.

Quindi aumentando l'energia aumentano i difetti.

Es fabbro che cuopre l'ovaro martellando una barra di ferro produce energia e aumenta i difetti nella barra.

STRESS ELASTICI

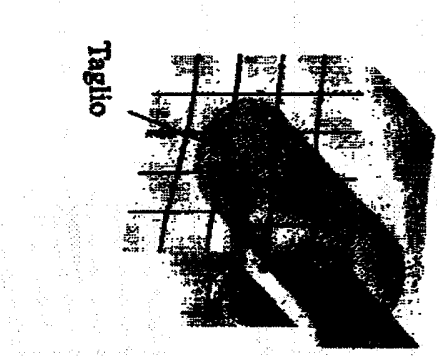


- LA PARTE SUPERIORE DEL RETICOLO (SOPRA LA LINEA DI DISLOCAZIONE) SI TROVA IN UNO STATO DI COMPRESSIONE
- LA PARTE INFERIORE DEL RETICOLO (SOTTO LA LINEA DI DISLOCAZIONE) SI TROVA IN UNO STATO DI TRAZIONE

La dislocazione a spirale ha quindi una regione di sfarai di

compressione dove c'è il mezzo piano opposto e una regione di sfarai di trazione sotto il mezzo piano di atomi opposto

STRESS ELASTICI

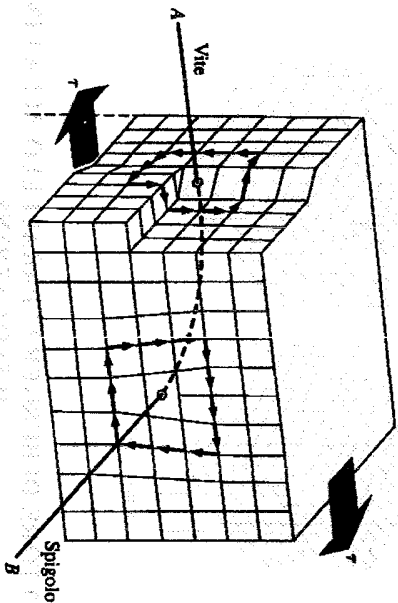


ESISTONO SFORZI DI TAGLIO

La regione di cristallo distorto non è ben definita e interessa comunque un diametro pari a molti atomi. Si crea una regione di sforsi di $\frac{1}{10}$ per gli atomi alla dislocazione o vite, nella quale viene immagazzinata energia.

DISLOCAZIONI MISTE

POSSONO ESSERE RAPPRESENTATE COME LA SOMMA DI UNA DISLOCAZIONE A SPIGOLO ED UNA A VITE

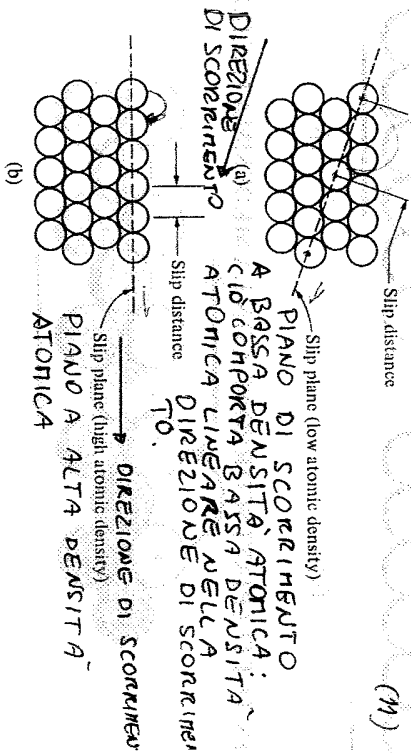


La maggior parte della dislocazione nei cristalli è in realtà di tipo misto e a pesare di spigoli e vite nella linea di dislocazione curvata la dislocazione è di tipo puro a vite o sinistra dove entra nel cristallo e di tipo a spigolo a destra dove lascia il cristallo. All'interno del cristallo la dislocazione è di tipo misto.

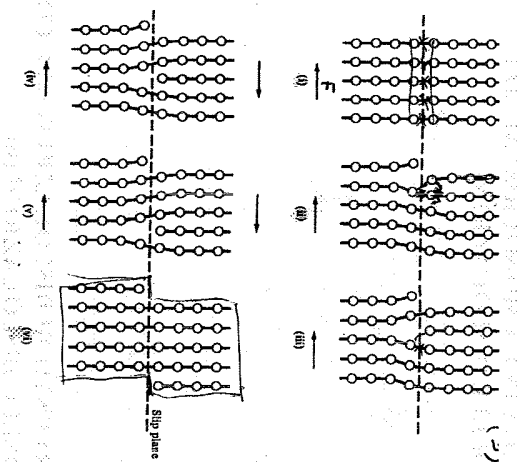
PARAMETRI CARATTERISTICI DEL SISTEMA DI SCORRIMENTO

SONO:

- IL PIANO DI SCORRIMENTO
- LA DIREZIONE DI SCORRIMENTO
- LA DISTANZA DI SCIVOLAMENTO



compatti: lo scorrimento è favorito lungo i piani compatti, in quanto è richiesto un minore sforzo di taglio per lo spostamento degli atomi rispetto ai piani meno densi. Tuttavia se lo scorrimento sui piani compatti è ostacolato allora possono diventare operativi anche piani meno densi. Un insieme di un piano di scorrimento e di una direzione di scorrimento è chiamato sistema di scorrimento.



