



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 1387A -**

**ANNO: 2015**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Annoscia**

**MATERIA: Ingegneria dei Materiali + Eserc., Prof. Marino**

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.**

## LEGAME CHIMICO E PROPRIETÀ TERMO-MECCANICHE.

Dal tipo di legame chimico presente nella materia, che unisce due o più atomi è possibile spiegare alcune caratteristiche macroscopiche dei materiali, come proprietà fisiche, meccaniche ed elettriche. I legami chimici possono essere suddivisi in due categorie:

- I) FORTI o PRIMARI (covalente, metallico, e ionico, ossia con trasferimento di elettroni o con formazione di nuovi orbitali molecolari).
- II) DEBOLI o SECONDARI (senza trasferimento di elettroni né formazione di nuovi orbitali).

Il legame chimico influenza:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Resist. meccanica} \\ \text{Deformabilità} \\ \text{Energ. superf. ecc.} \end{array} \right.$

In generale Cav. > ionico > idrogeno non è una regola che vale per tutti i legami dipende dal tipo di atomi coinvolti.

### IL LEGAME COVALENTE

È un legame direzionale: si forma solo se gli atomi lungo una precisa direzione per sovrapposizione dei propri orbitali, trovano quelli s, p, d, f mettono in comune doppietti elettronici.

Di conseguenza il legame si comporta elasticamente oppure fragile localmente e compete a seconda che la forza sia disposta lungo l'asse del legame stesso o meno.



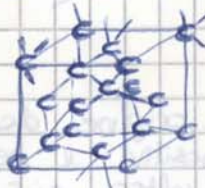
Il legame si forma a una distanza corrispondente a quella di minima per l'energia totale del sistema per condivisione di doppietti elettronici ed è caratterizzato da precise distanze ed energie, tra cui intercorre una relazione inversa: a minori distanze corrispondono maggiori energie come si può notare nel caso del legame

LEGAME	ENERGIA DI LEGAME (kJ/mole)	LUNGHIEZZA LEG. (nm)
C-C	370	0,154
C=C	680	0,13
C≡C	830	0,12
C-H	435	0,11
C-N	305	0,15
C-O	360	0,14
C=O	535	0,12
C-F	480	0,14
C-Cl	340	0,18
O-H	500	0,10
O-O	220	0,15
O-Si	375	0,16
N-H	430	0,10
N-O	250	0,12
F-F	160	0,14
H-H	43,5	0,074

C-C semplice doppio e triplo.

Al legame covalente compete una notevole energia di legame che deve essere intesa come quella emessa dal sistema per la sua formazione o assorbita per la sua rottura, inferiore solo a quella del legame ionico.

Un esempio di legame covalente viene formato dal carbonio ibridato  $sp^3$  tra i cui orbitali intercorrono angoli di  $109,5^\circ$  con una geometria di tipo tetraedrica come si può notare anche nella struttura del diamante.



$C_{sp^3}$  geom. tetraedrica

A causa della sua direzionalità il legame covalente induce fragilità nei materiali in altre parole in un manufatto la causa responsabile della frattura si propaga rapidamente

con velocità dell'ordine di quella di propagazione del suono in quel materiale, senza fenomeni dissipativi per quanto riguarda l'energia; un tipico fenomeno dissipativo consiste in una deformazione plastica localizzata all'apice della cricca, deformazione plastica assente di regola nei manufatti covalenti.

L'elevata stabilità di tali legami si giustifica:

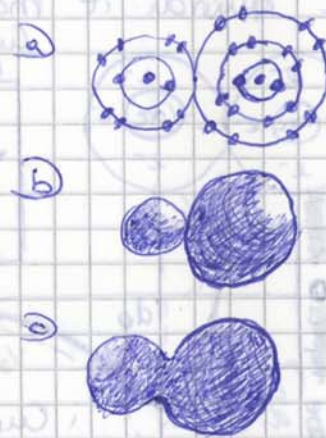
- alto punto di fusione
- notevole durezza (durezza)
- elevata resistenza alla deformazione per la direzionalità e rigidezza dei legami.
- trascurabile conducibilità elettronica, termica e temperatura ambiente (e di volume impregnati)
- assenza di conducibilità ionica
- debole conducibilità elettronica ad alte temperature.

I solidi ionici nonostante la non direzionalità del legame hanno:

- comportamento fragile
- alte temperature di fusione
- bassa conduttività termica ed elettrica.

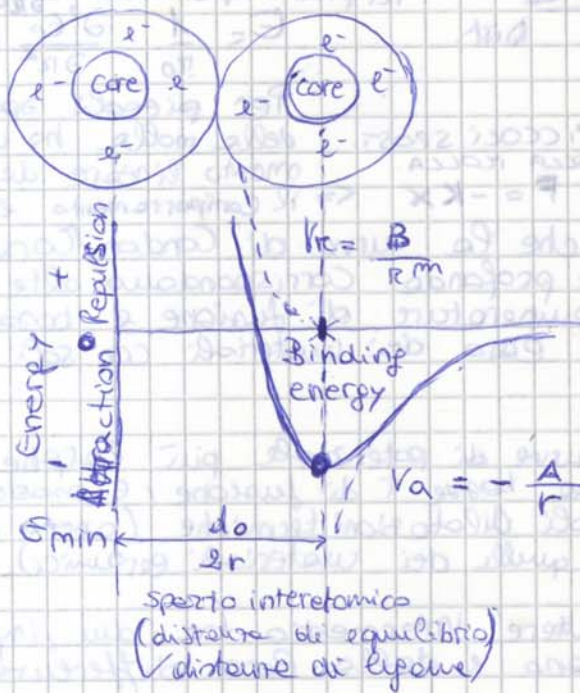
Gli ioni vengono rappresentati in 3 modi:

- MODELLO PLANARE
- MODELLO A SFERE RIGIDE
- MODELLO A SFERE MORBIDE



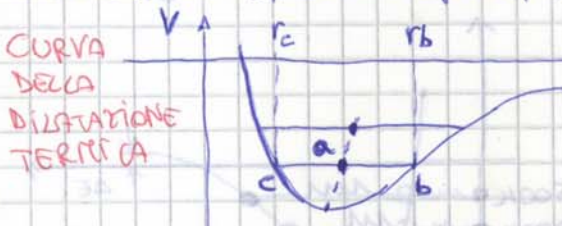
**CURVA DI CONDON-MORSE**

La distanza di legame  $r_0$  è pari alla somma dei rispettivi raggi ionici e corrisponde alla situazione di minime energia potenziale. La quale è data dalla composizione di due termini: quello attrattivo coulombiano e quello repulsivo tra i nuclei e tra gli orbitali di non legame (per il principio di esclusione di Pauli). Da questa somma si ottiene la CURVA DI CONDON-MORSE.



Il legame chimico deve essere pensato come una MOLLA ASIMMETRICA, PIU' RIGIDA IN COMPRESSIONE CHE IN TRAZIONE. Il cui punto di riposo  $r_0$  e  $0K$  corrispondono alla minima energia della curva di Condon-Morse ed il minimo con tangente orizzontale. A qualsiasi altra temperatura si ha un'oscillazione attorno alle coordinate di equilibrio che macroscopicamente viene percepita come dilatazione termica visibile, sempre sulle stesse curve, intersecando con una retta orizzontale. I punti ottenuti sono i limiti dell'oscillazione e il punto medio del segmento da esso intersecato è la

distanza di equilibrio del legame, di equilibrio a quella temperatura.



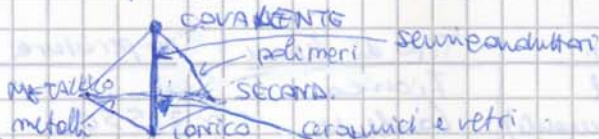
L'inviluppo di tali punti medi può essere considerato come la curva della dilatazione termica.

LA DERIVATA PRIMA DELLA CURVA DI CONDON-MORSE RAPPRESENTA LA FORZA DI LEGAME

La derivata prima delle curve di Condon-Morse rappresenta le forze di legame e fornisce informazioni riguardo alle caratteristiche meccaniche dei materiali. Si osserva che la curva  $F(r)$

Se la curva di Condon-Roosce viene riportata su un grafico che in ordinata elabore la temperatura assoluta, il minimo della curva si trova a 0 K, mentre l'ordinata corrispondente al valore minimo di energia ~~corrisponde al valore minimo di sublimazione per uscire dalla buca~~ corrisponde alla temperatura di sublimazione.

## IL LEGAME MISTO



Nelle pratiche nessun legame è da considerarsi appartenente ad una sola delle categorie elencate prima, eccezion fatta per legami covalenti tra atomi dello stesso elemento (legame covalente omopolare). Ogni struttura formata da eteroatomi è infatti costituita da legami iono-covalenti, in cui la percentuale di ionicità è funzione della differenza di elettronegatività, ad esempio  $\text{Si-O}$  nella silice; d'altra parte legami quali  $\text{Si-C}$  possono essere considerati reti puramente covalenti, esattamente come nel solfame il legame che unisce  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  è a tutti gli effetti un legame totalmente ionico.

Parametro importante nella definizione del tipo di legame è l'elettronegatività, avendo la tendenza ad attrarre elettroni.

$$\% \text{ carattere covalente} = \Delta E^2 \exp(-0,25 \Delta E^2)$$

$\Delta E$  = differenza di elettronegatività.

Ogni categoria di materiali inorganici è caratterizzata da uno o più tipi di legami

tipo di materiali	legami	Esempio
Metalli	metallico	Fe e leghe ferrose
Ceramica e vetri	ionico/covalente	$\text{SiO}_2$ cristallino e non cristallino
Polimeri	covalenti e secondari	Polietilene
Semiconduttori	covalente o covalente/ionico	silicio o sulfide di cadmio ( $\text{CdS}$ )

Per quanto riguarda il legame metallico che si caratterizza soddisfacendo pienamente i metalli del I e II gruppo della tavola periodica, mentre quelli di transizione, gli unici di interesse inorganico, presentano una natura parzialmente covalente, fino ad arrivare al caso del tungsteno, in cui questa ricerca è evidente. Le caratteristiche sono: alta resistenza elettrica, temperature di fusione intorno a  $3300^\circ\text{C}$  con la dover essere lavorato con i processi usati per i materiali ceramici, i quali hanno legami di tipo iono-covalente. I metalli possono essere differenziati in "metalli per i chimici" quelli del I e II gruppo della tavola periodica e "metalli per gli ingegneri" quelli di transizione e quelli del III e IV gruppo della tavola periodica, questi hanno in genere buone proprietà termomeccaniche e minor reattività con l'ambiente, grazie alle quali hanno trovato e trovano a tutti gli usi l'altissima impieghi inorganici.

