



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1010

DATA: 14/07/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Tortorici

MATERIA: Scienza e Tecnologia dei Materiali + Schemi + Eserc.

Prof. Vernè

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

Professoressa E. Vernè

INDICE

Classificazione dei materiali.....	2
Struttura cristallina.....	9
Diffrazione a raggi X.....	15
Difetti nei solidi cristallini.....	18
Diffusione allo stato solido.....	21
Proprietà meccaniche dei materiali.....	25
Proprietà termiche.....	41
Analisi termiche.....	47
Proprietà magnetiche.....	49
Proprietà elettriche.....	55
Proprietà ottiche.....	58
Diagrammi di stato.....	60
Diagramma di stato Fe – C.....	78
Acciai.....	82
Acciai legati.....	88
Leghe di alluminio.....	91
Leghe di titanio.....	93
Leghe di Cobalto.....	96
Lavorazione dei metalli.....	97
Vetri.....	99
Vetroceramici.....	107
Ceramici.....	111
Sinterizzazione.....	119
Polimeri.....	123
Formule.....	129

- fragilità → non si deformano prima di rompersi;
- rigidità;
- elevata durezza;
- scarsa conducibilità termica ed elettrica;
- refrattarietà → resistenza alle alte temperature;
- inerzia chimica anche in ambienti aggressivi → non si degradano;
- struttura cristallina;
- densità variabili tra 3 e 5 g/cm³.

I vetri vengono preparati per fusione di ossidi. Hanno le seguenti proprietà:

- fragilità;
- rigidità;
- durezza;
- scarsa conducibilità termica ed elettrica;
- lavorabili solo a caldo;
- struttura amorfa;
- densità di circa 2,5 g/cm³.

I materiali polimerici sono costituiti da lunghe catene o reticoli di molecole organiche (cioè contenenti carbonio). Generalmente non sono cristallini, ma in alcuni casi possono essere parzialmente cristallini. Hanno le seguenti proprietà:

- non sopportano alte temperature;
- sono termicamente ed elettricamente isolanti;
- hanno modesta resistenza meccanica;
- sono deformabili plasticamente;
- alcuni hanno proprietà elastiche (gomma);
- hanno bassa densità, spesso inferiore a 1 g/cm³.

I materiali compositi risultano dall'unione di 2 o più fasi: una *matrice* in cui si trova dispersa una *seconda fase*. Esistono materiali compositi naturali, come il legno e l'osso (fase minerale + fase organica). I materiali compositi sono dotati di proprietà che non possono essere garantite dai singoli costituenti, per esempio:

- aumentare la durezza dei materiali metallici → rinforzi ceramici;
- aumentare la rigidità e la resistenza a trazione di materiali polimerici → rinforzi in fibre di vetro o di carbonio;
- ridurre il peso dei componenti → matrice polimerica.

I materiali compositi possono essere classificati a seconda della matrice: metallica, polimerica, ceramica, vetrosa, vetroceramica.

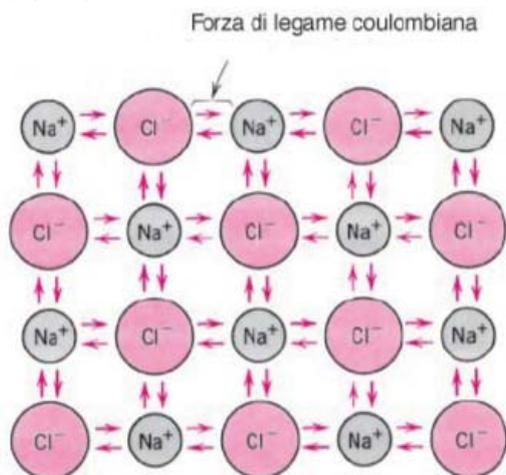
Possono essere classificati anche in base alla seconda fase: materiali rinforzati con fibre, materiali rinforzati con particelle.

CLASSIFICAZIONE PER TIPO DI LEGAME CHIMICO

I materiali si dividono in:

- solidi metallici → legame metallico (non direzionale);
- solidi ionici → attrazione elettrostatica tra cationi e anioni (non direzionale);
- solidi covalenti → legame covalente (direzionale);
- solidi molecolari → legame intermolecolare debole (direzionale).

I solidi ionici si formano grazie al trasferimento di elettroni tra gli elementi costituenti. L'attrazione tra cationi e anioni è non direzionale.



I solidi ionici si possono formare tra elementi molto elettropositivi (metalli) ed elementi molto elettronegativi (non metalli). Le posizioni reticolari sono occupate da particelle cariche (ioni) di dimensioni diverse. La stabilità del solido è assicurata dall'attrazione elettrostatica da ioni di segno opposto, ma deve essere garantita l'**elettroneutralità**, cioè le cariche devono essere bilanciate. Gli atomi si devono disporre in posizioni che garantiscano elettroneutralità senza eccessiva repulsione tra cariche dello stesso segno: per questo la struttura cristallina è influenzata dalle dimensioni relative tra il raggio cationico e anionico, r_c/r_a . Le strutture stabili si formano quando gli anioni che circondano un catione sono tutti in contatto con il catione stesso.

A seconda del rapporto r_c/r_a , i solidi ionici hanno diverso *numero di coordinazione* (numero di anioni che circonda un catione).

Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	lineare 
3	0.155-0.225	triangolare 
4	0.225-0.414	tetraedrica 
6	0.414-0.732	ottaedrica 
8	0.732-1.0	cubica 

PROPRIETÀ ELETTRICHE: bassa conducibilità elettrica a causa di elettroni fortemente legati in legami specifici forti.

PROPRIETÀ OTTICHE: sono trasparenti e incolori perché l'energia di legame è maggiore dell'energia della radiazione incidente, quindi quest'ultima non interagisce con gli elettroni di legame, non viene assorbita e passa attraverso il materiale.

PROPRIETÀ MECCANICHE: elevata durezza, indeformabili, sono soggetti a frattura fragile.

Lungo la tavola periodica si osserva un graduale cambiamento di proprietà degli elementi: si parla di legami misti:

- ionico-covalente: ceramici, semiconduttori, GaAs, ZnS;
- metallico-covalente: Si, Ge;
- metallo-ionico: composti intermetallici Al-Co, Fe-Zn.

Per qualsiasi legame, si può calcolare la percentuale di legame ionico: viene espressa nel diagramma di Norman. La percentuale di carattere ionico aumenta con la differenza di elettronegatività.

C (diamante)	covalente
SiC (carburo di silicio)	covalente
Si ₃ N ₄ (nitruro di silicio)	covalente
Al ₂ O ₃ (allumina)	covalente-ionico
SiO ₂ (quarzo)	covalente-ionico
vetro comune	covalente-ionico
mica	ionico
MgO	ionico
NaCl	ionico

Esempi di solidi molecolari sono lo iodio e i polimeri. In questo tipo di solido, l'unità fondamentale è rappresentata da molecole e non da atomi o ioni. Si distinguono, quindi, due legami:

legami primari: tengono insieme la molecola (forti);

legami secondari: tengono insieme il solido (deboli).

Le proprietà dei solidi molecolari dipendono dal legame interessato.

PROPRIETÀ FISICHE: i punti di fusione o di sublimazione sono bassi perché dipendono dai legami secondari. È, invece, alto il calore di dissociazione (energia necessaria a rompere le molecole) perché dipende dai legami primari.

PROPRIETÀ ELETTRICHE E OTTICHE: dipendono dai legami primari, gli unici con energia abbastanza elevata da interagire con le energie esterne.

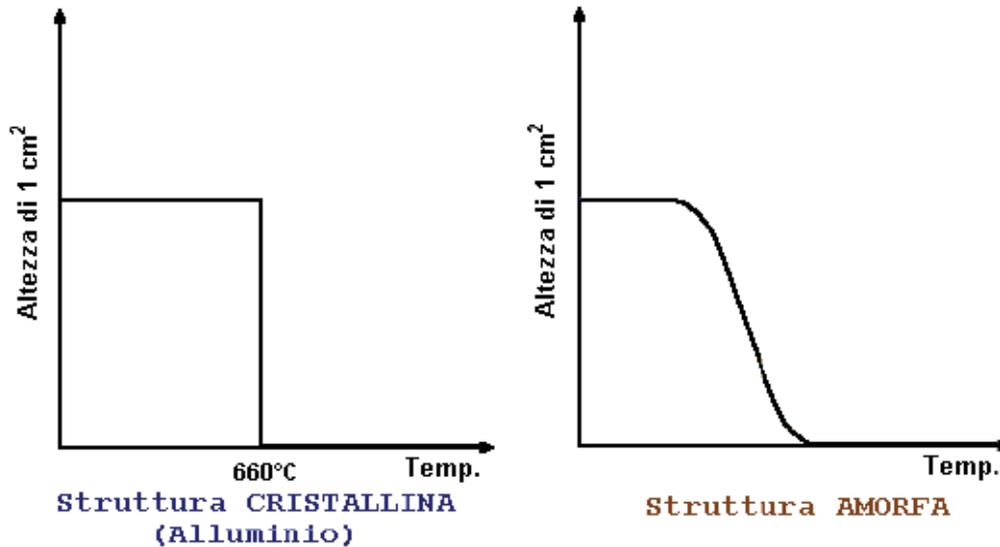
PROPRIETÀ MECCANICHE: durezza bassissima perché dipende dai legami secondari.

CLASSIFICAZIONE PER STRUTTURA

Si distinguono solidi amorfi e solidi cristallini.

I solidi amorfi comprendono vetri e polimeri. La disposizione degli atomi o delle molecole è disordinata, paragonabile a quella dei liquidi (si ha ordine a corto raggio). Le proprietà ottiche, elettriche e meccaniche sono **isotrope**.

Un esempio di solido amorfo è la silice:



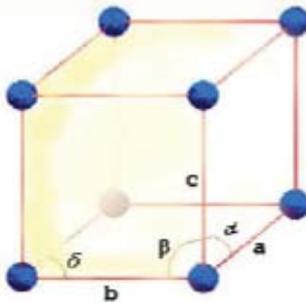
STRUTTURA CRISTALLINA

Nei materiali cristallini, gli atomi, gli ioni o le molecole sono sistemati ordinatamente in posizioni geometriche ben definite in un reticolo tridimensionale. Gli atomi (o ioni o molecole) si accostano a una *distanza di equilibrio*, determinata dalla distanza di legame media.

Il reticolo è rappresentabile come una serie di parallelepipedi delimitati da facce piane e parallele a forma di parallelogramma. Ognuno di questi solidi costituisce una *cella primitiva* e contiene atomi solo ai vertici. La cella primitiva è la struttura con minor numero di atomi (o ioni o molecole) che rappresenta il reticolo.

Gli atomi vengono descritti come punti di un reticolo tridimensionale ottenuto dividendo lo spazio con 3 serie di piani. I piani di ogni serie sono tra loro paralleli ed equidistanti.

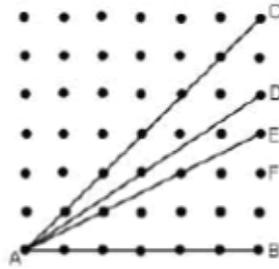
Ogni punto (atomo) che si trova sul vertice di una cella è detto *nodo reticolare* ed è circondato da punti distribuiti con identica regolarità, quindi può essere considerato come l'origine di un sistema di 3 coordinate (x,y,z) le cui direzioni sono parallele a quelle delle 3 serie di piani. Dunque ogni cella primitiva può essere definita da 3 vettori a, b, c (*parametri di cella*) e da 3 angoli α , β , γ (*angoli di cella*): questi 6 elementi sono detti *costanti reticolari*.



I parametri di cella variano con la temperatura e con l'applicazione di carichi. Gli atomi oscillano intorno alle posizioni di equilibrio, provocando effetti macroscopici come la dilatazione termica e la fusione.

Gli atomi possono disporsi in 7 sistemi regolari di punti, o tipi di reticoli semplici:

$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cella cubica
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cella tetragonale



Una direzione cristallografica può essere precisata considerando una linea parallela alla direzione e passante per l'origine degli assi cristallografici, stimando quali sono le coordinate corrispondenti a un atomo qualunque toccato da tale linea e trasformando i valori delle coordinate nei 3 più piccoli numeri interi. Questi numeri, detti **indici di Miller della direzione**, sono indicati con la seguente simbologia: [uvw]. Essi indicano di quante volte le componenti del vettore che unisce l'origine all'atomo prescelto sono più lunghe degli spigoli della cella di riferimento ad esse paralleli.

Per ciascuno dei 3 assi possono esistere coordinate sia positive che negative. Gli indici negativi si indicano con un trattino sopra il numero, per esempio [$\bar{1}$ 100].

Poiché la scelta dell'origine e dell'orientamento degli assi x,y,z sono arbitrarie, si possono individuare famiglie di direzioni equivalenti. Per esempio, la famiglia delle direzioni equivalenti di tutti i vettori che si trovano lungo un asse è <100> e comprende i vettori che hanno solo componente lungo un solo asse, sia esso x,y o z, positivo o negativo.

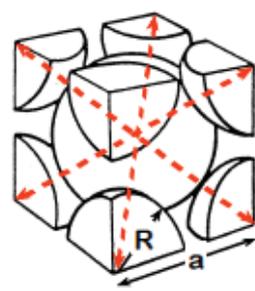
In modo analogo si possono rappresentare gli orientamenti dei piani di una struttura cristallina. Gli **indici di Miller dei piani cristallografici** sono i reciproci delle intersezioni tra assi di riferimento e piano considerato e vengono rappresentati con la seguente simbologia: (hkl). Se non si considerassero i reciproci, non si riuscirebbe a indicizzare tutti i piani possibili, per esempio quelli paralleli agli assi (che hanno intersezione infinito). Anche per i piani si individuano famiglie di piani equivalenti: per esempio, la famiglia di tutti i piani paralleli agli assi è {100}.

Il **numero di coordinazione** è il numero di atomi più vicini che un atomo possiede in un determinato reticolo. È correlato al raggio atomico degli elementi del reticolo.

Il massimo compattamento atomico (e quindi il numero di coordinazione più elevato) è realizzato dalla cella cubica a facce centrate e da quella esagonale compatta: entrambe hanno numero di coordinazione pari a 12. La differenza tra le due celle sta nella disposizione dei piani a livello dei secondi vicini.

Il **fattore di compattazione atomica** è dato dal rapporto tra il volume degli atomi nella cella elementare e il volume della cella elementare.

Per esempio, in una cella ccc sono contenuti 2 atomi (raggio R) e il volume è a^3 .



Si può esprimere a in funzione di R: $4R = a\sqrt{3} \rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

Il legame metallico è adirezionale, quindi non ci sono restrizioni nel numero di atomi vicini e nelle loro posizioni: si possono avere elevati numeri di coordinazione. Le strutture cristalline principali dei metalli sono:

- cubica a facce centrate: rame, alluminio, oro, ...
- cubica a corpo centrato: cromo, ferro, tungsteno, molibdeno, ...
- esagonale compatta: cadmio, zinco, titanio, ...

Si può calcolare la densità teorica dei solidi cristallini metallici:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

dove:

n → numero di atomi nella cella unitaria

A → peso atomico

V_c → volume cella unitaria

N_A → numero di Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi/mole

Nella realtà, il reticolo non è perfetto: possono esserci atomi mancanti, impurezze, impilamenti sbagliati, ecc. Per questo la densità reale è diversa da quella teorica e va misurata.

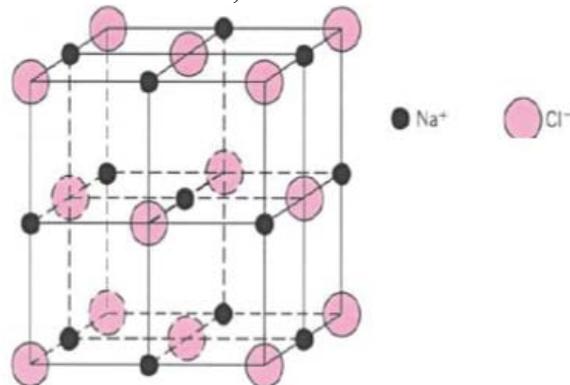
Struttura cristallina dei ceramici:

Nei ceramici si riconoscono strutture elementari cubiche, ma formate da elementi diversi (per es cationi e anioni) o con legami direzionali. Si possono individuare diverse strutture tipo.

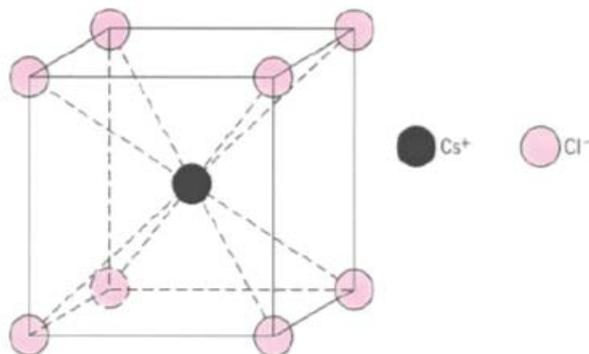
A → catione; X → anione

Strutture di tipo AX:

Nel cloruro di sodio (NaCl), se si prendono come riferimento gli anioni si trova che essi sono disposti in una cella cfc, mentre i cationi si trovano al centro del cubo e al centro di ciascuno spigolo. Scegliendo i cationi come riferimento, si ottiene lo stesso schema. N.C. = 6



Nel cloruro di cesio (CsCl), si trova che gli anioni sono disposti in celle cubiche semplici con al centro un anione. Prendendo come riferimento i cationi, si ottiene lo stesso schema. N.C. = 8



Nel solfuro di zinco (ZnS), si ha un legame covalente: non bisogna garantire l'elettroneutralità del

- n' → numero di unità di formula nella cella unitaria
- ΣAc → somma dei pesi atomici dei cationi nell'unità di formula
- ΣAa → somma dei pesi atomici degli anioni nell'unità di formula
- V_c → volume cella unitaria
- N_a → numero di Avogadro

unità di formula = tutti gli ioni inclusi nella formula chimica elementare

Polimorfismo:

Lo stesso elemento cristallino può trovarsi in diverse strutture cristalline a seconda della temperatura alla quale lo si studia. Si parla di:

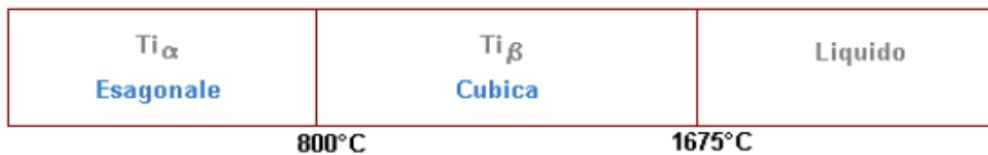
- *allotropia*, se si tratta di un elemento puro;
- *polimorfismo*, se si tratta di composti.

Esempi di polimorfismo si riscontrano in Ti, Fe, C, SiO₂, ZrO₂ (zirconia).

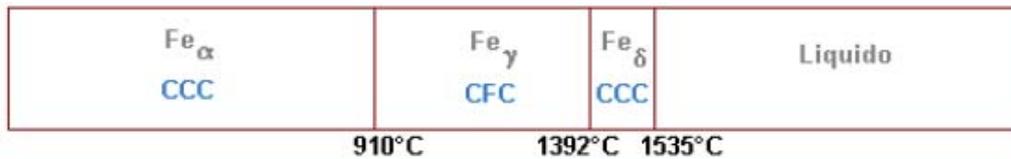
Il polimorfismo può provocare variazioni nelle proprietà dei materiali.