EFFETTO DELLO SCORRIMENTO

- NELLE FASI (a) E (b) SI FORMA LA DISLOCAZIONE
- NELLE FASI (c)-(e) LA DISLOCAZIONE SI MUOVE SUI PIANO DI SCORRIMENTO

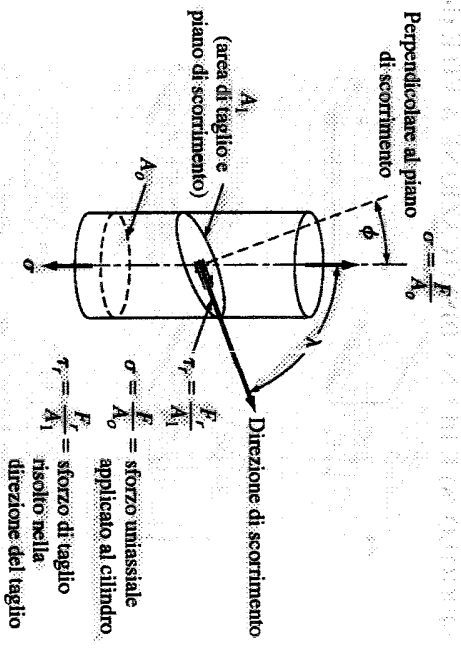
NELLA FASE (e) LA DISLOCAZIONE AFFIORA FORMANDO UN GRADINO: DEFORMAZIONE PERMANENTE

SISTEMI DI SCORRIMENTO IN VARIE STRUTTURE CRISTALLINE

Struttura	Piano di scorrimento	Direzione di scorrimento	Numero di sistemi di scorrimento
CC, AI, Ni Fe, Al, Ag, Pb, ...	(111)	$\langle 110 \rangle$	$4 \times 3 = 12$
BCC Fe, W, Mo, Cr, ...	(110)	$\langle 111 \rangle$	$6 \times 2 = 12$
FCC Al, Cu, Ni, Pb, ...	(111)	$\langle 112 \rangle$	$12 \times 1 = 12$
HCP Co, Zn, Mg, Ti, Ba, ...	(0001)	$\langle 1120 \rangle$	$1 \times 3 = 3$
Ti (esempio)	(100)	$\langle 110 \rangle$	$3 \times 1 = 3$
Ti (esempio)	(100)	$\langle 110 \rangle$	$3 \times 1 = 3$

Le direzioni opposte non sono considerate diverse direzioni di scorrimento, dunque per la struttura FCC ci sono 4 piani di scorrimento $\times 3$ direzioni di scorrimento = 12 sistemi di scorrimento.

LEGGE DI SCHMID: sforzo di taglio nella direzione di scorrimento

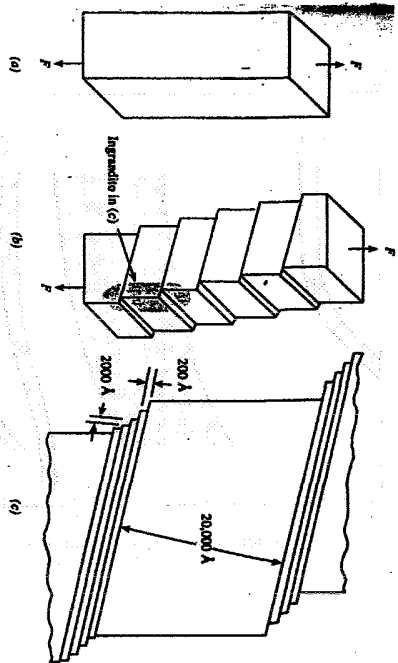


$$F_r = F \cdot \cos \lambda \quad A_1 = \frac{A_0}{\cos \phi} \quad \tau_r = \frac{F}{A_0} \cdot \cos \lambda \cdot \cos \phi = \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \phi$$

Si consideri uno sforzo assiale di trazione oppure su una barra cilindrica di metallo. Sia A_0 l'area normale allo sforzo assiale \vec{F} e A_1 l'area del piano di scorrimento, con l'area su cui agisce la componente di taglio \vec{F}_r . Possiamo orientare il piano o la direzione di scorrimento definendo l'angolo ϕ e λ , dove ϕ è l'angolo tra lo sforzo assiale \vec{F} e la normale al piano dell'area A_1 , mentre λ è l'angolo tra lo sforzo assiale e la direzione di scorrimento. Le forze deve produrre un sufficiente sforzo di taglio nello direzione di scorrimento τ_r .