## LEGAME CHIMICO

PRIMARI (covalente, metallico, ionica  $\Rightarrow$  transf. elettroni o form. nuovi orb.)

SECONDARI (LEGAME IDROGENO, VAN DER WAALS)

Influenza:  $T_f$ ,  $R_m$ , Deformabilità,  $E_n$  sup.

ENCOR. > En ionica  $\neq$  in idrogeno repole non esdute dipende dal tipo di atomo (oppure ionica > cor. > isotopico)

### LEGAME COVALENTE:

- Direzionale  $\Rightarrow$  sovrapposizione di orbitali per condurre un doppietto elettronico
- si forma per condivisione di doppietti elettronici
- Sono previsti angoli direzionali specifici e ricordo del materiale.

Angoli di legame tra orbitali:

$sp \rightarrow 180^\circ$

$sp^2 \rightarrow 120^\circ \Rightarrow$  legame trigon.

$sp^3 \rightarrow 109,5^\circ$  tetraedico  $\Rightarrow$  legame diamante, ~~silice~~ silice

- Legame forte  $\Rightarrow$  alta  $T_f$
- conferisce fragilità  $\Rightarrow$  resiste alla deformazione plastica per la direzionalità
- scarsa conducibilità termica ed elettrica (gli elettroni sono occupati nel legame, quindi non sono disponibili)
- materiali duri (es. diamante)
- Energie 160-390 kJ/mol.

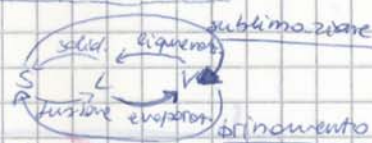


Il legame si forma ad una dist.  $r_0$  ~~che~~ <sup>la distanza</sup> corrisponde a quella di minima per l'energia totale del sistema. È caratterizzato da precise energie e distanze tra cui intercorre una relazione inversa e minori distanze corrispondono maggiori energie.

	$E_n$ (kJ/mol)	NUM. DI LEG. (nm)
C-C	370	0,155
C=C	630	0,13
C $\equiv$ C	830	0,12

### LEGAME METALLICO

- il più debole dei legami primari
- è non direzionale
- gli atomi sono vicini e i nuclei attraggono gli elettr. di valenza
- l'entità dell'energia del legame metallico è esprimibile con il calore latente di sublimazione.
- buona conducibilità elettrica e termica dovuta alla mobilità degli elettroni
- alta deformabilità  $\Rightarrow$  sono duttili e malleabili. (cambia forma sotto sollecit. prima di arrivare a rottura al contrario dei mat. fragili)
- Grazie alle nube di  $e^-$  delocalizz. mantengono la coesione entro certi limiti di sollecitazione.
- Energie 100 - 800 kJ/mol



LEGAME IONICO:  $\neq$  un elettr. elettr. di tipo columb. tra ioni  $+e^-$  originate dal  $\rightarrow$  Avviene per trasferimento di  $e^-$  tra due atomi con diff. di elettronegatività  $\geq 1,7$  eV ( $\neq$  no covalente).

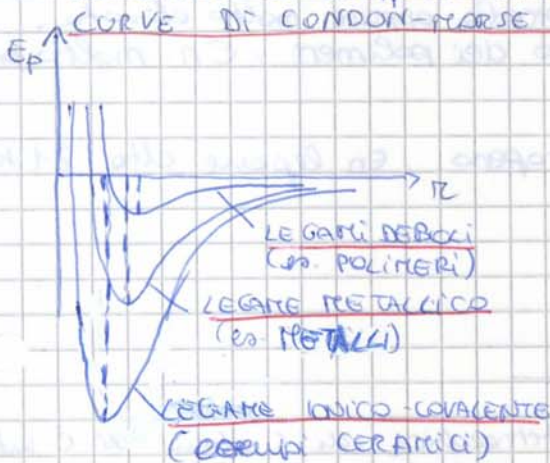
- non direzionale
- i solidi ceramici nonostante il legame non direzionale sono fragili
- alte temperature di fusione
- bassa conducibilità termica ed elettrica
- $E_n$  legame 625 - 1550 kJ/mol

del fondo della buca di potenziale rappresenta quindi il modulo di elasticità  $E$ .

$$E = \frac{1}{r_0} \frac{\partial^2 E_p}{\partial r^2} = \frac{1}{r_0} \frac{dF}{dr}$$

per piccoli spostamenti della molla vale la legge di Hooke ( $F = -kx$ ) e  $F/x$  ha un tratto lineare e  $\frac{\partial^2 E_p}{\partial r^2} = \frac{dF}{dr}$ .

Le curve forza - distanza per un materiale quindi mostra la relazione tra legame atomico e modulo elastico. Per piccoli spostamenti della molla ha un andamento lineare delle curve  $F(r)$  da cui deriva il comportamento elastico lineare del legame ( $F = -kx$ )

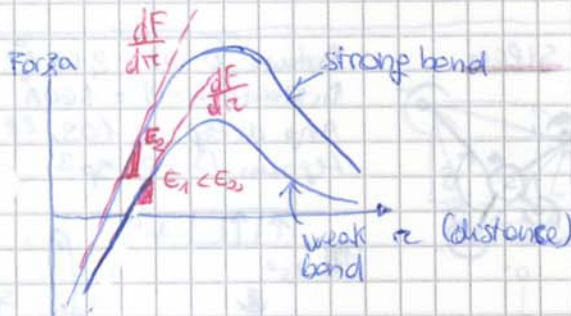


Le Curve di C.M. danno informazioni su  $E$ ,  $\alpha$ ,  $T_f$  (modulo elastico, coeff di espansione termica e temperatura di fusione).