Esempi:

titanio



ferro



SiO₂



Se il nome del materiale è seguito da una lettera greca (Ti_{α} , Ti_{β}) significa che la trasformazione è reversibile. Se il materiale cambia nome (tridimite, cristalbalite) significa che la trasformazione è irreversibile.

DIFFRAZIONE A RAGGI X

La diffrazione a raggi X ha consentito di conoscere le strutture cristalline, in quanto permette di analizzare un materiale ignoto e di valutarne parametri reticolari, componenti, dimensioni dei grani, transizione di fase, stress residui (cioè distorsioni di parametri reticolari o angoli di legame dovuti a sollecitazioni meccaniche o termiche).

I raggi X sono una radiazione elettromagnetica ad alta energia e con una lunghezza d'onda λ (0,5 – 2,5 Å) confrontabile con le distanze tra i piani atomici all'interno dei solidi. Vengono generati bombardando la materia con particelle ad alta energia, tipicamente elettroni.

Quando un atomo viene bombardato, viene emesso un elettrone da uno dei suoi gusci interni. Il vuoto così prodotto viene riempito da uno degli elettroni dei gusci a più alta energia, nel quale si crea un vuoto che a sua volta verrà riempito con lo stesso sistema. Mediante una serie di transizioni

l'interferenza è costruttiva, altrimenti le onde si sfasano.

Quindi:

$$n\lambda = SQ + QT$$

dove n è l'ordine di diffrazione (in molti casi pari a 1).

Dalla figura si vede che vale:

$$SQ + QT = 2d \sin\theta$$

Da cui deriva la legge di Bragg:

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

Quando la legge di Bragg è soddisfatta, c'è interferenza costruttiva e si ottiene un segnale; se non è soddisfatta, c'è interferenza distruttiva e in uscita si ottiene un segnale debole o quasi nullo.

Esistono relazioni che collegano le costanti reticolari della cella cristallina con gli indici di Miller di una determinata famiglia di piani cristallografici e con la distanza tra piani. Per esempio, nelle strutture cubiche vale:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

dove a è lo spigolo della cella, h,k,l sono gli indici di Miller.

Unendo la legge di Bragg alla relazione tra la distanza e gli indici di Miller si ottiene:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

Una tecnica di analisi di diffrazione a raggi X prevede l'impiego di un campione in polvere, in modo da avere orientamenti casuali dei grani cristallini: in questo modo, ogni possibile insieme di piani cristallografici sarà possibile per la diffrazione.

Si ottiene l'intensità del raggio X diffratto in funzione dell'angolo d'incidenza. Se a quell'angolo c'è segnale, si applica la legge di Bragg (θ viene misurato, λ viene imposto), ottenendo la distanza interplanare.

Lo spettro di intensità dei raggi X diffratti in funzione di 2θ caratteristico del campione in esame è formato da una radiazione di fondo e da una serie di massimi che soddisfano la legge di Bragg; infatti, non c'è un solo angolo che dà diffrazione.

Celle dello stesso tipo hanno spettri simili.

Se si uniscono due composti, lo spettro risultante NON è la somma dei singoli spettri, in quanto nell'unione avvengono reazioni chimiche.

Un solido amorfo NON ha picchi di diffrazione perché è disordinato, cioè non ci sono piani a distanze sempre uguali. Lo spettro risultante è un rumore di fondo con una gobba, la cui morfologia dipende dalla composizione chimica del campione.

I picchi di diffrazione possono essere larghi o stretti, a seconda delle dimensioni del cristallo che li genera. Quanto più un picco è stretto, tanto maggiore è il cristallo che l'ha prodotto; un cristallo piccolo, invece, produce un picco allargato a causa del minor raggio d'ordine. Quando l'ordine diventa a corto raggio, si ritrova la gobba dei solidi amorfi.

Cristallo grande \rightarrow ordine a lungo raggio \rightarrow picco stretto

Cristallo piccolo \rightarrow minor raggio d'ordine \rightarrow picco largo

La diffrazione a raggi X permette anche di valutare l'evoluzione di reazioni al variare di temperatura e tempo e la presenza di stati tensionali residui.

Per esempio, si possono confrontare gli spettri di un vetro bioattivo e dello stesso vetro immerso in una soluzione di soluzione fisiologica simulata.

Le vacanze sono utili perché il vuoto può essere riempito da un atomo di un sito adiacente: in questo modo, le vacanze permettono il movimento di atomi da un sito reticolare all'altro (**diffusione**).

Le vacanze spesso sono dovute a:

- processi di solidificazione (formazione del cristallo);
- vibrazioni atomiche;
- impurezze chimiche;
- composti non stechiometrici.

La concentrazione di vacanze aumenta con la temperatura: questo è dovuto al fatto che esse sono *difetti di equilibrio*, cioè a una data temperatura c'è un numero di vacanze che rende minima l'energia del reticolo. Grazie a ciò, si può quantificare il numero di vacanze in un solido:

$$N_v = N \cdot e^{\left(\frac{-Q_v}{kT}\right)}$$

Dove:

N → costante

Q_v → energia richiesta per creare una vacanza

k → costante di Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

T → temperatura assoluta

I difetti interstiziali comportano distorsioni del reticolo più contenute rispetto alle vacanze.

Le impurezze sostituzionali sono sfruttate per fare semiconduttori più efficienti.

Le impurezze sostituzionali e interstiziali consentono di realizzare soluzioni solide (per esempio, leghe metalliche). In una soluzione solida:

atomi in maggior numero → solvente

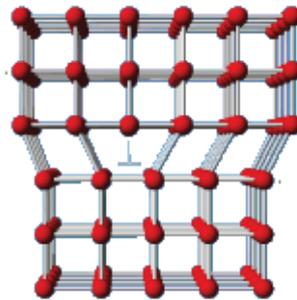
atomi in numero minore → soluti

Difetti lineari

Vengono chiamati **dislocazioni** e si generano durante la solidificazione di solidi cristallini, durante la deformazione plastica o in seguito all'addensamento di vacanze. Sono essenziali per la deformazione plastica dei materiali.

Le dislocazioni possono essere:

- *a spigolo*: in una parte del cristallo è presente un semipiano cristallino in più o in meno rispetto al reticolo perfetto. Questo provoca una distorsione negli angoli di legame e nelle distanze atomiche. Una sollecitazione esterna può rompere gli equilibri e provocare uno spostamento della dislocazione, cosa che risulta nella deformazione plastica del solido.



- *a vite*: è una rampa a spirale di atomi spostati rispetto alla posizione del reticolo perfetto. L'asse della spirale è la linea di dislocazione a vite. È dovuta all'applicazione di sforzi di taglio. Anche le dislocazioni a vite si muovono e provocano deformazioni plastiche.

Se un materiale solidifica in un contenitore, si può osservare un *cono di ritiro*. Questo cono è provocato dal fatto che un solido è più denso di un liquido, quindi solidificando il materiale si ritira. Poiché gli atomi a contatto con il contenitore sono i primi a solidificare, il ritiro è più evidente al centro del materiale piuttosto che ai bordi.

I bordi di grano sono legati tra loro con legami distorti, quindi sono molto reattivi (come nel caso della superficie esterna). Alcuni grani sono visibili a occhio nudo, ma più spesso per vederli è necessario usare un microscopio e dei trattamenti che li mettano in risalto. Infatti il materiale viene lucidato e attaccato chimicamente con un acido: questo evidenzia la microstruttura, in quanto la reattività dei grani cristallini dipende dalla loro orientazione cristallografica. Per questo ogni grano viene attaccato superficialmente in modo diverso dagli altri e come risultato la luce incidente sul materiale viene riflessa in direzioni diverse dalla superficie di ciascun grano, rendendoli evidenti. Inoltre, gli atomi adiacenti al bordo di grano sono più reattivi e vengono dissolti preferenzialmente dall'attacco acido: questo crea degli avvallamenti lungo i BDG. Tali avvallamenti riflettono la luce incidente rispetto alla superficie del grano, quindi risultano visibili al microscopio ottico.

Le dimensioni dei grani variano da circa 1 nm a circa 2 cm.

La velocità di raffreddamento influisce sulle dimensioni dei grani:

grani piccoli → raffreddamento veloce

grani grandi → raffreddamento lento

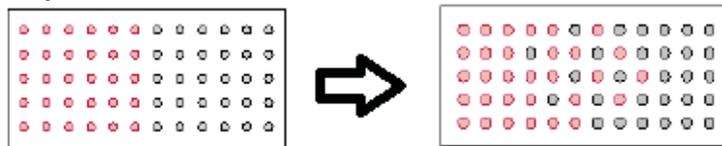
A seconda della velocità di raffreddamento, uno stesso materiale può essere monocristallino, policristallino o amorfo (come nel caso del Si). Il raffreddamento necessario a ottenere un solido amorfo è dell'ordine di 10^7 °/s.

DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO

La diffusione è un fenomeno di trasporto di materia mediante il movimento di atomi.

I materiali spesso subiscono trattamenti termici per migliorare le loro proprietà: quasi sempre, i fenomeni che si verificano coinvolgono la diffusione atomica.

Per esempio, si hanno due lingotti di materiali metallici simili, cioè con simili raggi atomici e simile struttura del cristallo, (per es Cu e Ni) posti a contatto. Vengono riscaldati a una temperatura elevata, ma inferiore a quella di fusione.



Gli atomi di Cu migrano nel Ni e viceversa: è il fenomeno dell'interdiffusione. È un processo spontaneo, ma richiede l'attivazione tramite riscaldamento.

A livello atomico, la diffusione è la migrazione di atomi da una data posizione reticolare ad un'altra posizione reticolare. Affinché sia possibile, devono verificarsi 2 condizioni:

1. deve esistere un sito adiacente vuoto (vacanza o sito interstiziale);
2. l'atomo deve avere energia vibrazionale sufficiente. La frazione di atomi con energia sufficiente per diffondere aumenta all'aumentare della temperatura.

Lo spostamento degli atomi implica la rottura di legami chimici e la deformazione del reticolo.

Esistono 2 principali **meccanismi di diffusione**:

- diffusione di vacanze;
- diffusione interstiziale.

Ad essi si aggiungono l'*autodiffusione* (diffusione di atomi di un reticolo all'interno del reticolo stesso) e l'*interdiffusione* (atomi di un altro elemento sostituiscono gli atomi del metallo base).

Meccanismi di diffusione → di vacanze e interstiziale
leggi di diffusione → leggi di Fick

Diffusione stazionaria

La quantità di un elemento che diffonde all'interno di un altro è funzione del tempo.

La velocità di trasporto di massa è data dal flusso di diffusione J:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

dove:

M → massa o numero di atomi

A → area attraverso la quale è avvenuta la diffusione

t → tempo nel quale è avvenuta la diffusione

Se J non varia col tempo si parla di *diffusione stazionaria*. Questo fenomeno segue la prima legge di Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

dove:

D → coeff. di diffusione

C → gradiente di concentrazione

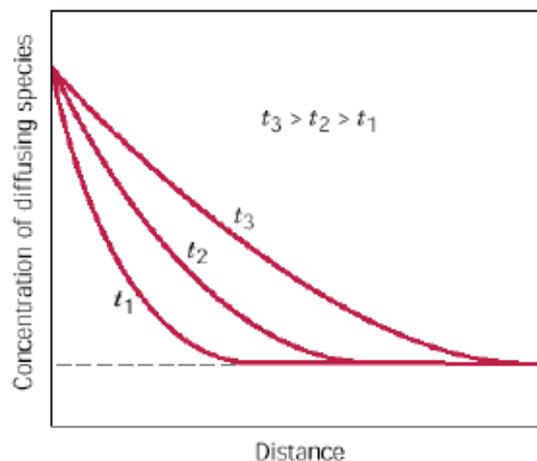
Quindi la driving force della diffusione stazionaria è un *gradiente di concentrazione*: gli atomi si spostano dal punto a concentrazione maggiore a quello a concentrazione minore.

ESEMPIO: purificazione del gas idrogeno.

Una faccia di una lastrina di palladio metallico viene esposta ad una miscela costituita da idrogeno e da altre specie gassose. A causa delle sue piccole dimensioni, H diffonde selettivamente attraverso la piastrina fino a raggiungere la faccia opposta. Per mantenere attivo il processo è necessario regolare le pressioni parziali di H in modo da conservare un gradiente di concentrazione tra le due facce della piastrina.

Diffusione non a regime stazionario

Il flusso e il gradiente di concentrazione in un certo punto del solido variano col tempo.



In tal caso, la diffusione segue la seconda legge di Fick. Si può dimostrare che l'aumento della concentrazione in un piccolo elemento di volume con spessore dx è uguale alla diminuzione del flusso attraverso questo elemento:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

PROPRIETÀ MECCANICHE DEI MATERIALI

I materiali possono avere 3 tipi di comportamento dal punto di vista meccanico:

- elastico;
- plastico;
- viscoelastico.

Comportamento elastico

TUTTI i materiali presentano comportamento elastico per piccoli valori di deformazione.

L'applicazione di una forza ad una qualunque struttura crea uno stato di sollecitazione che causa deformazione. Si definisce *sforzo* σ :

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

dove:

F → forza

A → superficie sulla quale agisce F

Esistono 3 tipi di sollecitazione statica:

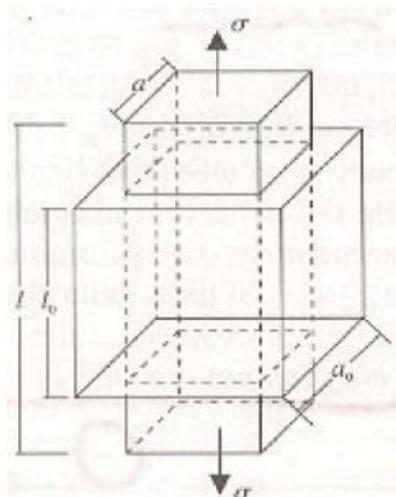
- trazione → ortogonale alla superficie;
- compressione → ortogonale alla superficie;
- taglio → parallela alla superficie.

L'unità di misura dello sforzo è il Pascal: $Pa = \frac{N}{m^2}$

Spesso le grandezze vengono espresse in MPa perché il Pa è troppo piccolo da un punto di vista pratico.

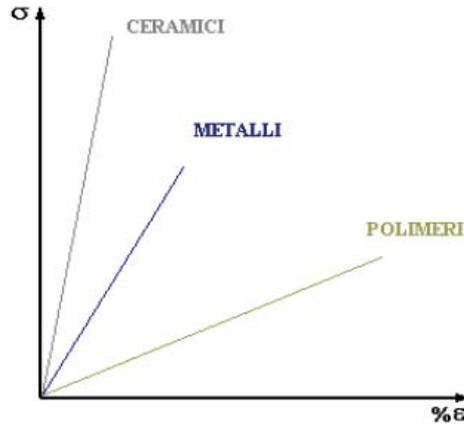
Se la sollecitazione è di trazione o di compressione, la deformazione è data da: $\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$

dove: l_0 → dimensione del pezzo, nella direzione della forza, prima della sollecitazione
 l → dimensione del pezzo, nella direzione della forza, dopo la sollecitazione



Se la sollecitazione è uno sforzo di taglio, la deformazione è data da: $\gamma = \frac{d}{b} = \text{tg } \theta$

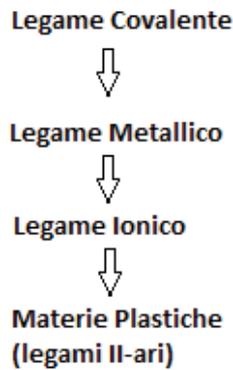
dove: θ → angolo di taglio



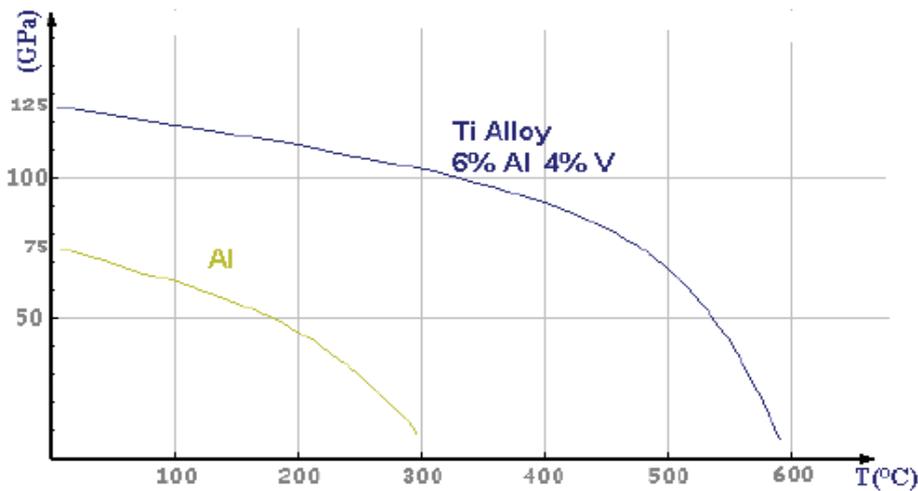
In generale si nota che:

alto $E \rightarrow$ alta T di fusione

I valori di E dipendono dalla struttura del solido e dal tipo di legame chimico. Generalmente i valori di E decrescono nel seguente ordine:



All'aumentare della temperatura, il modulo elastico diminuisce. Questo è dovuto al fatto che, aumentando la T , le oscillazioni tra gli atomi sono più frequenti, la lunghezza media dei legami cresce e la forza del legame diminuisce, di conseguenza diminuisce anche il modulo elastico.



Nelle deformazioni elastiche in trazione, ad un allungamento assiale Δl corrispondono due deformazioni di minore entità e di segno opposto lungo i due assi normali.

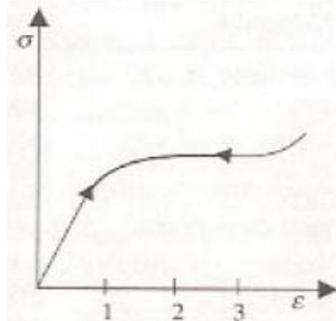
L'energia immagazzinata per unità di volume è:

$$Eel = \frac{1}{2} \sigma \varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E}$$

La progressiva diminuzione dello sforzo applicato causa una diminuzione della deformazione, fino al suo annullamento: la deformazione è completamente reversibile.

Tutti i ceramici e i metalli mostrano questo comportamento elastico lineare per deformazioni inferiori allo **0,001**.

Gli elastomeri (gomme) hanno un comportamento elastico non del tutto lineare e possono deformarsi molto di più: si ha una deformazione molto evidente con uno sforzo applicato quasi costante.



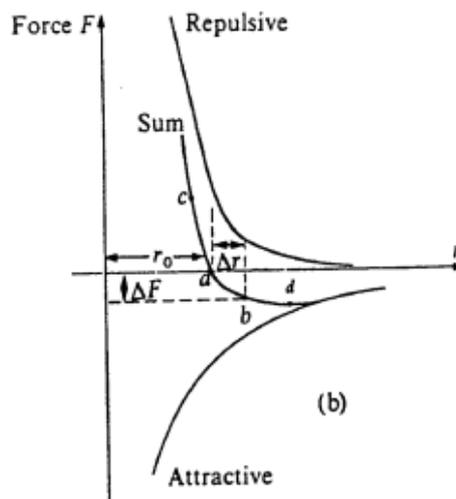
La curva viene percorsa allo stesso modo durante carico e scarico. Poiché l'area sottesa alla curva è più grande di quella degli altri materiali, gli elastomeri immagazzinano e restituiscono più energia.