τ_r è la legge di Schmid

BANDE E LINEE DI SCORRIMENTO



a) Monocristallo sottoposto a deformazione

b) Bande di scorrimento

c) Parte evidenziata in "b" ingrandita: linee di scorrimento

Un esame del cristallo di Zn dopo la deformazione, mostra che sulle sue superficie sono apparse delle deformazioni a prisma chiamate bande di scorrimento. Le bande di scorrimento sono causate dallo scorrimento o deformazione dovuta a sfarfalli topici, degli atomi del metallo lungo superfici piane cristallografici detti piani di scorrimento. Un ingrandimento più accurato delle superficie dei metalli, mostra che lo scorrimento avviene lungo molti piani di scorrimento all'interno della singole bande di scorrimento.

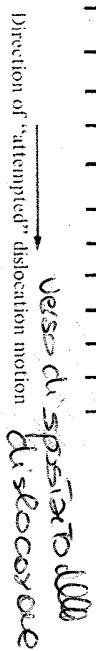
BANDE DI SCORRIMENTO ALL'INTERNO DI OGNI CRISTALLO DI UN CAMPIONE DI ALLUMINIO



Le linee di scorrimento esibiscono direzione in corrispondenza ai bordi di prisma; infatti in ogni prisma, le dislocazioni si orientano su relazione ai suoi piani preferenziali di scorrimento, de hanno orientazioni diverse da quelli dei prisma vicini.

**MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO
RAFFORZAMENTO PER SOLUZIONE SOLIDA**

altro modo di rafforzamento per rafforzare i metalli.
 di soluzione
 raggiunge stati di soluto il prodotto di deformazione cere
 energia del sistema + elastico



Lo stato di compressione dovuto ad un atomo di grosse dimensioni (soluto) in soluzione solida ostacola il movimento della dislocazione

L'appiunta di uno o più elementi a un metallo può aumentare la resistenza meccanica in seguito alla formazione di nuove soluzioni solide. Quando atomi sostituzionali (soluto) vengono miscelati allo stato solido con quelli di un altro metallo (solvente), si creano coppie di sollecitazione, legati a deformazioni reticolari, attorno a quei atomi o di soluto. Questi campi di sollecitazione interferiscono con le dislocazioni rendendo più difficile il loro movimento e di conseguenza la soluzione solida diventa più resistente del metallo puro.

UN OSTACOLO PUO' DEVIARE UNA DISLOCAZIONE

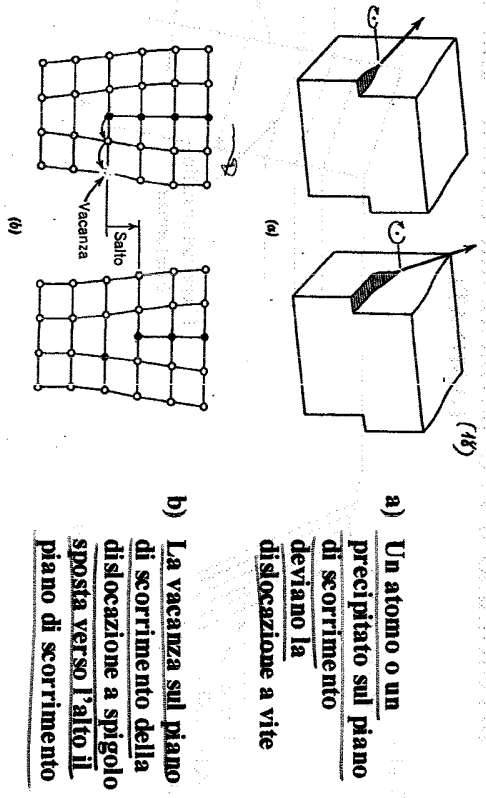


Fig. 4.10 Scorrimento deviato di una dislocazione elicoidale (a) e salto e diflocazione lineare (b).

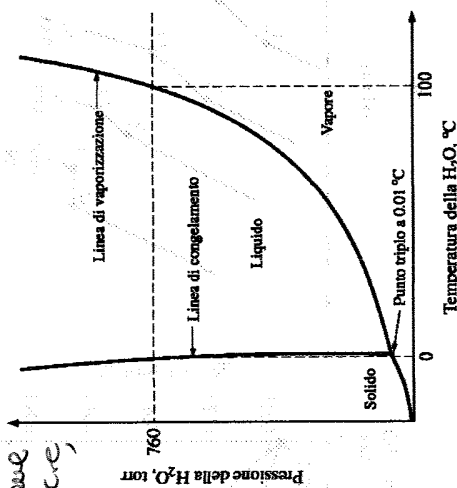
a) Un atomo o un precipitato sul piano di scorrimento deviano la dislocazione a vite

b) La vacanza sul piano di scorrimento della dislocazione a spigolo sposta verso l'alto il piano di scorrimento

DIAGRAMMI DI STATO

DIAGRAMMA DI STATO AD UN COMPONENTE

Una sostanza come l' H_2O può esistere in funzione delle condizioni di temperatura e pressione, in tre fasi: solida, liquida o vapore.