- LEGAMI DEBOLI** =>
- (1) curve fortemente asimmetriche
  - (2) curve poco profonde
  - (3) elevato raggio di curvatura
- ↓
- (1)  $\alpha$  alto
  - (2)  $T_f$  bassa ( $E$  espansione termica)
  - (3)  $E$  basso

n.b.: i polimeri hanno legami covalenti e secondari forti, ma prevalgono quelli secondari. Comunque hanno proprietà direzionali.

- LEGAME METALLICO** => Curva poco simmetrica =>  $\alpha$  moderato  
 Curva medio profonda =>  $T_f$  moderato (es. leg. variabile)  
 medio raggio di curvatura =>  $E$  moderato
- LEGAME IONICO-COVALENTE** => Curva simmetrica =>  $\alpha$  piccolo  
 Curva profonda =>  $T_f$  alta (Alta  $E_n$ , leg.)  
 raggio curvatura piccolo =>  $E$  alto



Un coefficiente angolare  $dF/dr$  elevato dà un alto modulo elastico.

**LEGAME MISTO**



- Nella pratica nessun legame appartiene ad una sola delle categorie (MET, cov, ion, second) e esecuzione del legame covalente anapolare (come covalente tra atomi dello stesso elemento)
- Ogni struttura formata da eteroatomi presenta caratteristiche dei legami iono-covalenti
- % di ionicità è funzione delle diff di elettronegatività (tendenza ad attrarre e-)

metalli per gli ingegneri:

- buone prop. termomeccaniche
- minor restrizioni con l'ambiente
- corpo impiego industriale

% Caratt. Covalente =  $\exp(-0.25 \cdot \Delta E^2)$   
 $\Delta E \geq 1.7 \Rightarrow$  ionico (estrinseci covalenti)  
 I metalli si dividono in metalli per chimici (I e II gruppo hanno caratteristiche più nettamente metalliche) e per gli ingegneri (III e IV gruppo e di transizione che hanno natura parzialmente covalente fino ad arrivare al W in cui prevale il carattere covalente) => tropici, alta resist. elettrica e  $T_f > 3000^\circ C$

il tungsteno:

- può essere lavorato come ceramica
- $T_f = 3300^\circ C$

## LEGAME ELASTICO LINEARE ISOTROPO

### a) DEFINIZIONE MODULO ELASTICO



COMP. LINEARE ELASTICO DEI MATERIALI  
 SLOPE = E  
 $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$  Legge di Hooke

F = causa (sforzo normale)  
 E = effetto (deformazione)

Dato un elemento soggetto a sforzo assiale (F), possibile definire una tensione (σ) e una deformazione (ε)

$F = [N]$  (LOAD) sforzo o carico  
 $\sigma = \frac{F}{A}$  (STRESS) tensione  $[MPa] = \frac{[N]}{[mm^2]}$   
 $\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$  (STRAIN) deformazione allungamento o dilatazione (Adimensionato)

Consideriamo un materiale omogeneo (legami costitutivi sono uguali in ogni punto) e isotropo (le proprietà sono uguali in tutte le direzioni, quindi la risposta tensionale è la stessa indipendentemente dalla direzione in cui viene deformato).

All'interno del tratto in cui sforzo e deformazione variano linearmente il comportamento si definisce elastico lineare. Tutti i materiali hanno un comportamento elastico, ma non tutti hanno la deformazione lineare elastica (i polimeri hanno def. elastica e plastica; i ceramici solo quella elastica lineare).

$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$  (Legge di Hooke)  $[MPa]$  pendenza del tratto lineare

La legge di Hooke stabilisce una relazione tra tensione e deformazione valide all'interno del tratto lineare della curva σ/ε.

E = modulo elastico nominale o modulo di Young. <sup>macroscopicamente</sup> Esprime la capacità di un corpo di opporre resistenza ad una deformazione in regime elastico, rappresenta la rigidità del materiale. Se immaginiamo il legame come una molla, E rappresenta la rigidità della molla. A livello microscopico il modulo elastico è la misura della resistenza che si oppone alla separazione di due atomi adiacenti. E' una caratteristica del materiale (è indipendente del trattamento termico → acciaio bonificato ha lo stesso E di un acciaio ricotto) e ha le stesse dimensioni di una tensione [MPa]. Geometricamente equivale al coefficiente di pendenza del tratto lineare del legame.

metalli e le rispettive leghe hanno lo stesso E  
 xtra la maggior parte delle molle sono dell'elemento

Per determinare il modulo elastico si fanno 4, 5 cicli di carico e scarico in campo elastico per un adattamento della strumentazione con il provino e si linearizza la curva. Esiste una legge per cui la velocità del suono del materiale è legata al modulo di Young.

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Sfruttando questa legge si può calcolare E, perché i risultati ottenuti nel tratto lineare non sono accurati e causa dei fenomeni di creep del provino. Si misura o la frequenza delle vibrazioni di una trave o di un filo o si misura la velocità del suono nota la densità.