Le deformazioni elastiche macroscopiche derivano dalla variazione delle distanze interatomiche. Ad una dilatazione macroscopica corrisponde una variazione media delle distanze interatomiche:

$$\frac{\Delta l}{l_0} \rightarrow \frac{\Delta r}{r_0}$$

Δr piccolo \rightarrow deformazioni microscopiche reversibili \rightarrow deformazioni macroscopiche reversibili.

Le **curve di Condon – Morse** descrivono la forza F in funzione della distanza interatomica r .



La combinazione di forze attrattive e repulsive dà una curva somma dalla quale si può desumere la distanza di equilibrio tra gli atomi (r_0). In r_0 la forza somma si annulla, quindi in quel punto la sua derivata è una costante. Il modulo elastico E è proporzionale alla pendenza della curva dF/dr :

cristallografici in seguito al moto delle dislocazioni.

A seconda dell'ampiezza del tratto non lineare un materiale è più o meno *duttile*. A causa del coinvolgimento del moto delle dislocazioni, normalmente le leghe sono meno duttili dei metalli corrispondenti.

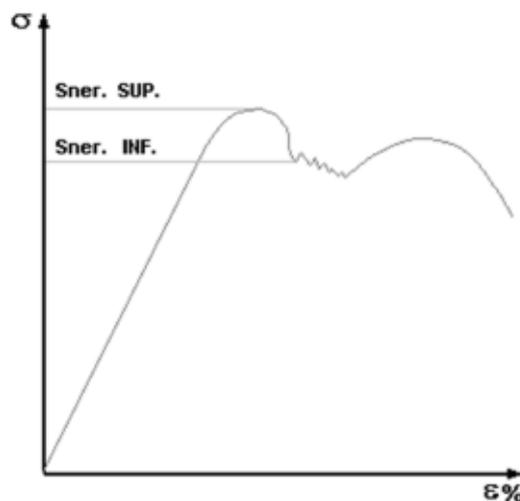
Il superamento del limite elastico in un materiale plastico è detto **snervamento**. Per convenzione, la σ di snervamento è quella alla quale corrisponde una deformazione plastica residua dello **0,2%**.

Una forza di trazione applicata su una sezione A genera anche componenti di taglio su un piano cristallino inclinato di θ rispetto ad A:

$$\tau = \frac{F}{A} \sin \theta \cos \theta = \sigma \sin \theta \cos \theta$$

Il valore di τ risulta massimo quando $\theta = 45^\circ$, dunque è questa la direzione nella quale inizia la deformazione plastica. Le prime dislocazioni a muoversi sono quelle sui piani più densamente popolati più vicini a 45° .

In certi casi, per esempio per gli acciai, il passaggio da comportamento lineare elastico a comportamento plastico avviene con un carico di snervamento superiore e con uno inferiore.



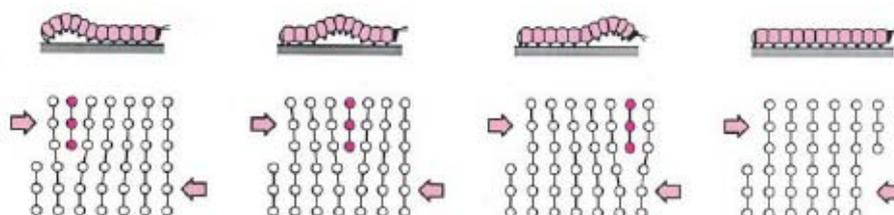
Questo avviene perché la deformazione permanente interessa progressivamente zone diverse del provino a partire da quelle più lontane dalla zona centrale, formando *bande di deformazione* (o *bande di Lüders*) orientate a 45° . Il fenomeno termina quando tutto il provino è stato coinvolto nella deformazione, risultando deformato in modo uniforme.

Vale:

tratto elastico → allungamento distanze atomiche
 tratto plastico → slittamento piani cristallini

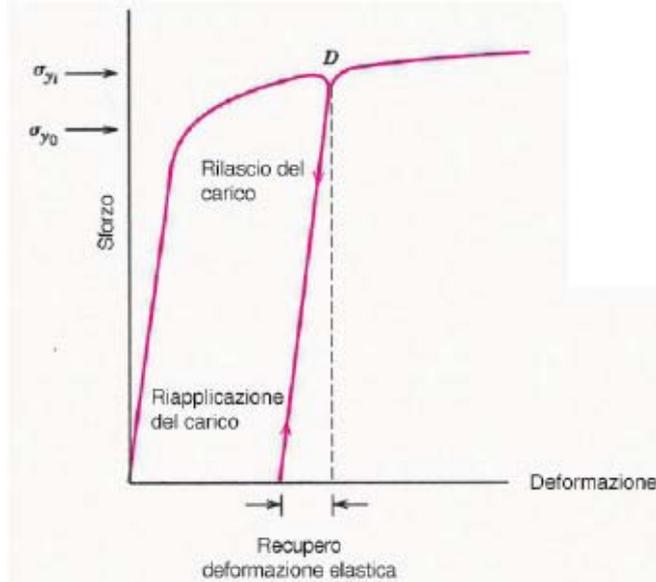
Per la deformazione di un cristallo perfetto, cioè privo di difetti, lo scorrimento di un piano atomico rispetto a un altro comporterebbe la rottura di molti legami forti. La resistenza di un cristallo perfetto dovrebbe essere da 1000 a 10 000 volte più grande di quella osservata nei cristalli reali.

Per la deformazione di un cristallo reale, bisogna rompere un minor numero di legami forti grazie alla presenza di dislocazioni. Il passo atomico di rottura e riformazione dei legami coinvolge SOLO gli atomi sul bordo della dislocazione, non tutti gli atomi del reticolo.



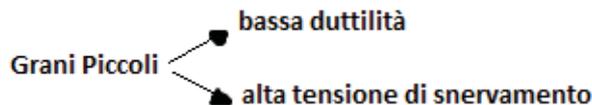
MATERIALI METALLICI: i metalli puri hanno un carico di snervamento molto basso, ma una grande capacità di deformazione plastica. Esistono alcuni meccanismi di rafforzamento dei metalli:

- *incrudimento*: spesso avviene spontaneamente durante una deformazione plastica. L'incrudimento determina un aumento della durezza e del carico di snervamento. Un materiale incrudito, se sottoposto a un nuovo ciclo sforzo/deformazione, si deforma con maggior difficoltà. Per eseguire l'incrudimento, si applica un carico e si supera il limite di snervamento: le dislocazioni si generano e si muovono. Si scarica il materiale, che resta deformato plasticamente. Se si carica di nuovo il provino, c'è una zona di deformazione elastica lineare e il secondo snervamento avviene a un carico maggiore.



L'incrudimento è noto fin dall'antichità, quando i fabbri lavoravano con incudine e martello i metalli per dar loro la forma voluta e una maggior resistenza.

- *Affinamento del grano*: i bordi di grano sono ostacoli al movimento delle dislocazioni, quindi ostacolano la deformazione plastica.



- *Soluzioni solide*: le impurezze nel reticolo cristallino sono ostacoli al movimento delle dislocazioni. Per questo motivo le leghe sono più resistenti dell'elemento corrispondente.

POLIMERI: i polimeri hanno comportamento variabile a seconda di temperatura e modalità di prova. Sono caratterizzati dalla *temperatura di transizione vetrosa* T_g , tipica dei solidi amorfi. Per i polimeri:

- $T < T_g \rightarrow$ stato fragile;
- $T > T_g \rightarrow$ stato gommoso;
- $T \gg T_g \rightarrow$ stato viscoelastico.

Esistono polimeri *termoplastici* (ampia deformazione plastica), *elastomeri* (ampia deformazione elastica) e *termoindurenti*.

MATERIALI CERAMICI: per i materiali ceramici lo snervamento coincide con la rottura. Il carico di snervamento è molto alto perché sono cristalli a legame covalente o ionico:

legame covalente \rightarrow direzionalità legame non consente lo scorrimento dei piani

Si ha: $\tau = \eta \frac{dv}{dx}$ dove η è la viscosità e v la velocità.

Inoltre:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dx} \right) = \frac{d\gamma}{dt}$$

Quindi:

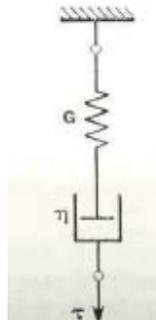
$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

A seconda della temperatura può prevalere la componente elastica della deformazione oppure quella viscosa. A temperature intermedie il comportamento è misto (viscoelastico).

La risposta elastica e quella viscosa sono distinte, cioè all'istante iniziale si ha la risposta elastica e nel tempo, gradualmente, quella viscosa.

Vi sono vari modelli che tentano di descrivere il comportamento viscoelastico.

Il **modello di Maxwell** consiste di una molla in serie a un ammortizzatore.



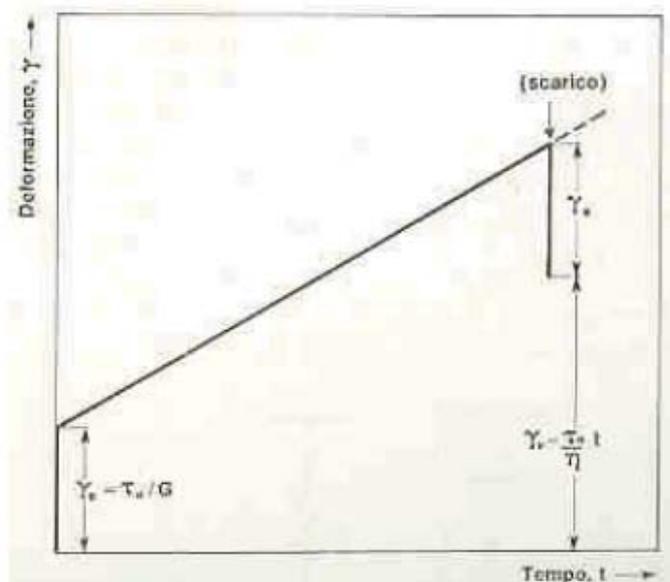
Applicando a questo modello una sollecitazione τ , ad essa saranno soggetti sia l'elemento elastico che quello viscoso:

$$\tau = \tau_0 = \tau_e = \tau_v$$

La deformazione totale è invece la somma della deformazione elastica (data dalla legge di Hooke) e della deformazione viscosa (data dalla legge di Newton):

$$\gamma_{tot} = \gamma_e + \gamma_v = \frac{\tau_0}{G} + \left(\frac{\tau_0}{\eta} \right) t = \gamma_v \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \right)$$

In un diagramma deformazione/tempo si ha una deformazione elastica istantanea, seguita da una deformazione viscosa crescente linearmente nel tempo. Togliendo il carico applicato, si recupera istantaneamente e interamente solo la deformazione elastica: quella viscosa non è recuperabile.

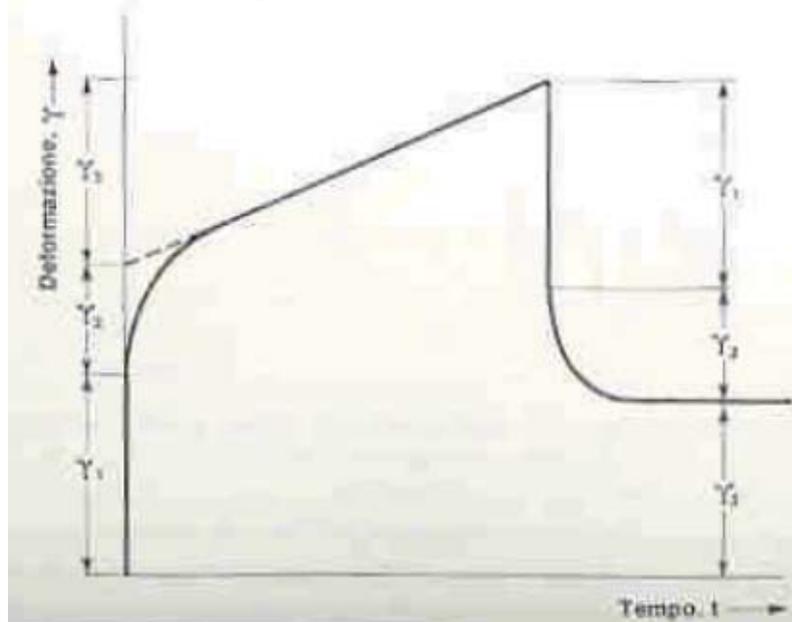


- $\gamma_1 \rightarrow$ elastica pura
- $\gamma_2 \rightarrow$ mista (data dal parallelo)
- $\gamma_3 \rightarrow$ viscosa pura

La deformazione totale è data da:

$$\gamma_{tot} = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{G_2} \left[1 - e^{-\left(\frac{G_2}{\eta_2} t\right)} \right] + \frac{\tau_0}{\eta_3} t$$

Il risultante grafico deformazione/tempo è dato da:



Creep

Un carico costante può deformare progressivamente un materiale: si tratta di scorrimento viscoso, ma non dipende dalla struttura amorfa del solido. Perché ciò accada la temperatura deve essere abbastanza elevata, a seconda del tipo di materiale:

- materiali metallici: $T > 0,3 / 0,4 T_{fusione}$;
- materiali ceramici: $T > 0,6 / 0,7 T_{fusione}$;
- polimeri e vetri: $T > T_g$.

Questo fenomeno è detto creep.

La *prova di creep* consiste nell'applicare un carico costante e misurare l'allungamento dopo tempo relativamente lungo ad una elevata temperatura. Grazie a questa prova si possono calcolare:

- modulo di scorrimento: $\frac{\sigma_{applicato}}{\epsilon_{prodotta}}$
- carico di rottura per scorrimento: $\frac{\sigma_{costante\ che\ provoca\ rottura}}{sezione\ iniziale\ provino}$
- limite di scorrimento: $\frac{\sigma_{costante\ specificando\ T, t\ e\ \epsilon\ percentuale}}{sezione\ iniziale\ provino}$
- allungamento a rottura.

Il processo avviene in una serie di fasi distinte:

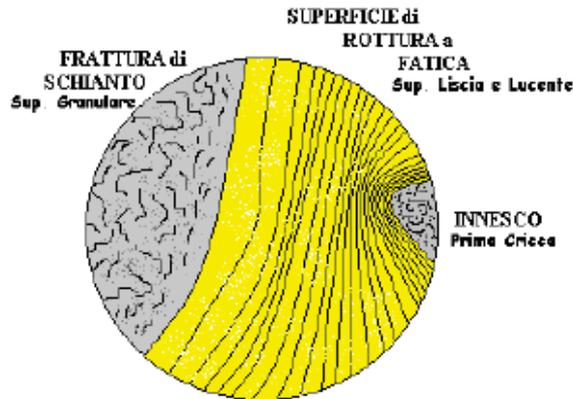
- *creep primario*: velocità di deformazione decrescente. La velocità di incrudimento è maggiore del riassetto della struttura attivato termicamente;
- *creep secondario*: velocità di deformazione costante. I fenomeni di incrudimento sono bilanciati da fenomeni di addolcimento e riassetto della struttura di equilibrio;

Il fenomeno della fatica consiste nel degrado della resistenza meccanica subito da un materiale quando è sottoposto a uno sforzo ciclico. Il materiale si rompe a uno sforzo inferiore a quello di rottura e in alcuni casi inferiore anche al carico di snervamento.

Il processo di fatica comprende più stadi:

1. una deformazione plastica (danno iniziale) localizzata in una zona di concentrazione delle tensioni;
2. innesco di una o più microcricche;
3. propagazione o coalescenza delle microcricche per formare una o più macrocricche;
4. propagazione di una o più cricche;
5. rottura di schianto della sezione residua.

A livello macroscopico, la sezione del provino non cambia.

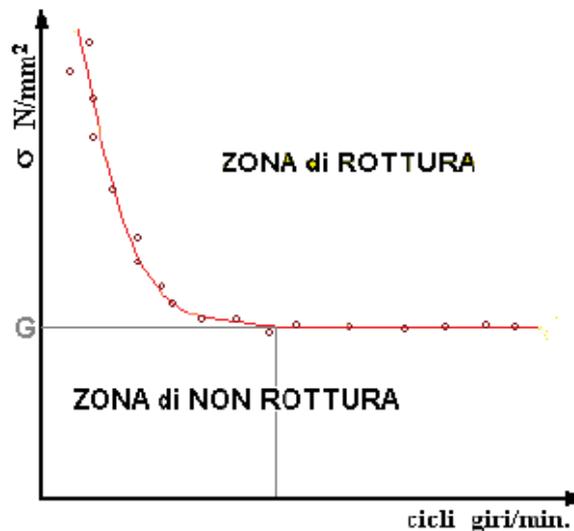


Per ridurre la probabilità di rottura a fatica di un pezzo bisogna partire dal suo progetto. Gli spigoli vivi vanno evitati (meglio usare raccordi) e la superficie va lavorata nel modo corretto (non devono esserci microcricche). È importante anche l'ambiente di lavoro (se è corrosivo può modificare la superficie).

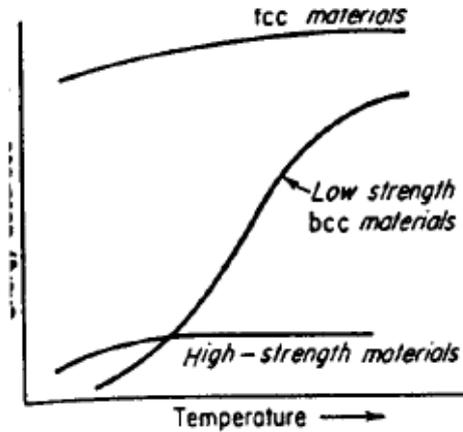
Per esempio, per favorire l'osteointegrazione dopo un impianto protesico i pezzi subiscono dei trattamenti superficiali. La superficie della protesi deve essere rugosa e può anche subire processi chimici che favoriscano l'insediamento di osteoblasti. Questi trattamenti, però, lasciano le superfici rovinare e prima di usare la protesi bisogna provarla a fatica.

La prova di fatica è una prova a flessione rotante. Un provino cilindrico viene fatto ruotare intorno al suo asse principale, essendovi appeso un peso perpendicolare all'asse di rotazione. In questo modo si applica una forza costante, ma si ottiene uno sforzo ciclico. Si conta quante volte si riesce a sollecitare il provino con quel carico prima della rottura.

In molti casi si osserva che c'è un **limite di fatica**, cioè una tensione al di sotto della quale si possono applicare cicli infiniti senza arrivare a rottura.



che la T diminuisce, sono meno evidenti i segni di deformazione plastica prima della rottura. Normalmente, i materiali diventano fragili a bassa temperatura. Questo non avviene per Ni o Al, materiali metallici con struttura cfc. I materiali a struttura cfc hanno una struttura compatta, quindi sono molti i piani con elevata densità atomica lungo i quali si possono muovere le dislocazioni. Per questo motivo, le dislocazioni trovano una via facile per muoversi anche in condizioni con mobilità impedita, come a bassa T.



Le strutture ccc, invece, subiscono una trasformazione da duttili a fragili con l'abbassarsi di T.

Prove tecnologiche

- *prova di piegamento*: si applica un carico su delle lastre finché non si piegano di un dato angolo. Si vede se compaiono screpolature;
- *prova di imbutitura*: serve per valutare l'attitudine delle lamiere allo stampaggio profondo. Una sfera d'acciaio viene compressa contro il provino e si vede quando la lamiera si fessura;
- *prova di torsione*: si sottopone il provino a un momento torcente progressivamente crescente. Si misura la sollecitazione al momento della rottura;
- *prova di fucinatura*: consiste nel ricalcare sotto una pressa o mediante colpi successivi al maglio un cilindro del materiale in esame, osservando se compaiono fenditure o difetti.