Nel diagramma di stato P/T dell'acqua si può notare come esiste un punto Triplo a basse pressioni ($0,01$ Torr) dove coesistono le 3 fasi. Le due fasi L-V sono presenti contemporaneamente lungo la linea di evaporazione, mentre le due fasi L-S coesistono lungo la linea di solidificazione. Queste due linee sono linee di equilibrio bifasiche.

DIAGRAMMI DI STATO A DUE COMPONENTI

- Si dovrebbe considerare una variabile chimica (% di uno dei componenti) per descrivere la composizione del sistema
- Si dovrebbero considerare due variabili fisiche: temperatura e pressione
- Se si considera la parte del diagramma in cui esistono solo solidi e liquidi la pressione ha poca influenza sul comportamento del sistema perché trasformazioni che non contengono fasi gassose sono poco influenzate dalla pressione

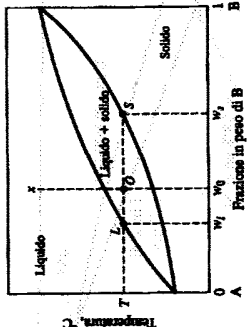
CONSIDEREREMO DIAGRAMMI DI STATO A DUE COMPONENTI ISOBARI (PRESSIONE COSTANTE GENERALMENTE UGUALE ALLA PRESSIONE ATMOSFERICA)

IN QUESTO MODO IL DDS PUO' ESSERE RAPPRESENTATO IN UN PIANO:

- SULL'ASSE DELLE ASCISSE E' RAPPRESENTATA LA COMPOSIZIONE
- SULL'ASSE DELLE ORDINATE E' RIPORTATA LA TEMPERATURA

Partiamo dalle curve di raffreddamento liquido/solido. Le curve di raffreddamento dei metalli puri mostrano un arresto della temperatura in corrispondenza al loro punto di solidificazione. (TRATTI A-B e C-D) Le soluzioni solide binarie mostrano invece cambiamenti di pendenza nelle curve di raffreddamento in corrispondenza delle curve di liquidi e di solidos per le composizioni: $80\%C-20\%Ni$; $50\%C-50\%Ni$; $20\%C-80\%Ni$; La diminuzione della velocità di raffreddamento è dovuta al fatto che durante la solidificazione si libera il calore latente di solidificazione che deve essere smaltito dai corredi.

di equilibrio binario in T e x capessere
solidi, l'uno nell'altro. Sia x la composizione
della lega in essere e sia w_0 la frazione
REGOLA DELLA LEVA



Alla temperatura T il sistema è costituito

da:

liquido L contenente frazione di $B=W_1$;
solido S contenente frazione di $B=W_s$

La somma della frazione in peso di liquido X_1 e di quella del solido X_s deve essere 1 (la totalità del sistema)

Alla frazione totale di B nel sistema complessivo (W_0) concorrono due contributi:

$W_1 X_1 =$ contributo di B contenuto nel liquido

$W_s X_s =$ contributo di B contenuto nel solido

$$W_0 = W_1 \cdot X_1 + W_s \cdot X_s = W_1 \cdot (1 - X_s) + W_s \cdot X_s \quad W_0 = W_1 + W_s \cdot X_s - W_1 \cdot X_s$$

$$X_s = \frac{W_0 - W_1}{W_s - W_1} = \frac{LO}{LS}$$

di peso di B in A. Se T la temperatura
considerata è tracciata nel grafico orizzontale
Allo T , la lega x è formata da una
miscela di liquido, con frazione in peso di B
pari a w_1 e di solido con frazione in
peso pari a w_s . Le quantità in peso
possono ricavarsi mediante due equazioni

La prima si ottiene imponendo che la somma
della frazione di peso della fase liquida,
 X_1 , e della frazione di peso della fase
solida X_s , deve essere uguale a 1

$$X_1 + X_s = 1 \Rightarrow X_1 = 1 - X_s \Rightarrow X_s = 1 - X_1$$

e così via... *

GIBBS
REGOLA DELLE FASI

$$v = n + f - \varphi$$

v = grado di varianza (gradi di libertà del sistema, ovvero numero di
parametri che possono essere cambiati a piacere entro certi limiti senza che
scompaiano fasi o ne compaiano delle nuove)

n = numero di componenti chimici indipendenti (numero minimo di
individui chimici che bisogna considerare per descrivere come è costituita
ogni fase presente nel diagramma; $n = 2$ nei DDS binari)

f = numero di fattori fisici attivi (solo la temperatura nei DDS binari
isobari)

φ = numero delle fasi costituenti il sistema (variabile da uno a tre nei DDS
binari)

$v = 0 \Rightarrow$ tre fasi in equilibrio (punto di incontro di tre linee)

$v = 1 \Rightarrow$ campi bifasici

$v = 2 \Rightarrow$ campi monofasici

$v = 0$ punto di invarianza
 $v = 1$ si è solo un grado di libertà
e quindi una sola variabile può
essere cambiata indipendentemente
mantenendo ancora la coesistenza
delle 2 fasi nel sistema

$v = 2$ possono essere variate indipendentemente
due variabili: rimuovendo il sistema
monofasico.