CAMPO ELASTICO ⇒ molla, σ, allungamento o accorciamento, <sup>NO conserv. del volume (macroscopico)</sup>  
 CAMPO PLASTICO ⇒ slittamento piani, τ, conservazione del volume (cost.)  
 La conservazione del volume dipende dall'omogeneità del materiale ⇒ mol. non omogenee ⇒ si gonfia



# PASSAGGIO DALLE PROPRIETÀ MICROSCOPICHE A MACROSCOPICHE

## I METODO

$\delta = \text{extantion (allungamento)} = \Delta L = L_f - L_i \text{ [m]}$

$k = \text{costante elastica della molla [N/m]}$

$F = k \delta$

$\therefore L_0^2 \Rightarrow \frac{F}{L_0^2} = \frac{k}{L_0} \frac{\delta}{L_0} = \frac{k}{L_0} \frac{L - L_0}{L_0} \Rightarrow \sigma = E \epsilon$  (legge di Hooke)

dove  $\sigma = F/A = F/L_0^2$   
 $E = k/L_0 \rightarrow \text{N/m} \cdot \text{m} = \text{N/m}^2$   
 $E = \frac{L - L_0}{L_0}$

## II METODO

$S = \frac{F}{\delta} \text{ [N/m]}$  STIFFNESS rigidità della molla

$\delta = \text{extantion [m]}$

$F = kx, k = \frac{F}{x}, S = \frac{F}{\delta}$

$E = \frac{(a_0 + \delta) - a_0}{a_0} = \frac{\delta}{a_0} \Rightarrow \delta = E a_0 \Rightarrow$

$\Rightarrow S = \frac{F}{E a_0}$

moltiplico membro a membro per  $\frac{1}{a_0}$ :

$\frac{S}{a_0} = \frac{F}{E a_0} \cdot \frac{1}{a_0} \Rightarrow \sigma$

$\frac{S}{a_0} = \frac{\sigma}{E} \Rightarrow \sigma = \frac{S}{a_0} E \Rightarrow \sigma = E \epsilon$  (legge di Hooke)

$E = \frac{S}{a_0}$  modulo di Young  $\left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$

L'atomo più grande  $\Rightarrow a_0 = 4 \times 10^{-10} \text{ m}$ . Il legame chimico più debole  $\Rightarrow S = 0,5 \text{ N/m}$

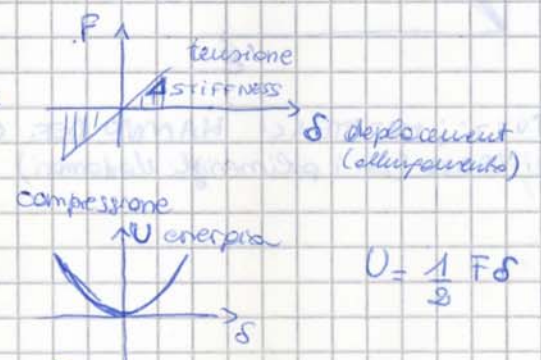
$\hookrightarrow E = \frac{0,5}{4 \times 10^{-10}} \approx 1 \text{ GPa}$  questo è il limite più basso per i solidi reali e sono quelli strutturali

Il max valore di E si ha per il legame C-C del diamante 1000GPa (C-C  $\Rightarrow E = (200 - 1000 \text{ GPa})$ )

Il modulo di elasticità  $E$  è parametro che classifica i metalli.

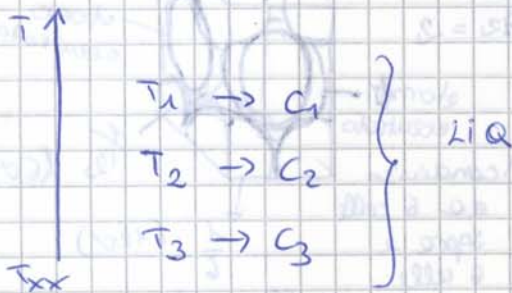
TIPO DI LEGAME		$S$ [N/m]	$E$ [GPa]	LEGAME	$E$ [GPa]
Covalente	legame C-C	50-80	200-1000	ionico	
Metallica	tutti i metalli	15-75	60-300	$\text{Al}_2\text{O}_3$	380
Fonica	NaCl	8-24	32-96	$\text{H}_2\text{O}$	225
Legame idrogeno	PE	3-6	2-12		
Van der Waals	waxen	0,5-1	1-4		

E piccolo se  $a_0$  grande  
 S piccolo  $\Rightarrow$  metallo



MODELLO DELLA MOLLA L'INERZIA ELASTICA per descrivere l'interazione tra gli atomi.

LA CRISTALLIZZAZIONE: STATO CRISTALLINO e STATO AMORFO



Passando dal liq. al solido  
diminuisce il volume libero nel liq.  
per 2 motivi:

- Coefficiente di contrazione (liq → sol)
- diminuisce il n° di configurazioni (Le avvitte aumenta) <sup>contributo conf.</sup>

Si arriva ad una temperatura in cui si formano i primi nuclei. Se

la configurazione in cui si formano i primi nuclei non si verifica si forma un ambrdo, perché non possono raggiungere le configurazioni di minimo. Impossibile un liquido atomico (tante sferette) variano di configurazione: un tetraedro all'interno di un altro tetraedro si muovono molto lentamente. Esistono infatti fluidi + viscosi e fluidi - viscosi, dipende da come è fatto il fluido: se è fatto costituito da tante catene polimeriche, da sferette, da tetraedri. Se raffredda velocemente le config. non evolvono (ne restano indietro) arroccati in un punto. <sup>no un x x</sup>

TIPOLOGIA DEGLI ERRORI:

Non esistono misure esatte senza errore c'è sempre un ± un margine d'errore "ogni misura è affetta da errore".