PROPRIETÀ TERMICHE

Il contenuto energetico di un solido aumenta quando ad esso si fornisce calore. In particolare, aumentano l'energia cinetica – vibrazionale degli atomi (e quindi aumenta la T) e l'energia potenziale (e quindi aumentano le dimensioni per la dilatazione termica).

Per conoscere il comportamento dei materiali a elevate T o al variare di T bisogna conoscere le loro proprietà termiche:

- capacità termica;
- dilatazione termica;
- conducibilità termica;
- resistenza agli sbalzi termici.

Capacità termica

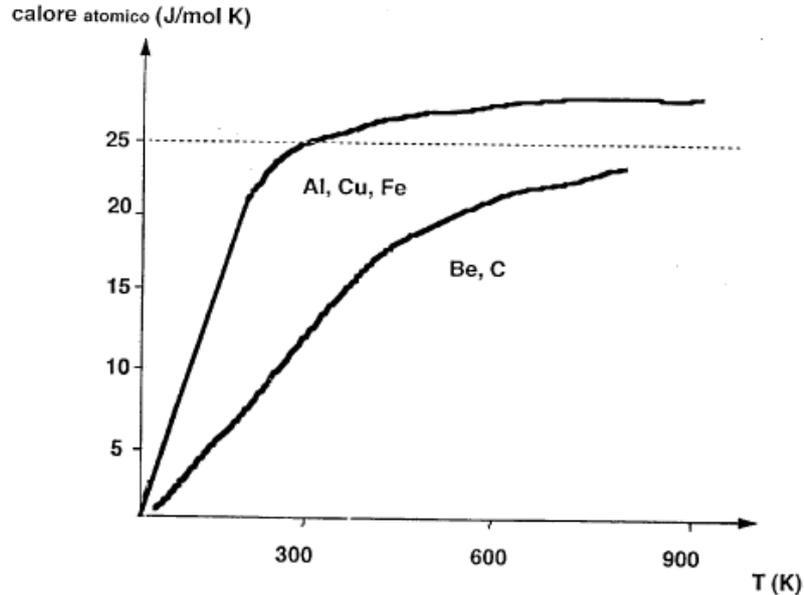
La capacità termica indica come il materiale è in grado di assorbire l'energia fornita sotto forma di calore.

Il contenuto energetico di un solido aumenta quando ad esso si fornisce calore. Con il riscaldamento, aumenta l'ampiezza delle vibrazioni termiche, quindi aumenta l'energia termica e di conseguenza aumenta la temperatura. Le vibrazioni termiche possono essere:

- vibrazioni di atomi, ioni o molecole intorno alle loro posizioni di equilibrio;

Il calore atomico dipende dalla temperatura.

Per i composti, il calore atomico è in prima approssimazione uguale alla somma dei calori atomici relativi agli atomi che li costituiscono. All'aumentare della complessità del composto, questa regola risulta sempre meno valida; è importante anche il tipo di legame chimico, che condiziona la quantità di energia che può essere assorbita sotto forma di energia vibrazionale.



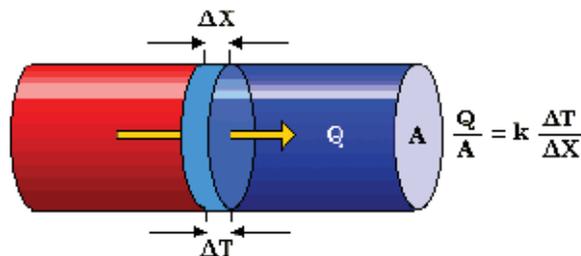
Per esempio, un pezzo di Al e un pezzo di Pb dello stesso peso vengono posti contemporaneamente in un recipiente contenente acqua in ebollizione. Quando la temperatura dei pezzi è uniforme a quella dell'acqua, essi vengono posti in due recipienti diversi contenenti acqua a T ambiente. Si misura la T massima raggiunta nei due recipienti.

Si trova che l'acqua contenuta nel recipiente in cui è stato immerso Al raggiunge una T più elevata rispetto a quella in cui è stato immerso il Pb. Infatti, anche se i due pezzi avevano stesso peso, stessa T e circa lo stesso calore atomico, il pezzo di Al (PA = 27) ha un numero di moli circa 8 volte superiore a quello di Pb (PA = 207). Poiché il pezzo di Al contiene 8 volte più moli di Pb, riscalda l'acqua 8 volte in più di quanto non faccia il pezzo di Pb.

Conducibilità termica

La conducibilità termica indica quanto un materiale riesca a trasferire calore.

Si definisce il *coefficiente di conducibilità termica* k come la quantità di calore Q (in J) che in 1 secondo attraversa una superficie di 1 m² perpendicolare alla direzione del moto del calore, con il materiale spesso 1 m, quando la differenza di T tra le superfici di entrata e di uscita è di 1 K. Unità di misura di k: W/mK.



Il risultato dell'assorbimento di calore si traduce con l'aumento dell'energia vibrazionale degli atomi rispetto al loro valore di equilibrio. Tali vibrazioni si definiscono **vibrazioni foniche**.

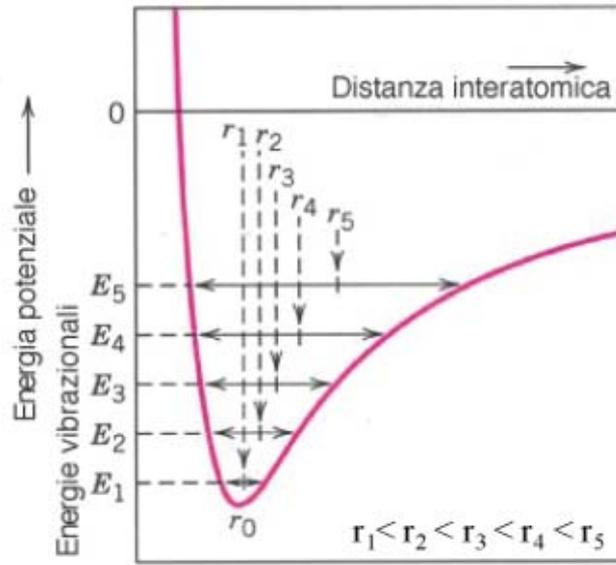
L'unità di misura di α è K^{-1} ; poiché i valori assoluti di α sono molto piccoli, è consuetudine esprimerli moltiplicati per 10^{-6} .

Analogamente si può definire la variazione di volume del solido tramite il coefficiente di dilatazione termica volumetrico α_v :

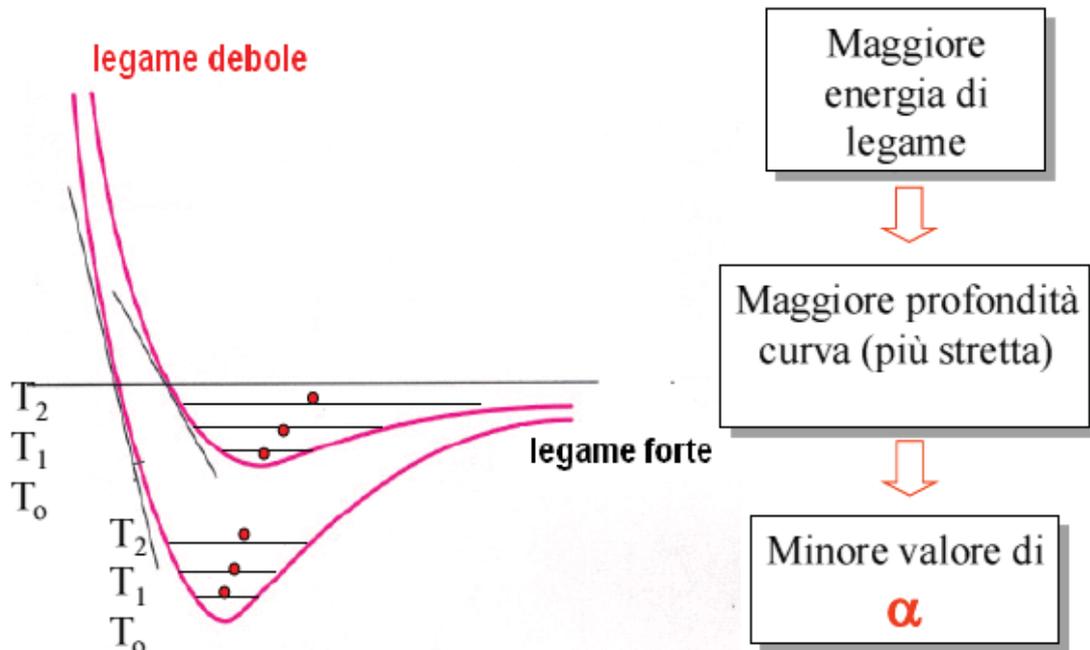
$$\Delta V = \alpha_v V_0 \Delta T$$

Se il materiale è isotropo si può usare solo α .

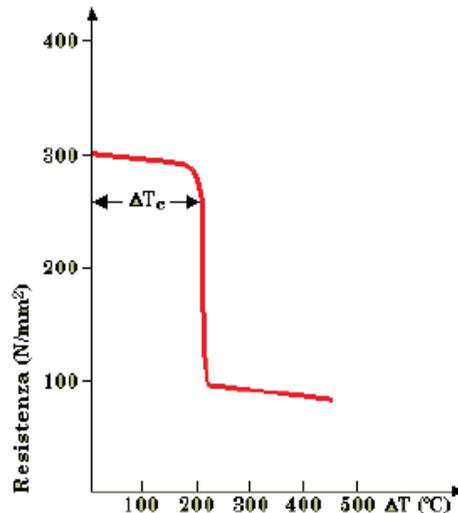
La dilatazione termica è dovuta ad un aumento della distanza media tra i costituenti del reticolo rispetto alle loro posizioni di equilibrio. Questo dipende dal fatto che le curve di Condon – Morse sono asimmetriche: se fossero simmetriche, pur aumentando l'energia vibrazionale la distanza media tra gli atomi rimarrebbe la stessa e non ci sarebbe dilatazione termica.



La dilatazione termica è inversamente proporzionale alla forza di legame: l'effetto è più marcato per i materiali a legame debole.



Quindi:

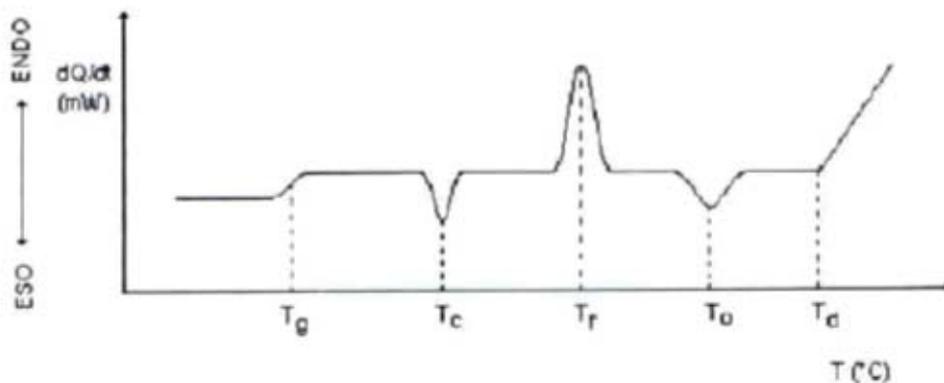


ANALISI TERMICHE

L'analisi termica comprende un insieme di metodi che consentono di determinare le proprietà chimico – fisiche di una sostanza, di un composto e/o di un composto di reazione in funzione di temperatura o tempo. A seconda delle proprietà da studiare, il campione viene sottoposto a un programma controllato di temperatura che può avere fasi di riscaldamento, raffreddamento o mantenimento di una temperatura costante.

Metodi:

- *calorimetria differenziale a scansione* (DSC): misura la differenza di energia necessaria per mantenere un campione e una sostanza di riferimento alla stessa T, quando la temperatura viene fatta variare linearmente. È una tecnica precisa anche a basse T. Per esempio per un polimero:



- *analisi termica differenziale* (DTA): si riscaldano il campione e il riferimento inerte, misurando istante per istante la differenza di temperatura tra i due campioni. Tale differenza rimane costante e uguale a zero finché non si verifica nel campione in esame un cambiamento che comporti assorbimento o emissione di calore. Si possono distinguere le trasformazioni endo- o esoergoniche. Per esempio per un vetro:

PROPRIETÀ MAGNETICHE

Ogni volta che le cariche elettriche sono in movimento viene generato un campo magnetico. Questo ha alcune applicazioni in ambito biomedico, come nel caso del trattamento di *ipertermia*. Il trattamento sfrutta il fatto che di fronte a un riscaldamento moderato le cellule tumorali tendono a morire. Si effettuano alcuni cicli di riscaldamento a 42°C: le cellule malate muoiono, quelle sane no.

Il campo magnetico è dotato di poli (positivo e negativo). Campo magnetico di un solenoide:

$$H = \frac{0,4 \pi n i}{l}$$

dove:

$n \rightarrow$ numero spire

$l \rightarrow$ lunghezza

$i \rightarrow$ corrente che attraversa il solenoide

Una barra di ferro smagnetizzata posta tra le spire del solenoide viene magnetizzata se nel solenoide passa corrente. Il risultato di questo fenomeno è l'accentuazione del campo magnetico all'esterno del solenoide, dovuta alla somma del campo del solenoide e di quello della massa magnetizzata.

L'*induzione magnetica* è la somma del campo magnetico applicato H e del campo M dovuto alla magnetizzazione della barra:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M)$$

dove μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto.

La *permeabilità magnetica* è data da:

$$\mu = \frac{B}{H}$$

La permeabilità magnetica relativa è una misura dell'intensità del campo magnetico indotto ed è data da:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Materiali facilmente magnetizzabili hanno elevata permeabilità magnetica.

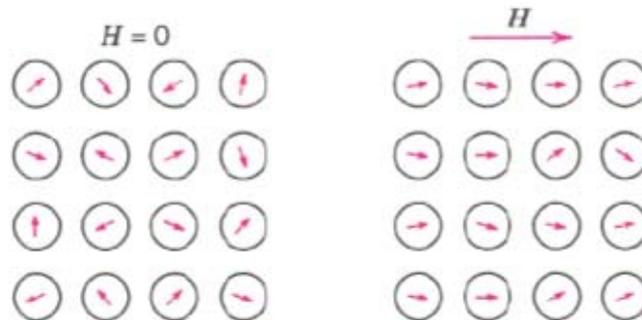
Unità di misura:

Quantità magnetica	Unità SI	Unità cgs
B (induzione magnetica)	weber/metro ² (Wb/m ²) o Tesla (T)	gauss (G)
H (campo applicato)	ampere/metro (A/m)	oersted (Oe)
M (magnetizzazione)	ampere/metro (A/m)	
Costante di permeabilità	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T x m/A}$	

Per i materiali ferromagnetici μ varia quando il materiale viene magnetizzato: per questo la loro permeabilità magnetica viene misurata alla permeabilità iniziale (μ_i) o alla massima permeabilità (μ_{\max}).

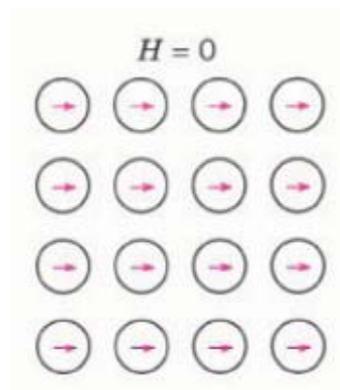
Paramagnetismo

Consiste in una risposta magnetica debole e positiva che compare in risposta all'applicazione di un campo magnetico esterno e scompare con la sua rimozione. È un comportamento caratteristico di quei materiali che in condizioni di riposo presentano momenti magnetici non allineati: l'applicazione del campo esterno li allinea.



Ferromagnetismo

È tipico di quei materiali che hanno elettroni spaiati negli orbitali 3d, come Fe, Co, Ni. Gli spin di questi elettroni si allineano in modo parallelo a quelli degli atomi vicini, provocando una *magnetizzazione spontanea* che riguarda piccoli domini anche in assenza di un campo magnetico esterno. In condizioni di riposo non c'è magnetizzazione netta, in quanto i diversi domini non sono orientati tutti nella stessa direzione.



Affinché avvenga l'orientamento dei domini magnetici deve essere:

$$1,4 < \frac{\text{distanza interatomica}}{\text{diametro orbitale } 3d} < 2,7$$

Antiferromagnetismo

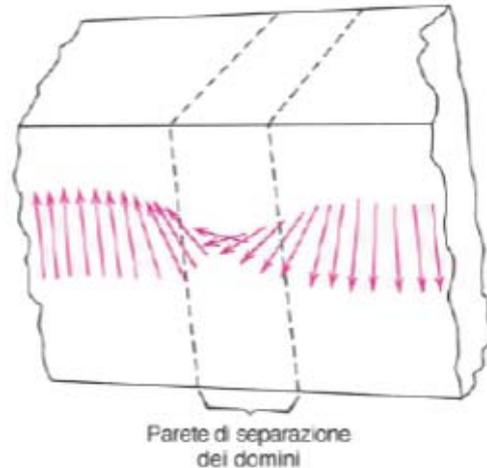
Si realizza quando in presenza di un campo magnetico i dipoli magnetici si allineano in direzioni opposte. Accade quando:

$$\frac{\text{distanza interatomica}}{\text{diametro orbitale } 3d} < 1,4$$

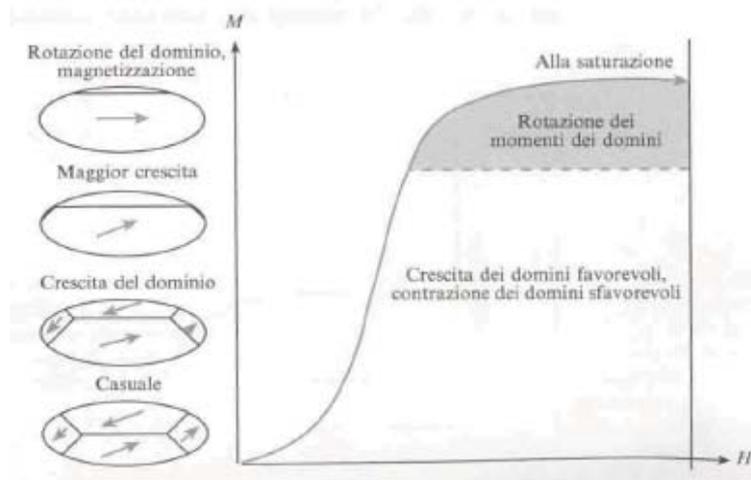
Il comportamento magnetico subisce variazioni a seconda della temperatura.

Al di sopra di una determinata T , detta *temperatura di Curie*, un materiale ferromagnetico diventa paramagnetico. Raffreddando da una temperatura superiore a quella di Curie, il materiale ritorna ferromagnetico e si riformano i domini magnetici.

Al di sotto della T di Curie, i materiali ferromagnetici sono caratterizzati da domini ferromagnetici, nei quali i dipoli sono orientati nello stesso verso. All'interfaccia tra due domini c'è un passaggio graduale dei momenti da un'orientazione all'altra.



Quando viene applicato un campo magnetico esterno, il materiale si magnetizza: i domini ferromagnetici i cui momenti sono paralleli al campo applicato crescono a spese dei domini orientati meno favorevolmente. La crescita del dominio inizia con il movimento del bordo del dominio e solo in seguito si ha la rotazione del dominio (il primo processo richiede meno energia). Quando il campo esterno viene rimosso, il campione rimane magnetizzato, ma una parte della magnetizzazione viene persa per la tendenza del dominio a ruotare verso l'allineamento iniziale.