Le percentuali in peso delle fasi in
una qualsiasi regione bifasica di un
diagramma di stato di equilibrio possono
essere calcolate con la regola delle leve.
Consideriamo il diagramma di stato

DIAGRAMMA DI MISCEABILITÀ NULLA ALLO STATO SOLIDO

DDS MISCEABILITÀ NULLA ALLO STATO SOLIDO

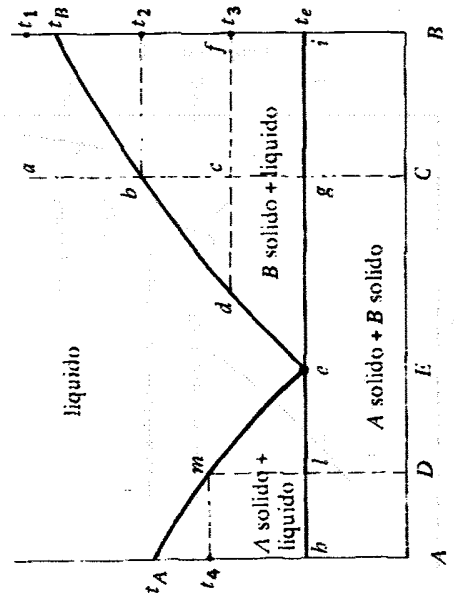
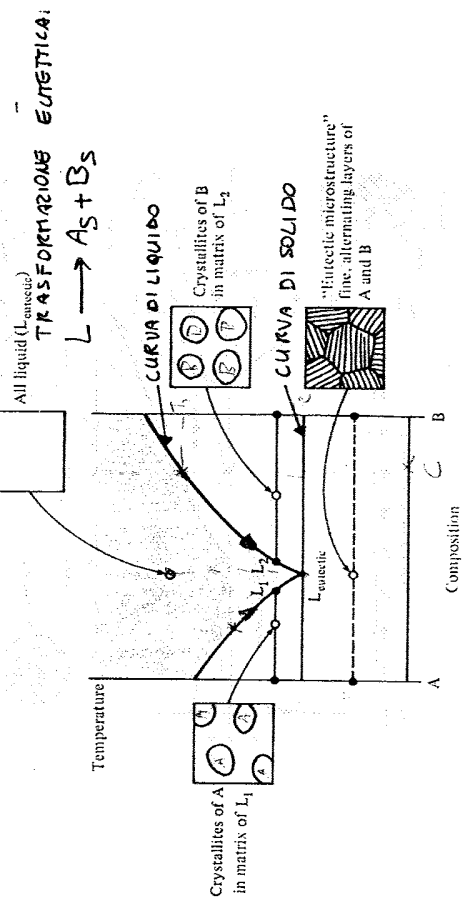


DIAGRAMMA DI MISCEABILITÀ NULLA ALLO STATO SOLIDO

EVOLUZIONE MICROSTRUTTURALE DEL SISTEMA



STRUTTURA EUTETTICA

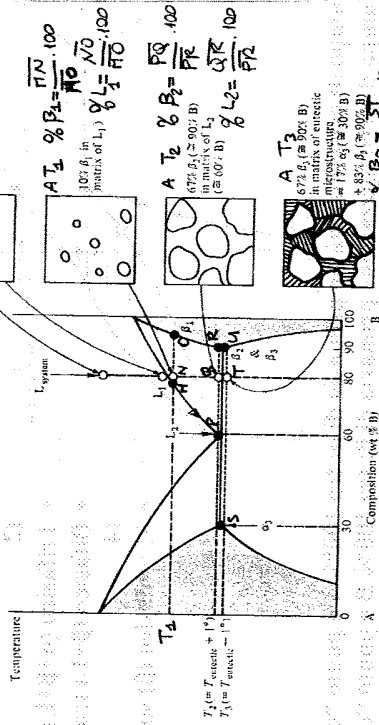


FIGURA 7.15 Struttura eutettica lamellare formata nella trasformazione eutettica Pb-Sn. (Ingrandimento 500×). (Da W. G. Moffatt et al., "Structure and Properties of Materials", vol. 1, Wiley, 1964).

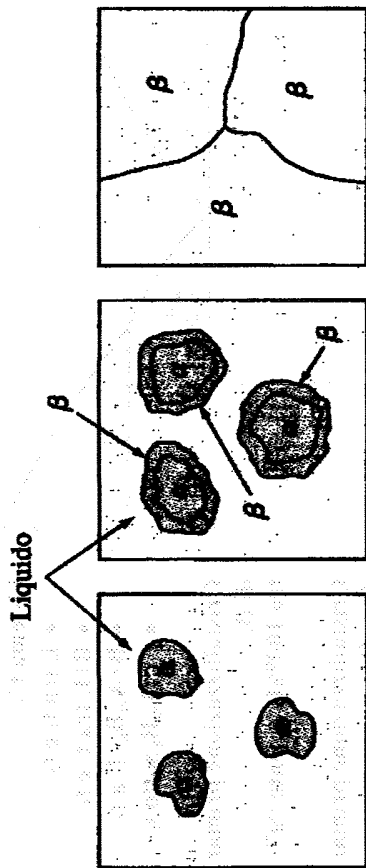
APPLICAZIONE DELLA REGOLA DELLA LEVA

APPLICAZIONE DELLA REGOLA DELLA LEVA

(9)