È necessario segnalare l'errore nella misura:

- 1) errori casuali o indeterminati => legati alla precisione
- 2) sistematici o determinati => legati allo strumento quindi all'accuratezza
- 3) grossolani => dati anomali, eliminabili statisticamente

Dipende molto dallo strumento: il calibro (leggo il decimetro)

LA STRUTTURA CRISTALLINA: RETICOLI DI BRAVAIS, PUNTI RETICOLARI, CELLULE UNITARIE (Shakerford)

I sette sistemi cristallografici sono:

- 1) Cubico
- 2) Tetragonale
- 3) Ortorombico
- 4) Romboedrico
- 5) Esagonale
- 6) Monoclinico
- 7) Triclinico

reticolo cubico => è una struttura ordinata di punti  
struttura cubica => se al posto del punto si mette un atomo o una molecola (tetragonale dell'acqua) allora si parla di struttura.

Ai sette sistemi cristallografici corrispondono i 14 reticoli di Bravais

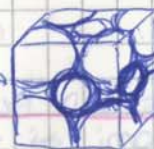
STRUTTURA CCC

RETICOLO DI BRAVAIS: cubico a corpo centrato  
ATOMI / UNITA DI CELLA =  $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$  ATOMI x CELLA  
METALLI TIPICI:  $\alpha$ -Fe, Cr, Co, Ni e W



STRUTTURA FCC

RETICOLO DI BRAVAIS: cubico a facce centrate  
ATOMI / UNITA DI CELLA:  $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$  ATOMI x CELLA  
METALLI TIPICI:  $\gamma$ -Fe, Al, Ni, Cu, Ag, Pt e Au



"Nella deformazione plastica aiutano i piani ed alto impacchettamento lungo le direzioni ed alto impacchettamento."

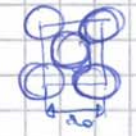
INDICI DI MILLER



STRUTTURA	DIREZIONI	PIANI
SC	$\langle 100 \rangle$	NESSUNO
BCC	$\langle 111 \rangle$	NESSUNO
FCC	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$
HCP	$\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$	$(0001), (0002)$

- Indici di Miller per le direzioni:
- una direzione e la sua negativa non sono identiche  $[100] \neq [\bar{1}00]$
  - una direzione e il suo multiplo sono identiche  $[100] = [200]$
  - certi gruppi di direzioni sono equivalenti  $\langle \text{fam di dir. equiv.} \rangle$

RAGGIO ATOMICO: attraverso i raggi  $\times$  si misura e interferente tra due piani, c'è una relazione tra il PARAMETRO RETICOLARE  $a_0$  e il RAGGIO AT.

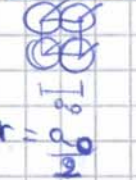


$4r$

$a_0 = 4r \sin 45^\circ \Rightarrow a_0 = 4r \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \sqrt{2} a_0 = 4r$

SC  $\langle 100 \rangle$

FCC  $\langle 110 \rangle$



BCC  $\langle 111 \rangle$



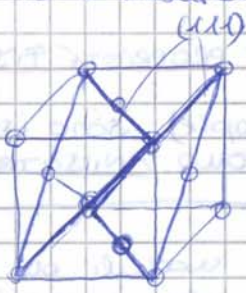
$\sqrt{3} a_0 = 4r \Rightarrow 4r = \sqrt{a_0^2 + a_0^2 + a_0^2} = \sqrt{3} a_0$

(Pitagora  $\Delta$ )

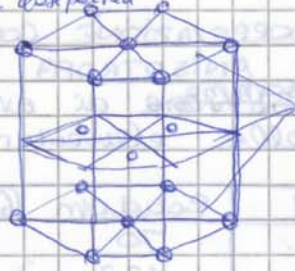
$(a_0 \times 4r \sin 60^\circ) \text{ no}$

$\sqrt{3} a_0$  "coloreto prima"

" $a_0$  è misurato ai raggi  $\times$  e il reppio di conseguenza viene calcolato"



(111) piani close packed



(0001) piani close packed

Calcolo DELLA DENSITA': per precisione e il calcolo della densità tecnica"

$\rho = \frac{\text{atomi} \times \text{cella} \times \text{massa atomica}}{\text{volume cella unita} \times N_A}$

$N_A$  (numero di Avogadro) perché il peso dell'atomo e il peso dell'atomo  $\times$  il  $N^\circ$  di Avogadro.

Densità  $\rho = \frac{\text{atomi/cella} \cdot \text{masse at.}}{(\text{volume cella unita}) \cdot N_A} = \frac{\text{masse (cella elem)}}{\text{volume (cella elem)}}$