L'effetto del campo magnetico applicato H sull'induzione magnetica B di un metallo ferromagnetico durante la magnetizzazione e la smagnetizzazione si può rappresentare su un grafico B/H .

La prima volta che il materiale viene magnetizzato con l'applicazione di un campo esterno si percorre la *curva di magnetizzazione*, che viene percorsa solo una volta. Si arriva fino all'*induzione di saturazione*. Diminuendo il campo applicato fino a zero, rimane una densità di flusso magnetico detta *induzione residua* B_r : l'induzione non si annulla. Per portare a zero l'induzione magnetica bisogna applicare un campo inverso $-H_c$, detto *forza coercitiva*. Se si aumenta il campo negativo, il materiale raggiungerà l'induzione di saturazione del campo inverso: anche in questo caso, togliendo

Le **ferriti** sono materiali ceramici magnetici prodotti mescolando ossido di ferro Fe_2O_3 con altri ossidi e carbonati in polvere, poi sinterizzati.

Le ferriti dure hanno formula generale **MO – 6Fe₂O₃** (M è un metalli bivalente), per esempio la bario ferrite $\text{BaO} – 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Le ferriti dolci differiscono dalle dure per la stechiometria e hanno formula generale **MO – Fe₂O₃**.

Un esempio tipico di ferrite dolce è la **magnetite**, $\text{FeO} – \text{Fe}_2\text{O}_3$, comunemente indicata come Fe_3O_4 .

La magnetite ha una struttura di tipo spinello inverso (struttura cubica per l'O, con ioni Fe negli interstizi). Gli interstizi occupati possono essere sia ottaedrici che tetraedrici. I siti tetraedrici e ottaedrici formano sottoreticoli magnetici (chiamati A e B rispettivamente): i due sottoreticoli hanno elettroni con spin opposto, ma l'effetto totale non è nullo. La sua T di Curie è 850°C .

Nei materiali ferrimagnetici a volte si osserva il fenomeno dell'*anisotropia magnetocristallina*: registrando la curva di magnetizzazione lungo direzioni diverse si ottengono curve diverse.

PROPRIETÀ ELETTRICHE

Durante l'applicazione di un campo elettrico esterno, la conduzione dell'elettricità nei solidi avviene tramite il moto all'interno del materiale di specie cariche quali gli elettroni (materiali metallici) o gli ioni (solidi ionici).

Il rapporto tra corrente e tensione è dato dalla **legge di Ohm**: $V = Ri$

La resistenza R dipende dalla geometria e dalla natura del conduttore.

La resistività ρ e la conducibilità σ sono proprietà intrinseche del materiale e non dipendono dalle dimensioni dell'oggetto conduttore:

$$\rho = \frac{A}{L} R$$

dove:

A → sezione del componente

L → lunghezza del componente

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

In base al valore di σ i materiali sono classificati come:

- conduttori: $\sigma \approx 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$;
- semiconduttori: $\sigma \approx 10^{-6} - 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$;
- isolanti: $\sigma \approx 10^{-10} - 10^{20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$;

La conduzione elettronica è tanto maggiore quanti più sono gli elettroni liberi.

Nei conduttori, la resistività cresce linearmente con la temperatura perché le vibrazioni reticolari sono più intense ed è più probabile che interferiscano con il moto degli elettroni. La resistività è aumentata anche dalla presenza di difetti, in quanto ogni impurezza influisce in funzione di distorsione del reticolo e di dimensioni degli atomi in più.

La conduzione elettronica nei solidi può essere spiegata tramite la **teoria delle bande**. Un atomo isolato possiede un certo numero di elettroni che occupano livelli energetici discreti. La disposizione degli elettroni nei livelli energetici consentiti costituisce la configurazione elettronica dell'atomo.

Quando due o più atomi si avvicinano, ogni stato energetico (orbitale) si suddivide in un numero di livelli energetici molecolari (anch'essi occupabili al massimo da due elettroni con spin antiparallelo) che dipende dal numero di atomi che stanno interagendo.

Se la differenza di energia tra due bande è molto grande (1 eV) il materiale è *isolante*: è il caso di diamante, ossidi metallici, vetri, polimeri.

Se il gap energetico è compreso tra 0,2 e 1 eV il materiale è *semiconduttore*: è il caso di Si e Ge.

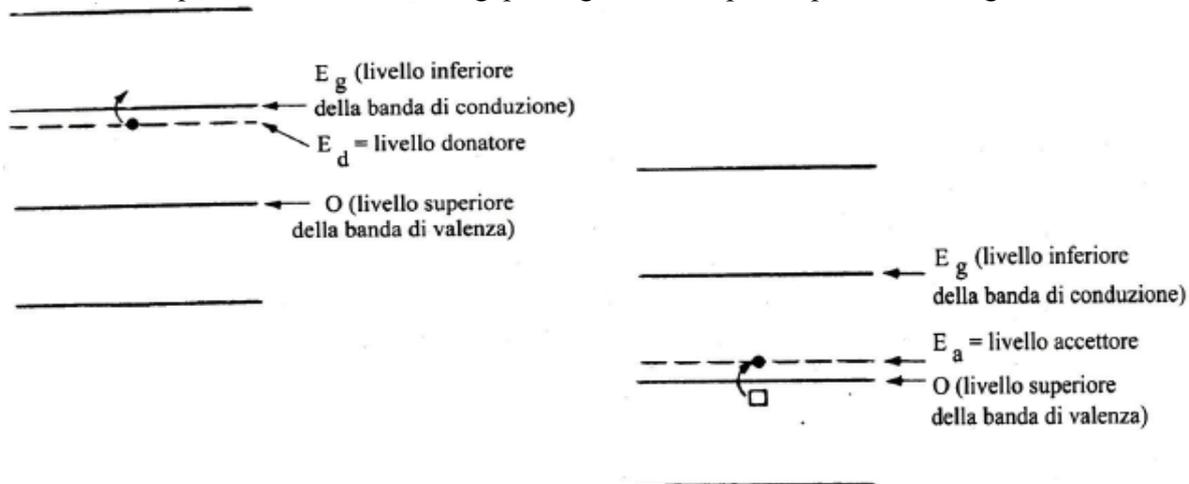
I *superconduttori* sono materiali per i quali la resistenza elettrica si annulla al di sotto di una temperatura critica ($T < 20K$).

Semiconduttori

I semiconduttori si dividono in intrinseci ed estrinseci.

I *semiconduttori intrinseci* (Si, Ge, GaAs) presentano un ridotto gap energetico tra banda di valenza e banda di conduzione. Una volta passati nella banda di conduzione, gli elettroni non sono più impegnati in un legame chimico e sono liberi di muoversi. Ogni elettrone promosso lascia un vuoto, detto *lacuna*, nella banda di valenza. Una lacuna ha carica positiva opposta all'elettrone e ha massa pari a quella dell'elettrone; inoltre è mobile. La conducibilità elettrica risultante nel semiconduttore è la somma della conducibilità della banda di valenza (data dal moto delle lacune) e di quella della banda di conduzione (data dal moto degli elettroni).

Nei *semiconduttori estrinseci* (semiconduttori intrinseci drogati) la conduzione avviene in quanto il drogante, che è un elemento con un elettrone in più o in meno del materiale, introduce una nuova banda elettronica energeticamente superiore a quella di valenza, ma inferiore a quella di conduzione. In questo modo si riduce il gap energetico da superare per il moto degli elettroni.



I semiconduttori estrinseci di **tipo p** ($p \rightarrow$ positivo: si muovono le lacune) si ottengono quando si introduce un elemento con un elettrone di valenza **in meno**. Poiché Si e Ge sono elementi tetravalenti, si introducono elementi trivalenti: B, Al, Zn. Per mantenere la struttura tetraedrica, l'atomo di impurezza deve acquistare un elettrone da un legame adiacente: questo crea una lacuna vicino all'impurezza. La lacuna si può muovere attraverso il reticolo della banda di valenza, causando la conduttività elettrica. L'impurezza è chiamata *accettore* perché acquista un elettrone.

I semiconduttori estrinseci di **tipo n** ($n \rightarrow$ negativo: si muovono gli elettroni) si ottengono drogando il semiconduttore con un elemento con un elettrone di valenza **in più**. Si introducono elementi pentavalenti: P, As. Per questi elementi il quinto elettrone non è impegnato in un legame, quindi accede facilmente alla banda di conduzione. L'impurezza è chiamata *donatore* perché dona un elettrone.

Isolanti

Il salto energetico è troppo difficile e non avviene mai, nemmeno in condizioni estreme.

Nei solidi ionici si può avere conduzione (anche se in misura inferiore ai metalli) tramite il movimento degli ioni. Il meccanismo con cui si ha conduzione è quello della *diffusione atomica per vacanze*: la conduttività ionica cresce con la temperatura, in quanto cresce la mobilità degli ioni. La

L'indice di rifrazione è definito come:

$$n = \frac{v_{vuoto}}{v_{materiale}} = \frac{\sin \theta_{incidente}}{\sin \theta_{rifratto}}$$

Per i materiali polimerici trasparenti si ha: $1,3 < n < 1,6$ → sono altamente trasmissivi e la luce li attraversa con cambiamenti minimi di velocità e direzione.

Per i vetri si ha: $1,5 < n < 2,1$ → sono trasparenti, ma deviano il percorso della luce. Per questo gli oggetti visti attraverso un vetro appaiono lievemente deformati o spostati.

Per i ceramici si ha: $1,55 < n < 1,76$.

I materiali metallici si presentano come opachi, cioè trasmettono una frazione pressoché nulla di luce.

Riflessione

Avviene sia per i materiali opachi che per quelli trasparenti.

La porzione di luce riflessa è legata all'indice di rifrazione:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Tanto più n è elevato, tanto maggiore è la frazione di luce che viene riflessa.

Nei metalli, la maggior parte della luce incidente è rimessa alla stessa λ , per cui i metalli appaiono come altamente riflettenti.

Assorbimento

Ogni materiale assorbe una certa parte del fascio luminoso che lo colpisce a causa dell'interazione dei fotoni con gli elettroni. L'assorbimento è quantificato dalla relazione:

$$\frac{I}{I_0} = e^{(-\alpha t)}$$

dove:

I_0 → intensità luce incidente

I → intensità luce emergente

t → spessore materiale

α → coefficiente lineare di assorbimento

Come nel caso di applicazione di campi elettrici esterni, l'assorbimento della radiazione luminosa permette l'eccitazione di elettroni in stati energetici superiori.

I metalli si presentano opachi in quanto la luce visibile è assorbita e promuove transazioni elettroniche. L'assorbimento avviene entro uno spessore ridottissimo di materiale superficiale (0,1 μm). La maggior parte delle radiazioni assorbite da un metallo viene rimessa dalla superficie in forma di luce visibile della stessa lunghezza d'onda, che appare come luce riflessa (gli elettroni promossi tornano allo stato iniziale, restituendo l'energia assorbita).

Materiali non metallici con gap energetici molto elevati (> 3 eV) fra banda di conduzione e banda di valenza risultano trasparenti e incolori, oltre che isolanti elettricamente.

Materiali non metallici con gap energetici tra bande elettroniche minori di 1,8 eV sono in grado di assorbire tutte le componenti della luce visibile e risultano opachi.

Materiali con gap energetici compresi tra 1,8 e 3,1 eV sono in grado di assorbire solo alcune componenti della luce visibile e appaiono colorati.

I materiali trasparenti appaiono colorati in conseguenza all'assorbimento selettivo di alcune lunghezze d'onda dello spettro della luce: il colore che si osserva risulta dalla combinazione delle lunghezze d'onda che vengono trasmesse. Inoltre, la presenza di impurezze determina la comparsa di livelli energetici possibili all'interno delle bande di separazione.

Uno stesso materiale può essere trasparente o opaco in base alla presenza di difetti sulla superficie,

varianza, quindi, costituisce il numero di gradi di libertà di un sistema in certe condizioni. La varianza può essere calcolata con la *regola delle fasi di Gibbs*:

$$V = C - f + n$$

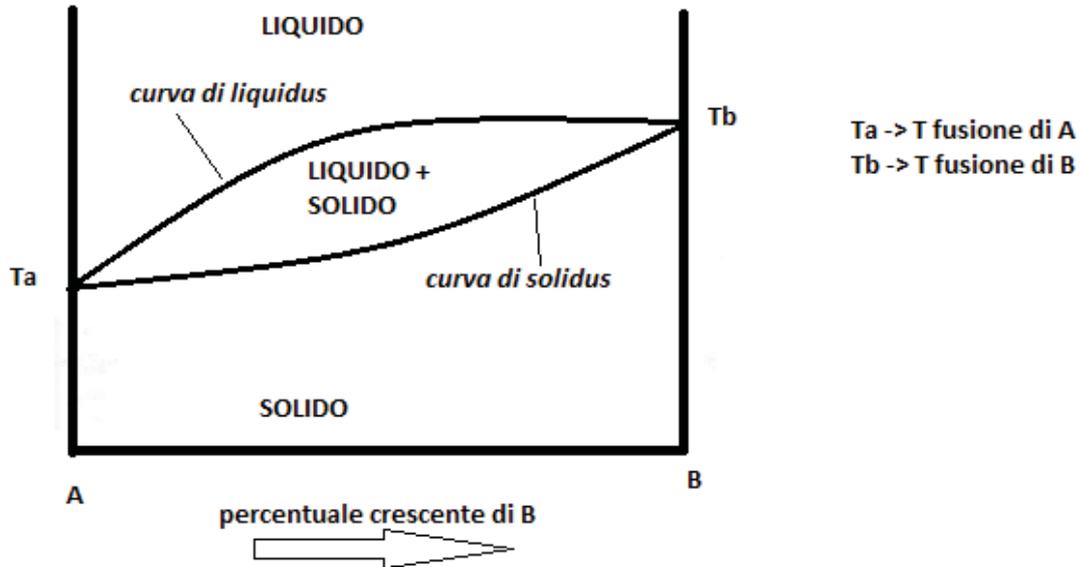
dove:

C → numero di componenti chimici

f → numero di fasi

n → numero di variabili fisiche che hanno influenza sull'equilibrio (temperatura o pressione)

Poiché per trasformazioni da solido a liquido la pressione resta costante, normalmente si ha $n = 1$. In generale:

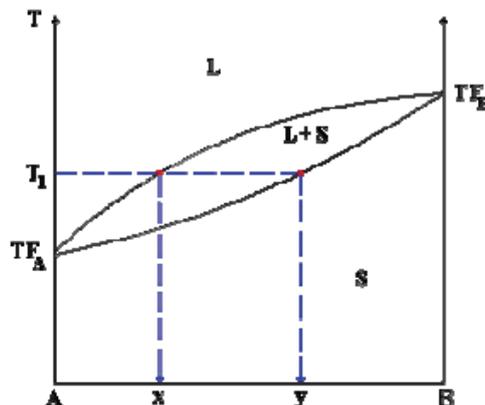


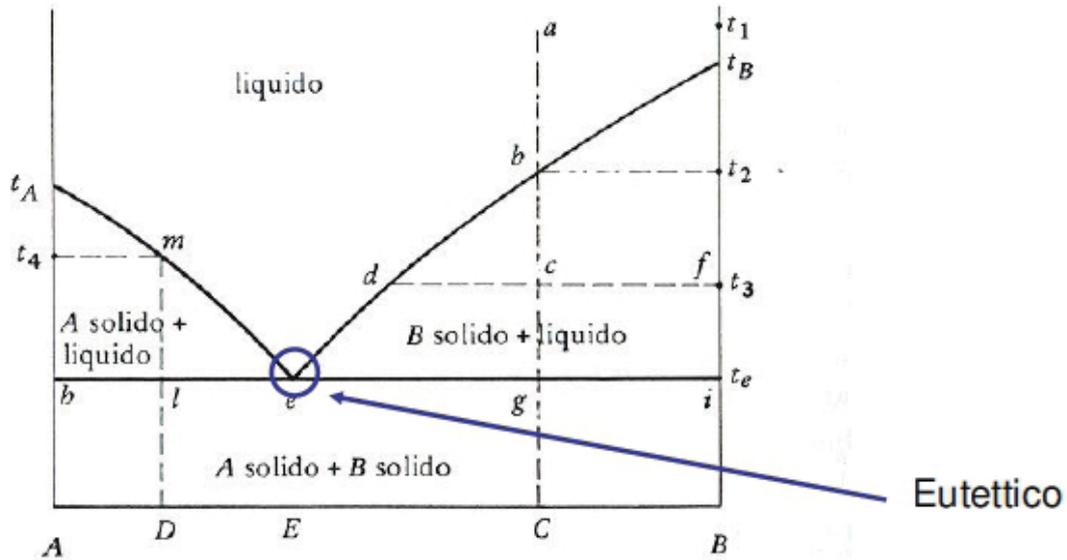
La *curva di solidus* è la curva che unisce tutte le temperature alle quali si forma la prima goccia di liquido per tutte le composizioni. La *curva di liquidus* unisce tutte le temperature a partire dalle quali si ha solo liquido per tutte le composizioni.

Miscibilità illimitata

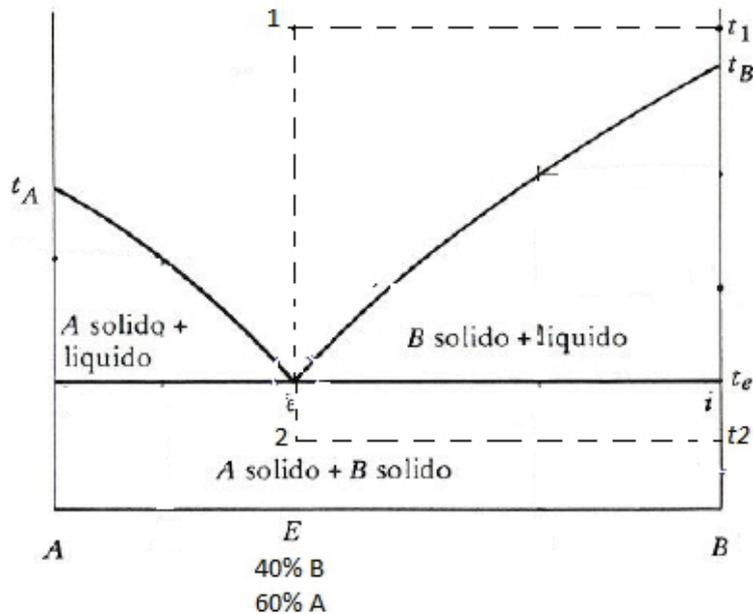
Si ha quando due elementi sono completamente solubili l'uno nell'altro sia allo stato solido che allo stato liquido. Ne sono un esempio acqua e alcol, Cu e Ni, Ag e Au.

La composizione delle due fasi in equilibrio all'interno di una zona bifasica si leggono sull'ascissa del diagramma di stato. Si traccia un'isoterma e si individuano due punti, uno sulla curva di liquidus e l'altro sulla curva di solidus. A partire da questi due punti, tracciando due linee verticali si individuano rispettivamente i punti x e y: x rappresenta la composizione del liquido, y quella del solido.





Discesa di temperatura alla composizione eutettica:



Nel punto 1 è presente solo liquido.