TRASFORMAZIONE PERITETTICA DELLA LEGA 1 (57.6% Pt-42.4% Ag)



Diminuzione di temperatura

SISTEMI INVARIANTI E TRASFORMAZIONI DURANTE LE QUALI SUSSISTE INVARIANZA NEI DDS BINARI

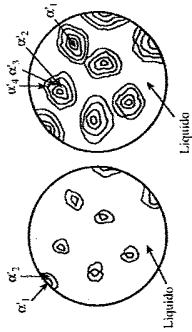
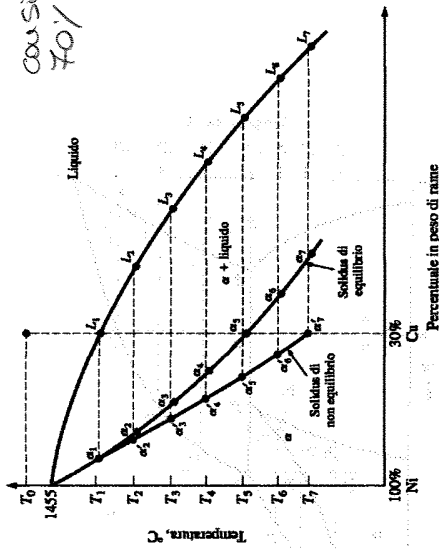
Tabella 7.1 Fasi e tipi di reazioni invarianti che avvengono nei diagrammi di fase binari

Nome della reazione	Equazione	Diagramma di fase caratteristico
Eutettico	$L \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \alpha + \beta$	
Eutettoide	$\alpha \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta + \gamma$	
Peritettico	$\alpha + L \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta$	
Peritettoide	$\alpha + \beta \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \gamma$	
Monotettico	$L_1 \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \alpha + L_2$	

Raffreddando una miscela di composizione D, alle t_3 si forma di nuovo B solido e a t_4 inizia la reazione tra B e il liquido α con il conseguente arresto peritettico. Ora prende il liquido, ad un certo punto scoppia l'eutettico solido di B ed il sistema è formato da $A_m B_n$ solido più liquido α .
 Il sistema ha ora richiesto variazioni e sottraendo ed è la temperatura ricomincia a diminuire, mentre si origina altro $A_m B_n$ che si separa ora direttamente dal liquido, la cui composizione si sposta da α verso g. Arrivati alla temperatura corrispondente all'eutettico tra A e $A_m B_n$, del liquido si separano contemporaneamente pezzi che solidificano di nuovo in un liquido a composizione costante sino a zero e la temperatura rimane costante sino a che tutto il liquido non si è solidificato. Abbiamo ora solo più un miscuglio meccanico di A e $A_m B_n$ solidi, che restano inalterati sino a T_{min} . Se si raffredda una miscela di composizione α sottotamente corrispondente a quella di $A_m B_n$ del liquido si separa ancora per primo il solido B e alla temperatura t_4 il liquido α e B reagiscono fra loro.

SOLIDIFICAZIONE IN CONDIZIONI DI NON EQUILIBRIO

considero una lega 70% Cu - 30% Ni.



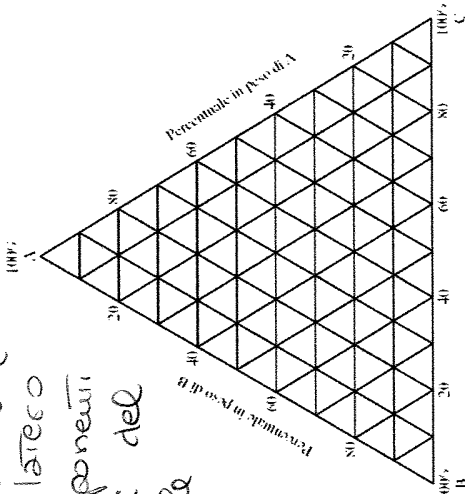
Il materiale dovrebbe essere omogeneizzato a $T < T_1$

Questa lega viene rapidamente raffreddata da una temperatura T_0 . Al primo nucleo solido che si forma alla temperatura T_1 ha una composizione α_1 ; dopo rapido raffreddamento fino a T_2 , si formeranno nuovi stati di composizione α_2 senza che abbiano significative variazioni nella composizione del solido solidificato in precedenza; la composizione totale alle temperature T_2 si trova tra α_1 e α_2 e sarà desiguata α' . Dal momento che la linea $\alpha'_2 L_2$ è più ripida di quella $\alpha_2 L_2$ si sarà più liquido e meno solido nello stesso stato se fosse raffreddato nelle condizioni di equilibrio alla stessa T . Quindi la solidificazione a pelle T è stata ritardata dal rapido raffreddamento. Quando la T viene abbassata da T_3 a T_4 avviene lo stesso processo. Alla T_6 il solido ha meno Cu rispetto alle condizioni originali. Alla T_7 la composizione media della lega è 30% Cu e la solidificazione è completa a diversi stadi dei vari pezzi hanno tutta la composizione variabile da α_1 ad α_7 che determina una struttura con pezzi di composizione diversa.