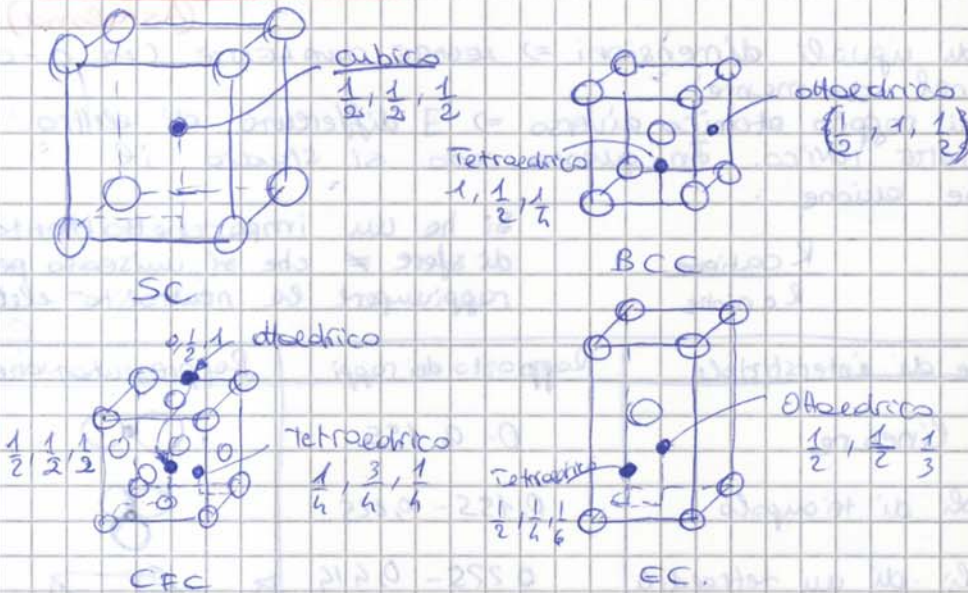
cio' che conta di più è la massa atomica e l'impacchettamento (conta per il 10%).

$[\rho] = \frac{(\text{atomi}) \cdot (\text{g/mol di at.})}{(\text{cm}^3) (\text{atomi})}$

FATTORE DI IMPACCHETTAMENTO:  $\frac{(n^\circ \text{ at./cella}) \cdot \text{vol di ogni at.}}{\text{vol. cella unitaria}}$

Nella densità conta tantissimo la massa atomica, invece l'impacchettamento conta solo per il 10%. Es.  $N_A$  ha una densità come i metalli perché avere densità bassa o alta come anche le tip. ~~...~~

SITI INTERSTIZIALI:



CARATTERISTICHE COMUNI AI CRISTALLI METALLICI:

STRUTTURA	$a_0(r)$	Atomi x celle	N.C.	F.P.	Metalli tipici
SC	$a_0 = 2r$	(1)	(6)	(0,52)	Nessuno
BCC	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	(2)	(8)	(0,68)	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
FCC	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	(4)	(12)	(0,74)	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
HCP	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1,633a_0$	(2)	(12)	(0,74)	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

$\frac{c_0}{a_0}$  in HCP teoricamente vale 1,633. Nei metalli può variare a causa di legame misto metallico-covalente. All'aumentare della % di legame covalente il rapporto 1,633 diminuisce.  
 Es. Ti  $\Rightarrow$  molto reattivo con l' $O_2$  difficile la purezza del 99,999% non ha  $\frac{c_0}{a_0} = 1,633$ .  $\uparrow \frac{c_0}{a_0} \downarrow$  Cont. altrimenti  $\uparrow$  Zr, Nb.

MATERIALI CERAMICI: CALCOLO DELLA DENSITA' TEORICA e POROSITA'

I materiali ceramici vengono realizzati attraverso sinterizzazione dove un ruolo importante è giocato dalla pressione e dal calore



fenomeno di coalescenza

$$\frac{\text{densità sperimentale}}{\text{densità teorica}} \Rightarrow \text{indice di densità}$$

Ma l'importanza del calcolo della densità teorica è indispensabile per prevedere la porosità e l'impermeabilità del manufatto.

Densità teorica  $\Rightarrow$  densità calcolata per ~~una~~ struttura con s.s. e ioni multiple. (non si considera la porosità).

Nei ceramici la densità teorica è solo un caso ideale. 10

4) STRUTTURA: FLUORITE ((CaF<sub>2</sub>) TYPE

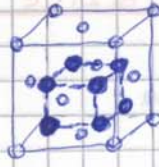
BRAVAIS LATTICE : CFC

IONS / unit cell : 4 Ca<sup>2+</sup> + 8 F<sup>-</sup>

Typical ceramics : "UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, e <sup>232</sup>ThO<sub>2</sub>"  
(uranio) (torio) (radioattivo)

$$\frac{r_{Ca^{2+}}}{r_{F^-}} = \frac{0,99}{1,36} = 0,728 \text{ ottaedro}$$

N.C. = 6



Ca<sup>2+</sup> F<sup>-</sup>

INVECE MA, per me dei legami c'è un interstizio al centro della cella nel quale possono essere emesse mescolate

UO<sub>2</sub> = è il combustibile per eccellenza

ThO<sub>2</sub> = è refrattorio ma radioattivo

TeO<sub>2</sub> =

1 Ca<sup>2+</sup> ha intorno 8 F<sup>-</sup>

1 F<sup>-</sup> coordina 1 Ca<sup>2+</sup>



5) STRUTTURA: ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) TYPE (CORINDONE)

BRAVAIS LATTICE : esagonale (approssimativa) (No esagonale compatto), una ottaedro (Al si ha una di distorsione e si passa a un reticolo tetraedrale)

IONS / unit cell : 1/2 Al<sup>3+</sup> + 1/8 O<sup>2-</sup>

Typical ceramics : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3 ioni O<sup>2-</sup> sul piano x 6 strati di altezza = 18 O<sup>2-</sup>  
x 6 di altezza = 18 di O<sup>2-</sup> nella cella

$$\frac{r_{Al^{3+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,50}{1,40} = 0,36 \text{ (tetraedro)}$$