Raffreddando, si continua ad avere una sola fase liquida anche al di sotto di t_A e t_B , temperature di fusione degli elementi puri. Quando si raggiunge t_e (temperatura del punto eutettico) inizia la *trasformazione eutettica*:



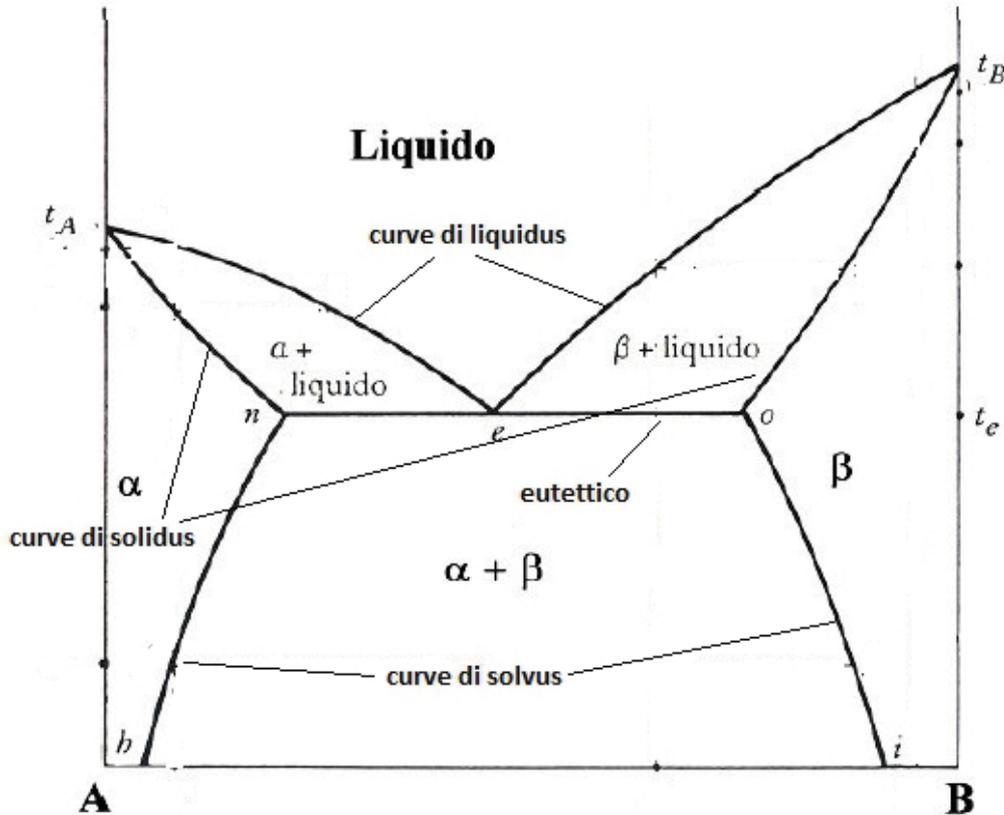
Durante la trasformazione si smiscelano contemporaneamente cristalli di A puro e di B puro. È una reazione di equilibrio, quindi può avvenire in entrambe le direzioni. Durante questo processo, la temperatura non cambia e si ha una situazione di **invarianza**: non si possono variare né temperatura né composizione senza cambiare le fasi del sistema (la varianza è nulla).

Quando anche l'ultima goccia di liquido scompare, la temperatura può ricominciare a scendere.

Nel punto 2 si hanno due solidi distinti: la situazione rimane invariata fino a temperatura ambiente.

			(composizione eutettica) A: 100% A B: 100% B	//
T4	A, B	$2 - 2 + 1 = 1$	A: 100% A B: 100% B	90% B 10% A

Miscibilità totale allo stato liquido, parziale allo stato solido, presenza di un eutettico

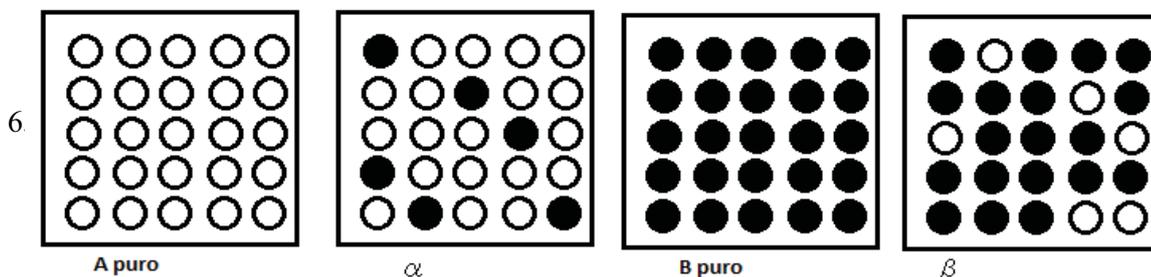


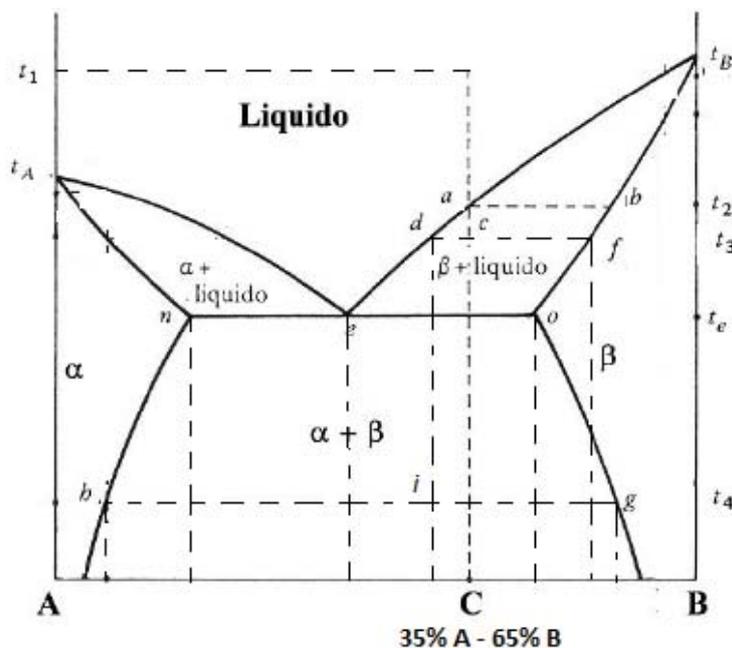
I punti fondamentali da conoscere per costruire il diagramma sono:

- Ta → T di fusione di A
- Tb → T di fusione di B
- e → eutettico
- n → massima solubilità di B in A
- o → massima solubilità di A in B
- h → solubilità di B in A a T ambiente
- i → solubilità di A in B a T ambiente

Al di sotto della temperatura eutettica c'è una lacuna di miscibilità: A e B solidi sono miscibili solo in certi intervallo di composizione. Il composto che si ottiene quando A è sciolto in B è β , quello che si ottiene quando B è sciolto in A è α . I composti α e β sono due soluzioni solide differenti non miscibili tra loro, quindi al centro del diagramma (zona $\alpha + \beta$) rappresentano due fasi solide distinte.

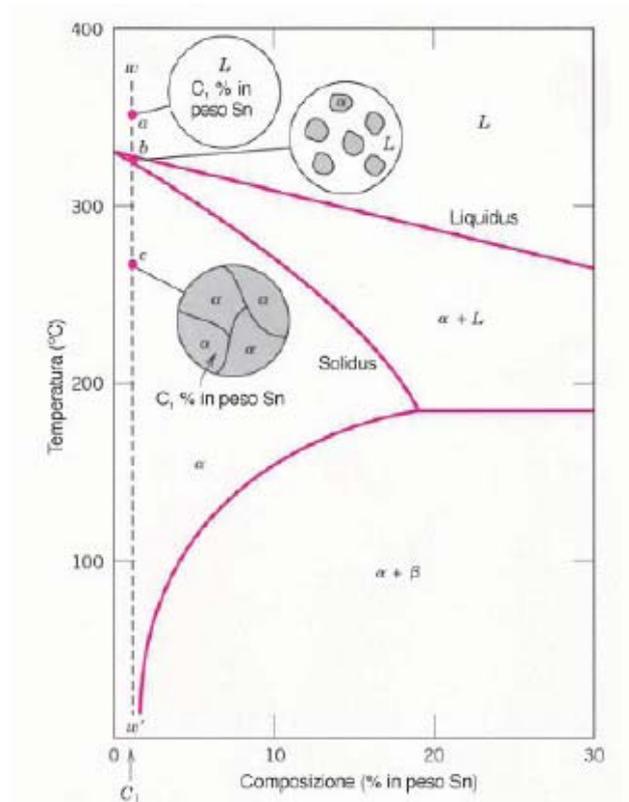
Ricapitolando:



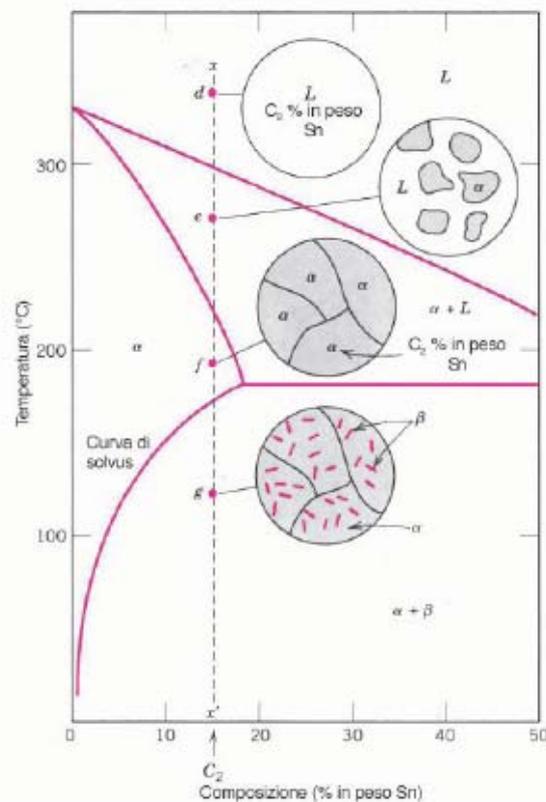


T	FASI	VARIANZA	COMPOSIZIONE FASI	% RELATIVE FASI
T1	L	$2 - 1 + 1 = 2$	L: 65% B 35% A	100% L
T2	L, β	$2 - 2 + 1 = 1$	L: 65% B 35% A β : punto b	$\approx 100\%$ L tracce di β
T3	L, β	$2 - 2 + 1 = 1$	L: punto d β : punto f	$\% L = \frac{fc}{df} \cdot 100$ $\% \beta = \frac{dc}{cf} \cdot 100$
Te	L, α , β	$2 - 3 + 1 = 0$	L: punto e α : punto n β : punto o	//
T4	α , β	$2 - 2 + 1 = 1$	α : punto h β : punto g	$\% \alpha = \frac{ig}{hg} \cdot 100$ $\% \beta = \frac{hi}{hg} \cdot 100$

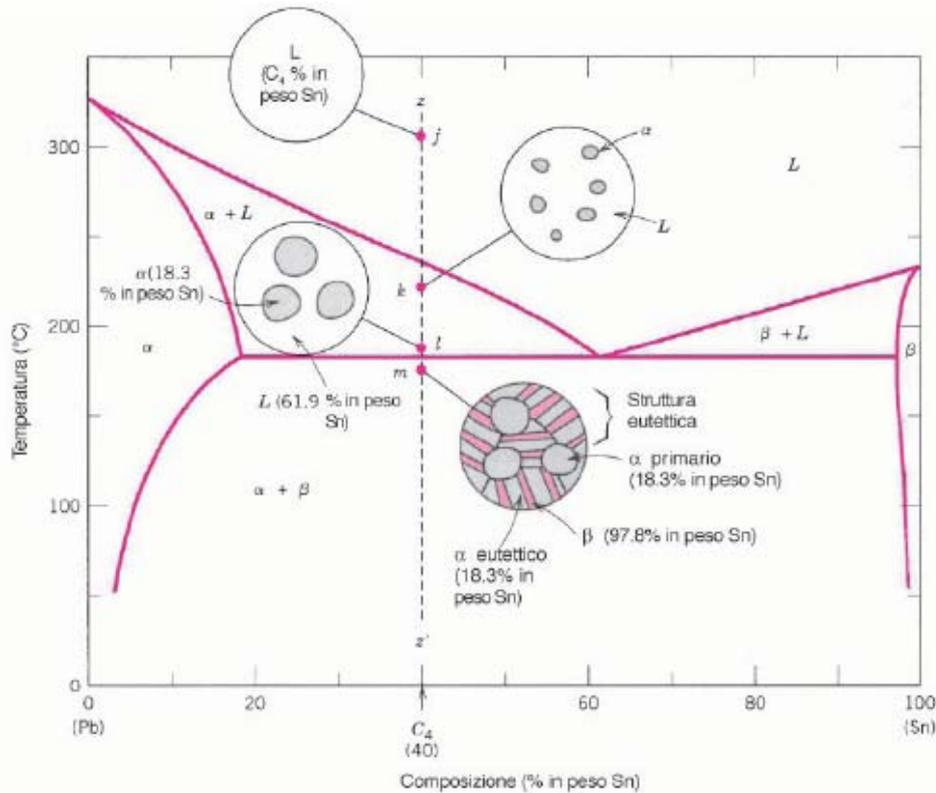
Partendo dal liquido a T1 si raffredda fino alla curva di liquidus. Si iniziano a smiscelare cristalli di β , detti *cristalli primari*. Quando si raggiunge Te, si inizia a smiscelare anche α oltre a β . I cristalli di β che si formano a questo punto hanno una morfologia diversa rispetto a quelli primari.



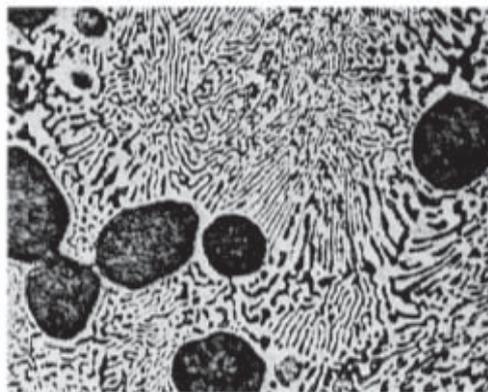
Microstruttura di equilibrio durante il raffreddamento a partire dal liquido per una lega Pb – Sn ricca in Pb prossima alla massima solubilità di Sn in Pb:



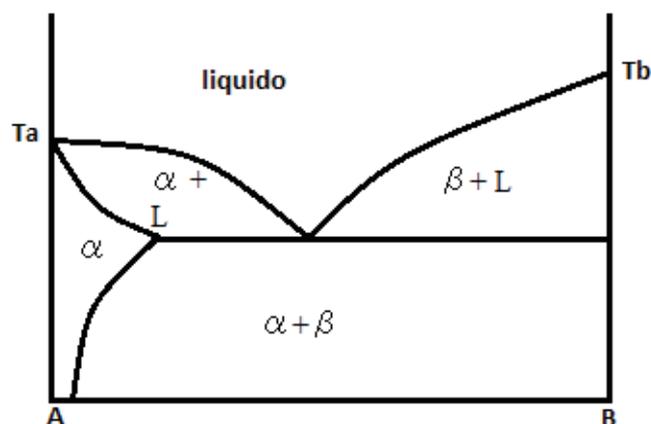
Si nota che prima si formano cristalli di α ; quando si incrocia la curva di solvus, si iniziano a



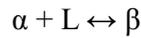
I primi cristalli di α crescono a spese del liquido. Arrivati a T_e , inizia la trasformazione eutettica a carico del liquido residuo: si forma una struttura con grani composti da lamelle di α e di β . I cristalli primari di α sono distinguibili dalle fasi eutettiche.



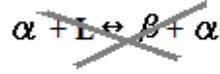
Esiste il caso in cui B sia parzialmente solubile in A allo stato solido, ma A non lo sia in B (o viceversa). In tal caso il diagramma di stato ha questo aspetto:



Infatti alla composizione peritettica, per un breve tratto al di sotto di T_p c'è una zona contenente solo β , quindi la trasformazione peritettica è:

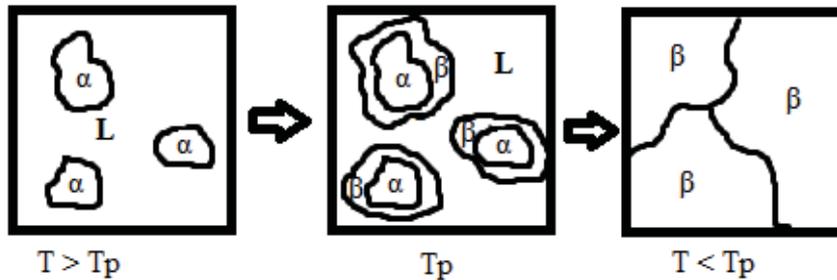


Appena la trasformazione peritettica si conclude, β inizia a smiscelare α .

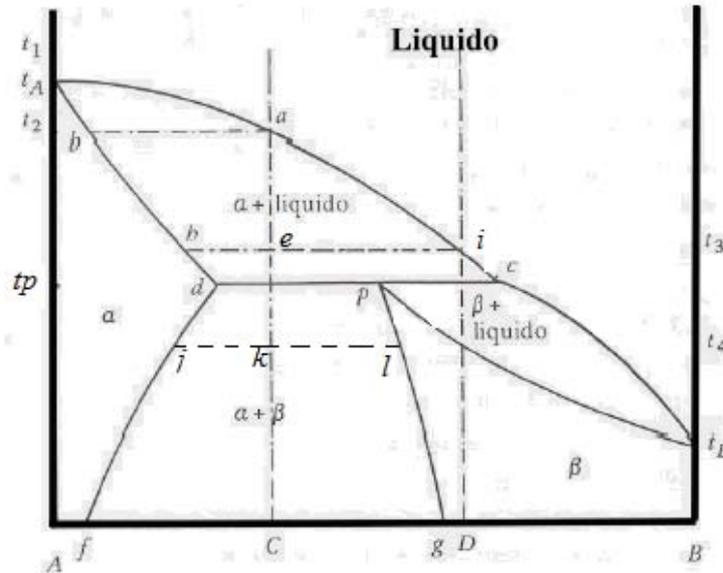


SBAGLIATO!!

Alla composizione peritettica, la struttura microscopica subisce le seguenti trasformazioni:



Discesa di temperatura lungo una composizione ipoperitettica:



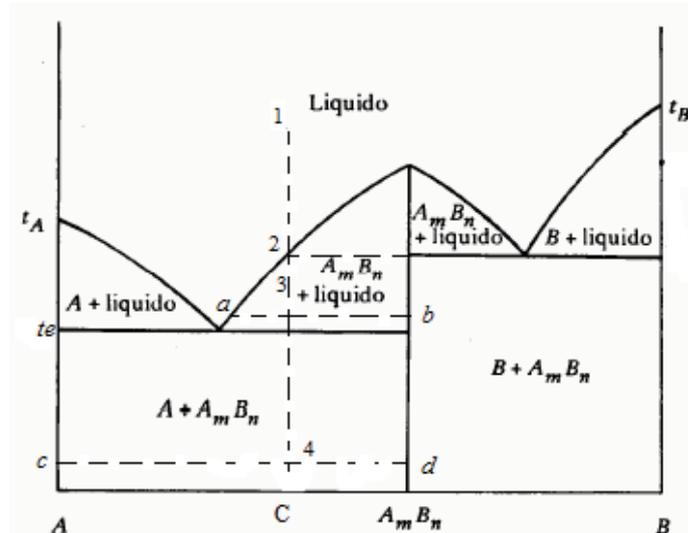
T	FASI	VARIANZA	COMPOSIZIONE FASI	% RELATIVE FASI
T1	L	$2 - 1 + 1 = 2$	L: come punto C	100% L
T2	L, α	$2 - 2 + 1 = 1$	L: punto C α : punto b	$\approx 100\%$ L tracce di α
T3	L, α	$2 - 2 + 1 = 1$	L: punto i α : punto h	$\% L = \frac{he}{hi} \cdot 100$ $\% \alpha = \frac{ei}{hi} \cdot 100$
T_p	L, α , β	$2 - 3 + 1 = 0$	L: punto c	//

In questo esempio di diagramma, A e B non sono miscibili, tranne quando danno un composto intermedio a stechiometria nota. In questo caso, A_mB_n non è miscibile né con A né con B.