Per una legge ternaria ternarie formate dai metalli A, B, C la composizione sui diagrammi di stato ternari sono di solito

RAPPRESENTAZIONE DELLA COMPOSIZIONE SUL TRIANGOLO EQUILATERO DI BASE

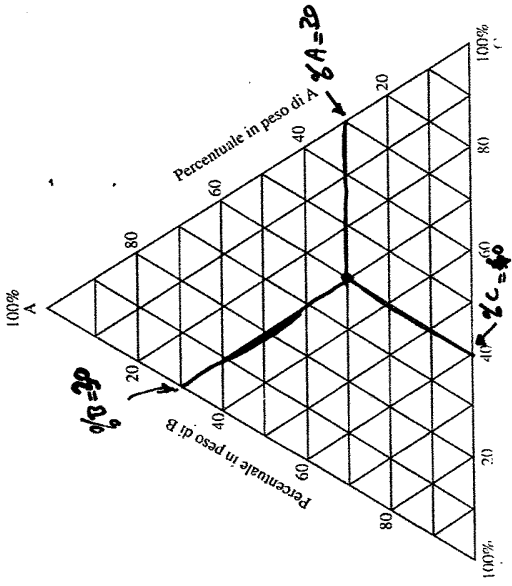
Rappresentati su un triangolo equilatero prendendo i componenti nei vertici del triangolo, e le composizioni sulle linee binarie AB, BC e AC sui tre lati del triangolo.



Spesso si considerano una o più sezioni isoterme di tale diagramma, proiettando la o le sezioni sulle base. \therefore Triangolo, come viene fatto ad esempio per le rappresentazioni delle curve ottometriche su una mappa pirografica.

Da ogni vertice c'è il 100% del ...

Per determinare le percentuali in peso di una legge rappresentata dal punto x basterà ora determinare le coordinate di tale punto rispetto alle 3 perpendicolari.



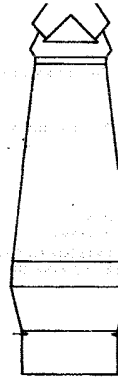
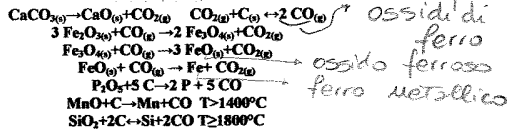
MINERALI:

- Ematite Fe₂O₃ (70% Fe)
- Magnetite Fe₃O₄ (72% Fe)
- Limonite Fe₂O₃ · n H₂O
- Siderite FeCO₃ (48% Fe)
- Pirrite FeS₂ (47% Fe)

FONDENTE: CaCO₃, edcore

COKE: C

REAZIONI:

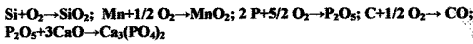
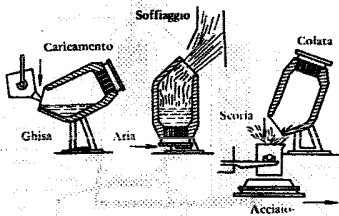


Bocca T= 200-250°C
 T= 500°C
 Tino $Fe_2O_3 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$
 $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$
 (Scoria)
 $2FeO + SiO_2 \rightarrow 2FeO \cdot SiO_2$
 $2FeO \cdot SiO_2 + 2CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 2FeO$
 Ventre T= 1000°C
 Sacca T= 1147°C
 Tubiere
 Crogiolo T= 1800°C

la scoria usata x fare i cementi.

Il processo più comunemente usato per la conversione delle ghise pesse in acciaio comporta l'uso di un convertitore ad ossigeno. In questo processo la ghisa pesca viene convertita, simultaneamente a rottame di acciaio appiunto fino a circa il 30% in un convertitore fraz di forme alinchtico

PRODUZIONE ACCIAIO AL CONVERTITORE

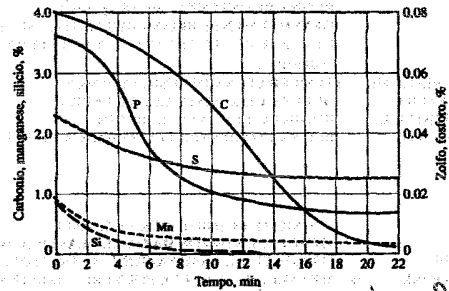


Disossidazione con: Leghe Fe-Si-Mn; Ghisa speculare Fe-Mn-C

con rivestimento refrattario, nel cui interno è usata una lastra di influenza ossigeno. L'ossigeno puro della lastra reagisce con l'ossido di ferro per formare monossido di carbonio