ATTENZIONE!! A_mB_n è diverso da una soluzione solida qualunque per due motivi:

1. esiste a una sola composizione, mentre una soluzione solida esiste a più composizioni;
2. gli atomi di B vanno a occupare siti ben precisi nel reticolo di A (o vice versa), dando un composto con una formula chimica ben precisa. Nel caso delle soluzioni solide, invece, le impurità del secondo materiale nel reticolo del primo occupano interstizi casuali.

Discesa di temperatura:



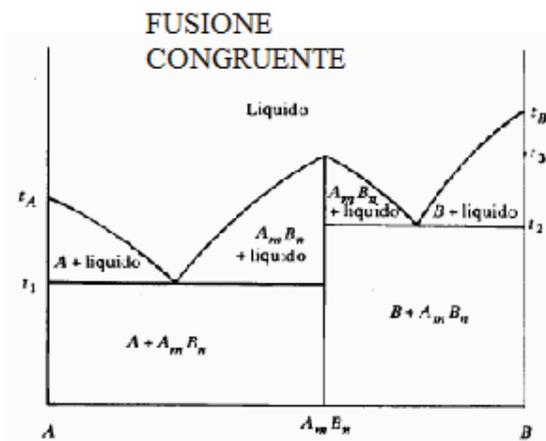
Supponiamo che A_mB_n abbia le seguenti percentuali molari: 60% B e 40% A. In tal caso, la sua formula potrebbe essere scritta come A_2B_3 .

T	FASI	VARIANZA	COMPOSIZIONE FASI	% RELATIVE FASI
T1	L	$2 - 1 + 1 = 2$	L: come punto C	100% L
T2	L, A_mB_n	$2 - 2 + 1 = 1$	L: punto C A_mB_n : 60% B 40% A	$\approx 100\%$ L tracce di A_mB_n
T3	L, A_mB_n	$2 - 2 + 1 = 1$	L: punto a A_mB_n : 60% B 40% A	$\% L = \frac{b3}{ab} \cdot 100$ $\% A_mB_n = \frac{a3}{ab} \cdot 100$
T _e	L, A, A_mB_n	$2 - 3 + 1 = 0$	L: composizione eutettica A: 100% A A_mB_n : 60% B 40% A	//
T4	A, A_mB_n	$2 - 2 + 1 = 1$	A_mB_n : 60% B 40% A	$\% A_mB_n = \frac{c4}{cd} \cdot 100$

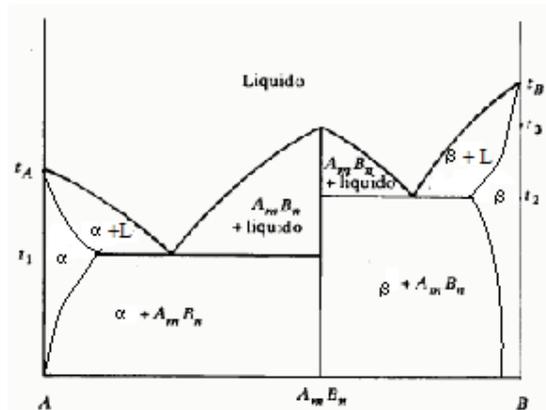
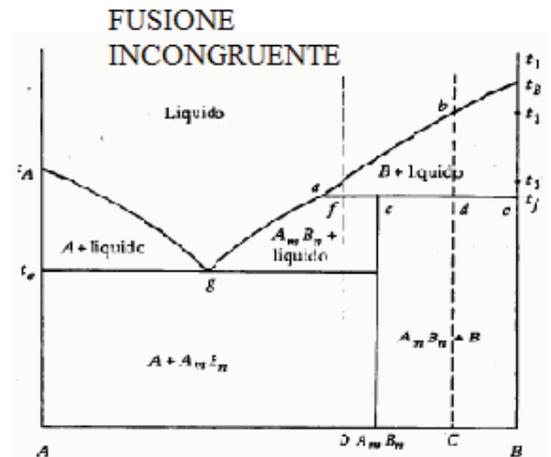
			A: 100% A A _m B _n : 60% B 40% A	
T7	A, A _m B _n	2 - 2 + 1 = 1	A: 100% A A _m B _n : 60% B 40% A	$\%A_{mB_n} = \frac{ij}{ik} 100$ $\%A = \frac{jk}{ik} 100$

La trasformazione che avviene in T4 è una trasformazione peritettica: $L + B \leftrightarrow A_m B_n$
 La trasformazione che avviene in T6 è una trasformazione eutettica: $L \leftrightarrow A + A_m B_n$

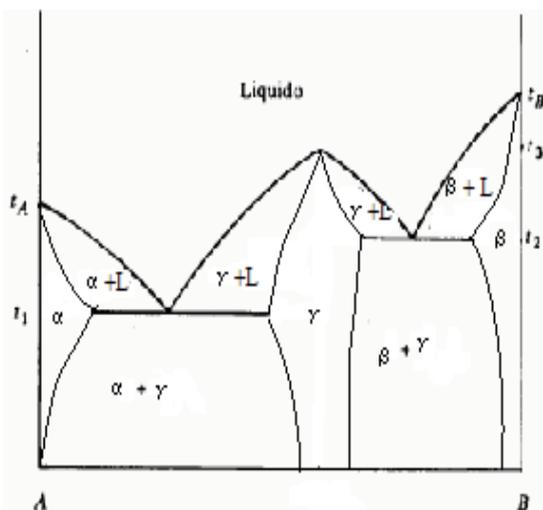
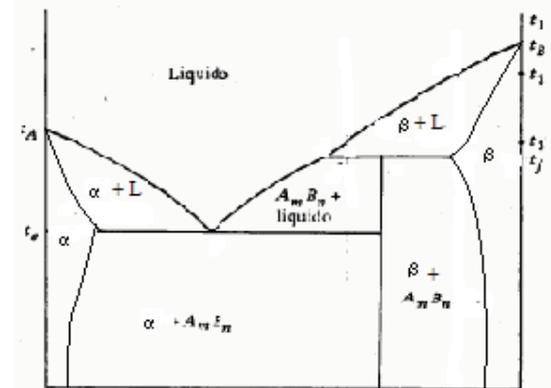
Possibili grafici con composto o fase intermedi



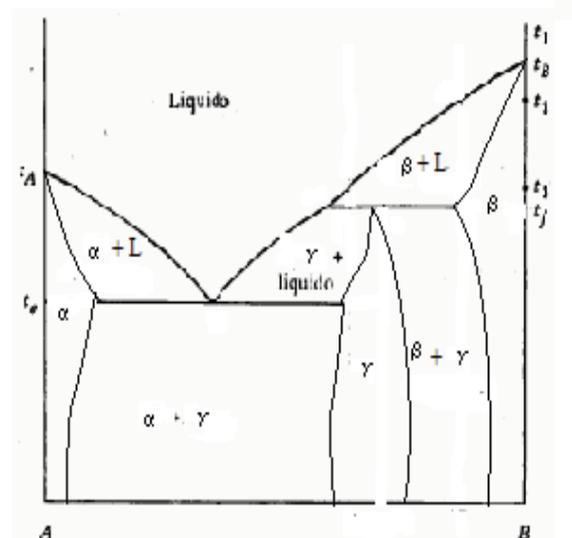
Miscibilità nulla
allo stato solido

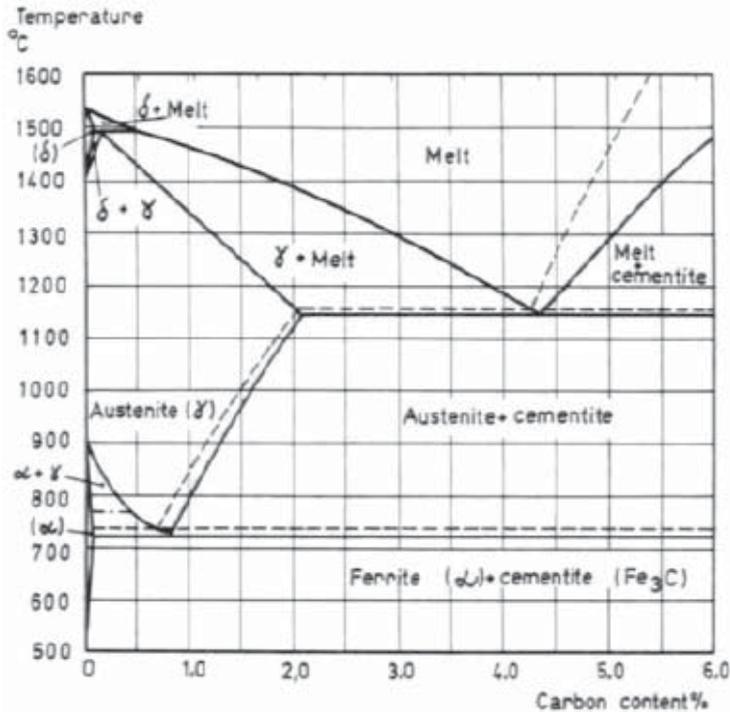


Miscibilità
parziale allo
stato solido

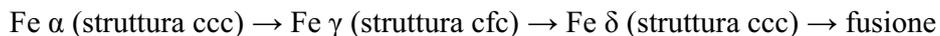


Miscibilità
parziale allo
stato solido
con fase
intermedia





Tra le caratteristiche del ferro puro, vi è quella di presentare due transizioni di fase prima della fusione:



Si riescono a inserire più atomi di C nel reticolo cfc.

Si ottengono diverse fasi a seconda del tipo di Fe:

- C in Fe α → **ferrite α** (soluzione solida interstiziale di C in Fe);
- C in Fe γ → **austenite γ** (soluzione solida interstiziale);
- C in Fe δ → **ferrite δ** (soluzione solida interstiziale).

La cementite, invece, non è una soluzione solida qualunque, ma un composto chimico ben definito.

Nella parte degli acciai il diagramma di stato presenta un *peritettico* e un *eutettoide* (c'è anche un eutettico nella parte delle ghise).

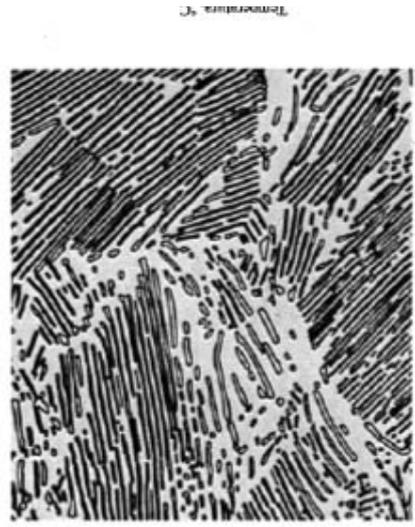
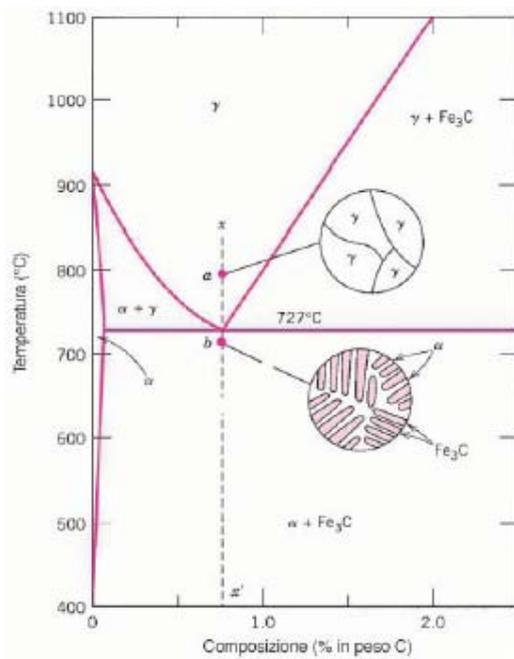
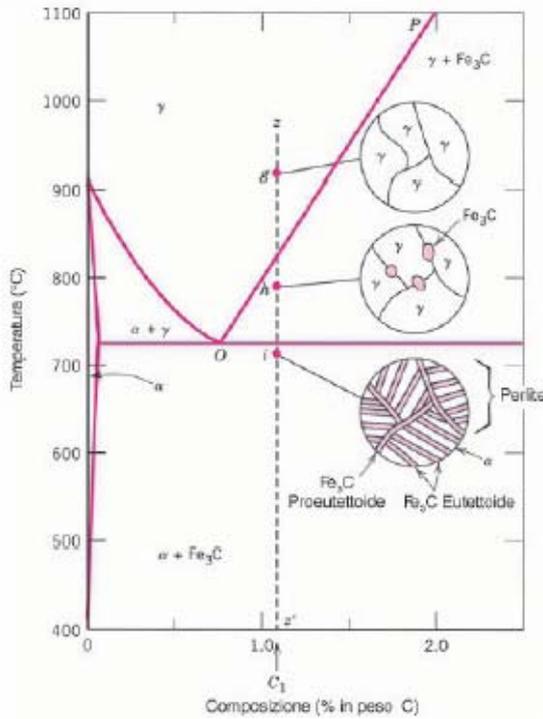
Ricapitolando, le fasi presenti nel diagramma sono:

- austenite γ ;
- ferrite α ;
- ferrite δ ;
- cementite;
- grafite (nel diagramma stabile).

I *costituenti metallografici*, cioè le componenti osservabili attraverso l'analisi metallografica di un acciaio (o di una ghisa), comprendono tutte le fasi già citate, più la **perlite** (nella zona degli acciai) e la **ledeburite** (nella zona delle ghise). La perlite è il composto eutettoidico tra la ferrite α e la cementite: non è un'unica fase, in quanto è formata da lamelle alternate di ferrite e cementite. Lo stesso discorso vale per la ledeburite, che è il composto eutettico tra austenite e cementite nelle ghise.

Da qui in poi si considerano solo gli acciai.

In un acciaio eutettoidico non ci sono grani proeutettoidi:
 Per un acciaio ipereutettoidico, i grani proeutettoidi sono di cementite:

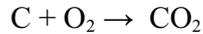


Riassunto microstrutture:

vento d'altoforno.

Man mano che la carica scende nel tino, la temperatura sale (può raggiungere i 1900°C). In tali condizioni il C del coke si ossida e il Fe si riduce; il riducente più efficace, però, è il monossido di carbonio (CO). Il C brucia con l'O₂, producendo anidride carbonica (CO₂). In presenza di altro C, la CO₂ instaura la reazione di equilibrio di *Boudouard* producendo CO, che viene continuamente consumato per ridurre il Fe dei minerali. In questo modo il sistema si autoalimenta.

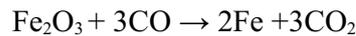
Reazioni:



eq. di Boudouard: $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$

Le ossidoriduzioni del Fe che possono avvenire sono:

- riduzione indiretta:



- riduzione diretta (solo nelle zone più calde):



- parziale carburazione con formazione di cementite:



Nell'altoforno si produce ghisa liquida. Si ottengono anche altri composti, come la scoria, sempre allo stato fuso. Alcuni ossidi e altri elementi, come MnO, SiO₂ e P₂O₅, vengono a loro volta ridotti ad opera del C e si ritroveranno nella ghisa fusa.

La scoria solidificata (*loppa*) viene granulata e inviata in cementificio, dove è utilizzata per la produzione di cemento.

L'affinamento della ghisa serve a eliminarne le impurezze e a diminuirne il tenore di C. Il processo avviene nel *convertitore*: in esso, una corrente dosata di O₂ è insufflata e brucia l'eccesso di C. In questo modo si ossidano anche le impurezze. Anche in questo caso le reazioni sono **esotermiche** e autosostengono il processo. La composizione di C può essere controllata aggiungendo ghisa o rottami d'acciaio verso la fine del processo. Infine l'acciaio viene colato in lingottiere o mediante colata continua. Ulteriori lavorazioni producono semilavorati in acciaio.

In base al tenore di C si distinguono 5 tipi di acciaio:

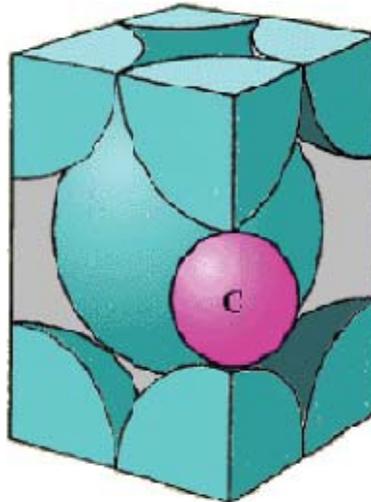
- $C < 0,15\% \rightarrow$ acciai extradolci;
- $0,15\% < C < 0,25\% \rightarrow$ acciai dolci;
- $0,25\% < C < 0,50\% \rightarrow$ acciai semiduri;
- $0,50\% < C < 0,75\% \rightarrow$ acciai duri;
- $C > 0,75\% \rightarrow$ acciai extraduri.

Nell'oggetto finale si possono avere tipi diversi di microstruttura, che influenzano molte proprietà, tra le quali:

- durezza del materiale;
- resistenza meccanica;
- tenacità e duttilità;
- deformabilità e lavorabilità alle macchine utensili;
- caratteristiche elettriche e magnetiche;
- resistenza alla corrosione.

I fattori che influenzano la microstruttura sono la composizione e il trattamenti termici (velocità di riscaldamento, temperatura e tempo di trattamento, velocità di raffreddamento).

stabile e non può comparire nel diagramma di stato. Ha una struttura tetragonale a corpo centrato. Si forma quando la velocità di tempra è abbastanza rapida da prevenire la diffusione del C per dare ferrite e cementite.



La martensite può avere diversi sviluppi a seconda della percentuale di C:

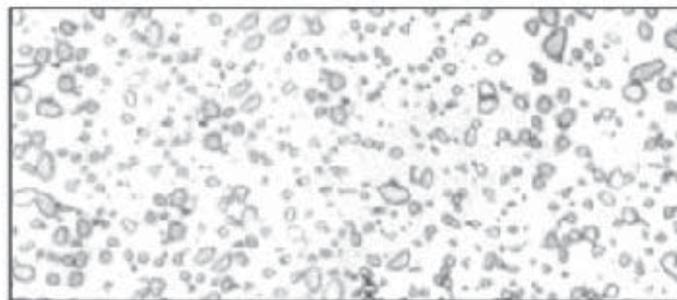
- $C < 0,6\%$ → martensite aciculare (cioè con cristalli aghiformi);
- $C > 1\%$ → martensite a placchette;
- $0,6\% < C < 1\%$ → martensite mista.

Dopo la tempra il materiale non è pronto per essere usato: ha tensioni residue e scarsa resilienza.

Il rinvenimento viene fatto su acciai che hanno subito tempra o normalizzazione. La successione di tempra e rinvenimento viene detta bonifica. Poiché la struttura del materiale è fragile e poco resiliente, il rinvenimento è un trattamento termico svolto a una temperatura inferiore a quella eutettoïdica che fornisce l'energia necessaria affinché si inneschino i processi di diffusione. Si fa raffreddare lentamente in aria o olio.

Si forma della perlite, ma non con la classica struttura a lamelle alternate, bensì a spese della martensite. Il C viene uniformemente distribuito e la separazione di ferrite e cementite non avviene secondo la trasformazione eutettoïdica, ma tramite un processo di nucleazione e crescita.

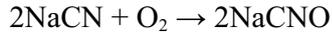
Si vuole che la ferrite venga rafforzata dal carburo, cosa che non succede con la distribuzione a lamelle. Se, invece, vi sono grani di cementite in una matrice di ferrite, essi rafforzano la ferrite senza perdere la sua resilienza.



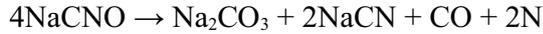
Cementite sferoidale formata con un trattamento di rinvenimento a 705°C. La parte chiara è la fase α (ferrite). quella scura è la cementite.

All'aumentare della dimensione delle particelle di cementite, diminuisce la superficie dell'interfaccia ferrite – cementite: di conseguenza, il materiale risulta meno duro e resistente, anche se più tenace e più duttile. La dimensione delle particelle di cementite dipende da come si conduce

- *cementazione liquida* (o *cianurazione*): la fonte del C che diffonde nel Fe è un liquido (bagno di sali fusi, tra i quali il componente principale è il cianuro di sodio). Avvengono le reazioni:



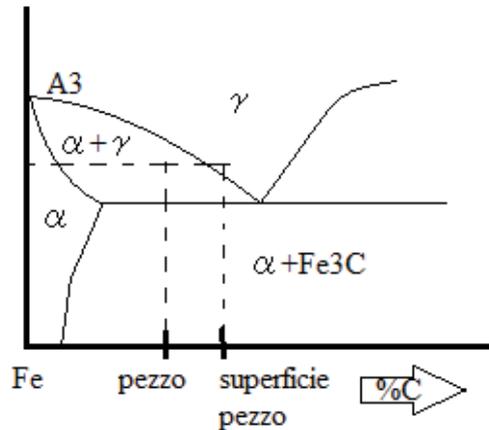
che si decompone in:



Il C proveniente dal CO diffonde nell'acciaio come nel caso della cementazione solida; anche N diffonde, dando una maggior durezza allo strato superficiale. Rispetto alla cementazione solida, questo processo è più rapido, il riscaldamento è uniforme e la regolazione della temperatura è facile;

- *cementazione gassosa*: la fonte del C che diffonde nel Fe è gassosa. I gas usati possono essere a base di CO o di idrocarburi pirolizzati (cioè bruciati in un ambiente che impedisce la combustione). Con questo processo, la diffusione è più efficace.

Dopo la cementazione (qualunque sia la sua modalità) bisogna eseguire un trattamento termico, per esempio di bonifica.



La tempra avviene a una temperatura di 800-820°C: il cuore dell'oggetto arriva nella zona bifasica, mentre la sua superficie può anche essere completamente austenitizzata. Raffreddando velocemente, si producono le strutture di tempra solo negli strati superficiali: il cuore modifica le dimensioni dei grani, ma non forma strutture martensitiche.

Il rinvenimento a 180°C riduce le tensioni interne conseguenti al brusco raffreddamento.

La nitrurazione è un processo di indurimento superficiale ottenuto per la diffusione di N alla temperatura di circa 500°C. A differenza della cementazione, non necessita di ulteriori trattamenti termici. Il processo si effettua in un ambiente ricco di ammoniaca preriscaldata a 900°C:

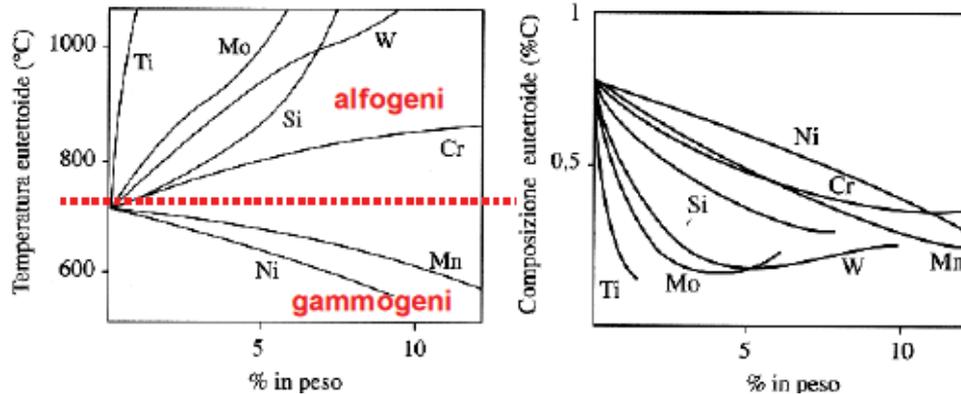


N forma con il Fe e con gli elementi di lega dei nitruri su uno strato superficiale spesso pochi decimi di mm.

Rispetto alla cementazione, la nitrurazione presenta i seguenti vantaggi e svantaggi:

VANTAGGI	SVANTAGGI
Durezza superiore	Processo costoso
Variazione durezza superficiale solo a T>550°C	
No distorsioni alle basse temperature	

Effetto di elementi di lega su temperatura e composizione dell'eutettoide:

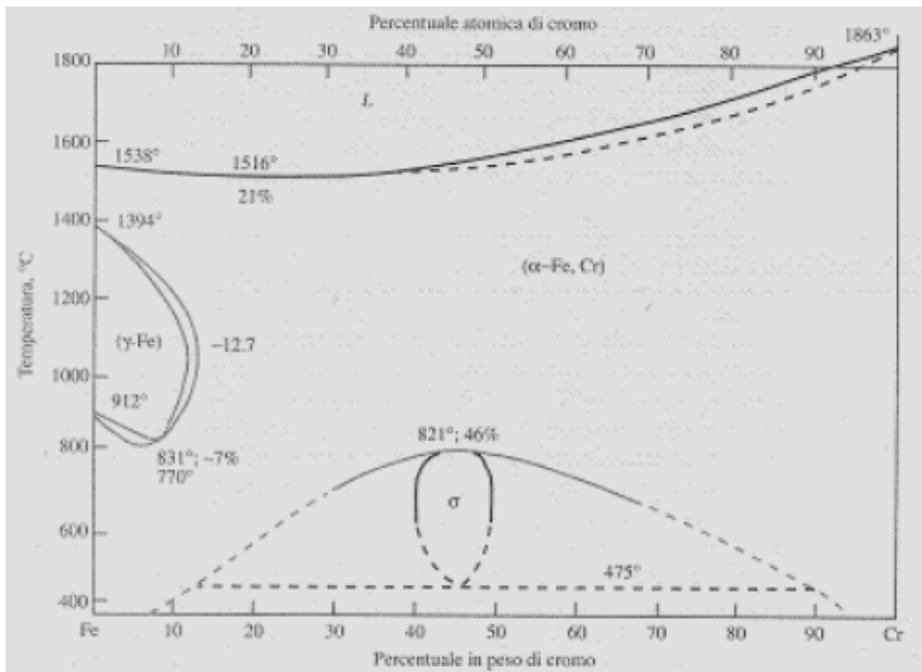


A temperature superiori agli 800°C gli acciai sono soggetti a ossidazione e scorrimento. Sono, allora, sostituiti da superleghe a base di Ni o Cr. Queste sono adatte, per esempio, alle parti rotanti dei motori a reazione, sottoposte ad alte velocità ed alte temperature.

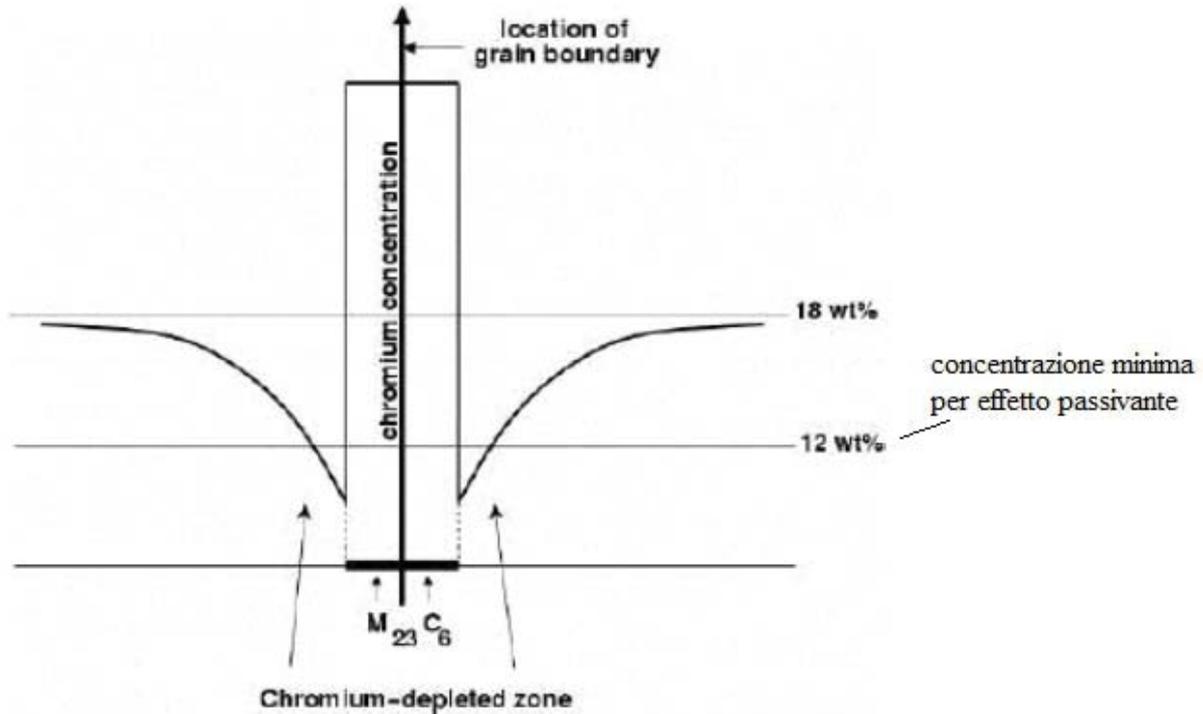
Esistono molti tipi di acciai inossidabili, che vengono distinti in base alla microstruttura:

- ferritici;
- austenitici;
- martensitici;
- duplex (austenitico-ferritici);
- indurenti per precipitazione.

Gli acciai inossidabili ferritici sono leghe binarie Fe-Cr e contengono elevate quantità di quest'ultimo (12-13%). In questo tipo di acciaio, il Fe ha struttura ccc come nella ferrite: tale struttura è stabilizzata da quella del Cr, anch'essa ccc, che estende il campo di esistenza della ferrite. In questo modo si ha che il Fe α è presente in un vasto intervallo di composizioni, al contrario del Fe γ .



Gli acciai inossidabili martensitici sono leghe Fe-Cr con il 12-17% di Cr e lo 0,15-1% di C. Hanno



La classificazione degli acciai segue delle normative precise.

LEGHE DI ALLUMINIO

Sono poco usate nel settore biomedico, ma hanno grande importanza in molti settori tecnologici per una serie di proprietà:

- bassa densità (2,7 g/cm³);
- ottima conducibilità termica;
- elevata duttilità e malleabilità;
- buona resistenza alla corrosione (grazie all'allumina, che è passivante);
- elevata riflettività.

Per la produzione di Al metallico si parte dalla **bauxite**, un minerale ricco di ossido di Al tri-idrato. Non è il materiale più ricco di Al presente in natura, ma è facilmente estraibile. Il processo per isolare il contenuto di Al si divide in 2 fasi:

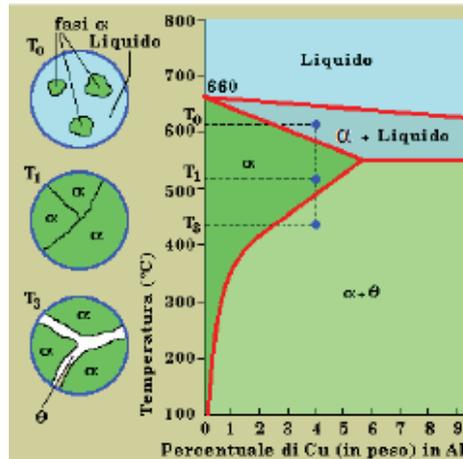
fase chimica: bauxite → allumina pura
fase elettrolitica: allumina → Al metallico

Per il processo chimico si parte dalla bauxite, che viene frantumata ed essiccata fino ad ottenere la cosiddetta *farina di bauxite*. Essa viene miscelata con idrossido di sodio (soda caustica, NaOH) e fatta reagire ad elevate temperature (180-200°C) e pressioni (150-200 MPa). Avviene la reazione:



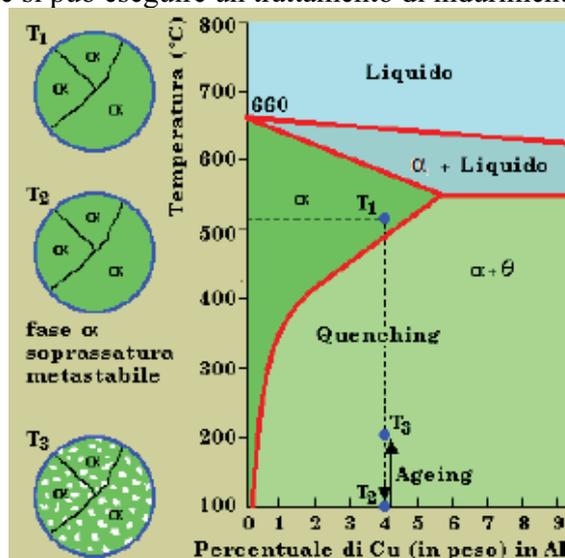
Si forma, quindi, alluminato sodico. I residui, detti *fanghi rossi*, sono sostanze insolubili derivate da reazioni di Si, Fe e Ti (Fe e Ti formano ossidi, Si un sale). Vengono eliminati dalla soluzione di alluminato di sodio per sedimentazione e filtrazione.

L'alluminato di sodio viene messo in vasche di precipitazione, nelle quali viene aggiunto triidrato di



Alla temperatura T_0 coesistono il liquido e la fase α ; alla temperatura T_1 la fase α è stabile in forma policristallina. Raffreddando la lega lentamente, si vede una lenta nucleazione di della fase θ all'interno di α , in particolare nei bordi di grano. Si forma una fase α sempre più ricca in Al, che smiscela una fase θ ricca in rame, dura e fragile. Ciò che si ottiene è una matrice morbida inframezzata da θ duro: non è favorevole meccanicamente.

Per migliorare la situazione si può eseguire un trattamento di indurimento per precipitazione.



A partire da T ambiente si riscalda il materiale (processo di *solubilizzazione*): Cu viene risolubilizzato nei cristalli α . In seguito si tempra (processo di *quenching*), raffreddando velocemente fino a T ambiente. Il processo è tanto veloce che si ottiene una soluzione α sovrassatura di Cu. Si alza la T (fino a 200°C) affinché la lega evolva verso la condizione di equilibrio: poiché Cu è disciolto in Al, in ciascun grano di α si ha nucleazione e crescita di θ (processo di *invecchiamento*).

Si hanno 2 tipi di invecchiamento:

a T ambiente \rightarrow invecchiamento naturale

a $T > T$ ambiente \rightarrow invecchiamento artificiale

Si ha un rafforzamento efficace, dato da grani di θ duro dispersi uniformemente nella matrice α morbida.

LEGHE DI TITANIO

Il titanio è un metallo relativamente leggero (peso atomico 47,9) e amagnetico. Nella crosta terrestre si trova in minerali, mischiato con altri elementi metallici (tutti sotto forma di composti). I

Tutte le leghe sono biocompatibili e hanno modulo elastico relativamente basso (circa la metà di quello dell'acciaio): per questo offrono un'interfaccia tra protesi e osso con una minor differenza di modulo elastico rispetto ad altri materiali. L'osso è vivo: messo a contatto con una superficie, o la rifiuta o vi si attacca. L'osso si rimodella in base alle sollecitazioni meccaniche: una protesi troppo rigida (elevato E) assorbirebbe la gran parte del peso, quindi l'osso non verrebbe sollecitato e si riassorbirebbe.

L'ASTM F67 contiene comunque delle impurità, perciò l'ASTM (American Society for Testing and Materials) ha stabilito una classificazione in 4 gradi. Per ciascun gruppo è stato definito il contenuto massimo di N, C, H, O e Fe e i valori minimi di alcune caratteristiche meccaniche. Si passa da un Ti molto duttile a uno non duttile, ma molto resistente. Aumentando la percentuale di O, infatti, si aggiunge un elemento di lega e si perde duttilità.

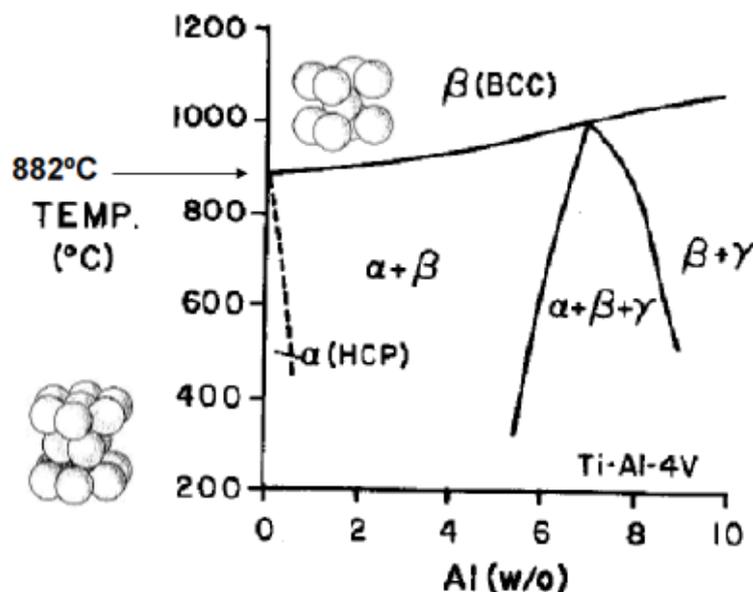
- Grado 1 → basso contenuto di O. Basso carico di rottura, alta duttilità;
- Grado 2 → più alto contenuto di O e maggior resistenza rispetto al grado 1. Offre il miglior compromesso di resistenza, saldabilità e formabilità;
- Grado 3 → più alto contenuto di O rispetto al grado 2. Maggior resistenza, minor duttilità;
- Grado 4 → caratteristiche di resistenza più elevate.

Il carico di snervamento varia molto dal grado 1 (170 MPa) al grado 4 (485 MPa). Lo stesso vale per il limite di snervamento. Il modulo elastico del Ti puro è relativamente basso.

Proprietà del Ti puro:

Densità a 25°C	4,5 g/cm ³ (alta purezza) 4,51 g/cm ³ (purezza commerciale)
Coefficiente di espansione termica lineare a 25°C	8,5 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Modulo di elasticità a 25°C	100-110 GPa

La lega **Ti-Al-4V** presenta il seguente diagramma di stato (nel quale si considera costante il 4% di vanadio):



Il Ti puro presenta una transizione di fase a circa 800°C, nella quale passa da Ti α (struttura esagonale) a Ti β (struttura ccc). Il passaggio si nota anche nella lega, ma a temperature superiori rispetto a quella del metallo puro. Si può notare la compresenza di α e β a temperature inferiori a quelle del passaggio di stato: questo è dovuto al fatto che gli elementi di lega le stabilizzano