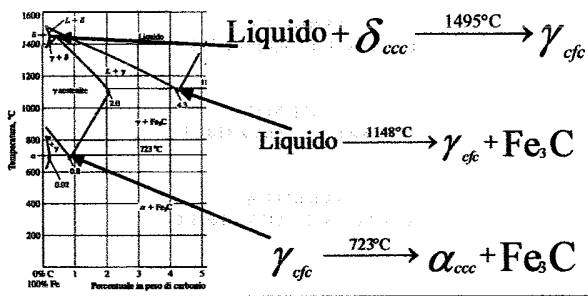
immediatamente prima che abbia inizio la reazione con l'ossigeno, vengono appiunte quantità controllate di addensanti di scorie (CaCO₃) con questo processo che diva



circa 22 minuti, il carbonio dell'acciaio può essere drasticamente abbassato e viene contemporaneamente ridotta la concentrazione di impurità come zolfo, fosforo. L'acciaio fuso può essere colato in lippottiere o mediante colata continua, ottenendo leghe bramme.

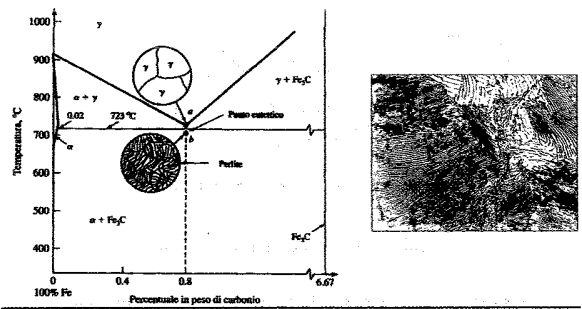
Dopo essere colati i lippotti vengono scaldati in un forno a pozzo

PUNTI CARATTERISTICI



Se un campione di acciaio di carbonio all'0,8% di carbonio (eutettoide) viene riscaldato e mantenuto per un tempo sufficiente a circa 750°C, la sua struttura diventerà austenite omogenea; questo processo è chiamato di **AUSTENITIZZAZIONE**. Se questo acciaio viene raffreddato molto lentamente appena sopra la temperatura

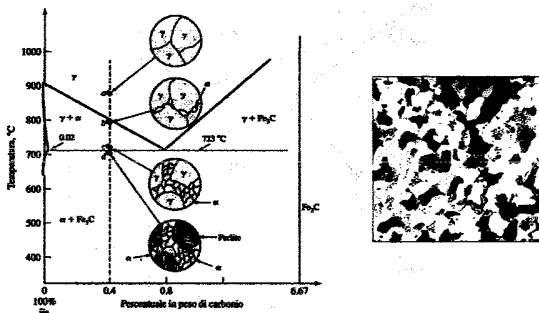
ACCIAI EUTETTOIDICI



eutettoide la sua struttura rimarrà austenitica. Un ulteriore raffreddamento alla temperatura eutettoide o appena sotto trasformerà l'intera struttura da austenite ad una struttura lamellare di laminitte alternate di ferrite e cementite. Appena sotto l'0,8% eutettoide al punto b si ha una struttura detta **perlite**.

Se tale acciaio viene poi raffreddato lentamente alla temperatura b comincerà a nucleare e crescere **FERRITE PROEUTETTOIDICA** che crescerà principalmente ai bordi dei grani austenitici. Se viene raffreddato da b a c la ferrite di ferrite proeutettoide formata

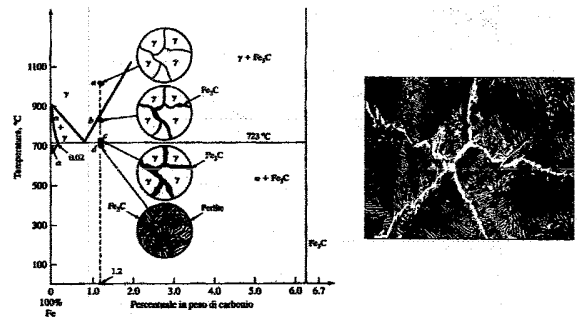
ACCIAI IPOEUTETTOIDICI



continuerà ad aumentare fino al 50%, mentre il contenuto di carbonio nell'austenite rimane costante aumentando dallo 0,4% allo 0,8%. A 723°C se si suppone raffreddamento l'austenite rimanente si trasformerà sottermicamente in perlite. La ferrite- α nelle perlite è chiamata **FERRITE EUTETTOIDICA**.

Se questo acciaio viene raffreddato alla temperatura b inizierà a nucleare e crescere **CEMENTITE PROEUTETTOIDICA** e a crescere principalmente al bordo dei grani austenitici.

ACCIAI IPER-EUTETTOIDICI



dopo un ulteriore raffreddamento arrivo a c tale cementite aumenterà. Ancora con un ulteriore raffreddamento arrivo a "d" l'austenite rimanente si trasformerà in perlite.