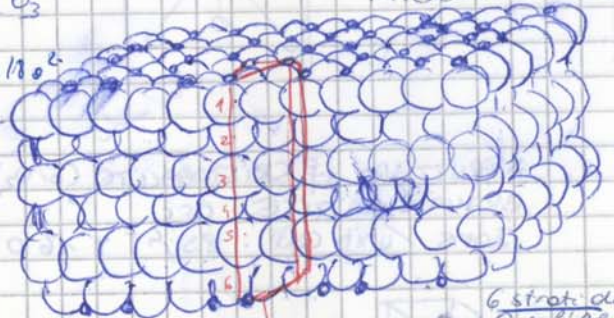
r<sub>Al<sup>3+</sup></sub> = 0,50 Å

r<sub>O<sup>2-</sup></sub> = 1,40 Å

Isolante per farlo condurre darrei fondere

E (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 380 GPa

Studiamo ora delle strutture più complesse



unità di cella

6 strati di O<sup>2-</sup> e Al<sup>3+</sup> entro per 2/3

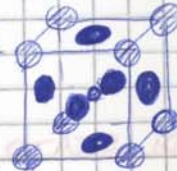
atomi di 2 dim → interstizi composti interstizi. Per il reticolo cubico ce sono due interstizi al centro della cella e al centro della faccia.

6) STRUTTURA: PEROVSKITE ((CaTiO<sub>3</sub>) TYPE

BRAVAIS LATTICE : cubico semplice

IONS / unit cell : 1 Ca<sup>2+</sup> + 1 Ti<sup>4+</sup> + 3 O<sup>2-</sup>

Typical ceramics : CaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>



Esistono dei metalli con carattere anfotero (ossido amfotero) dipende con chi sono legati (CaO, TiO<sub>2</sub> (ossido basico) CeO<sub>2</sub> → cationi; Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ossido acido → anioni)

- Ti<sup>4+</sup> al centro
- Ca<sup>2+</sup> agli angoli
- O<sup>2-</sup> al centro delle facce

7) STRUTTURA: ((spinel) Type (SPINELLI)

BRAVAIS LATTICE : CFC

32 O<sup>2-</sup> Oxygen

16 Al<sup>3+</sup>

8 Mg<sup>2+</sup>

ossidi di ferro: FeO pieno di difetti (vedi appunti vecchi) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ematite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetite → FeO<sub>1-x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> spinello

Ma se da due ossidi uno a carattere acido uno a carattere basico

(spinel) (spinel) La formula chimica non è esatta non è una miscela, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> è un composto chimico che deriva dalle reazioni chimiche di due ossidi + intromissione

no chimica di due ossidi + intromissione alle perovskite

ha una struttura complessa

8) STRUTTURA: CAOLINITE (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O)

questa struttura spiegherà le proprietà di coordinazione dell'ossido tetraedrale

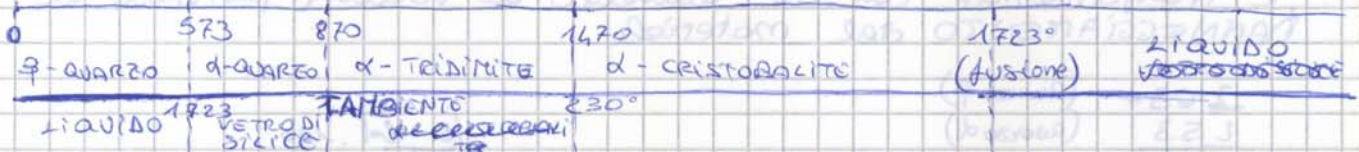


Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>  
@ 120°C eliminare H<sub>2</sub>O imposto contrazione volumetrica, rev.

3 tetraedri quando la caolinite è impastata con acqua soffrono uno su 2' altro

La caolinite è costituita di alluminio (roccia erose le selci sedimentarie → roccie sedimentarie)

Sensori: materiali che rispondano con un'onda elettrica se sottoposti a sollecitazioni meccaniche con comportamento tipico dei piezoelettrici che sono materiali ceramici. Il campo piez. prevede applicazioni meccaniche → ottiene diff. di potenziale ma non è il più



A 870°C  $\alpha$ -quartz  $\rightarrow$   $\alpha$ -tridimite è molto difficile che avvenga in realtà "870°C è una temperatura extrapolata" bisogna andare a 1200°C per un problema di cinetica. Analogo il discorso per la transf. @ 1470°C la trasformazione avviene a  $T \sim 1600$ . La lentezza delle trasformazioni è da ricondursi alla viscosità.

L'unica temperatura fissa è quella di fusione quando esiste.

A 1723°C il materiale fonde e una temperatura diversa dalle altre due descritte prima. Solo che la fusione della  $\alpha$ -cristobalite quasi non avviene perché il liquido ha una viscosità alta e difficile nel forno a l'omogeneità della temperatura a causa della bassa capacità termica dei materiali. A 1723°C il vetro è essi fluido da poter essere lavorato in realtà bisognerebbe andare a 1750°C. Quindi la  $T_f$  del vetro non è un passaggio da solido a liquido con una grande variazione di viscosità: il liquido vetroso ha una viscosità ancora significativa. Il motivo per cui pur avendo superato la  $T_f$  si ha il mantenimento della forma solida, oltre alla viscosità che arriva anche dalla TENSIONE SUPERFICIALE.

Immaginiamo di raffreddare il fluido molto viscoso in condizioni di equilibrio (raffr. lento) a 1723°C e di raffreddarsi a 1°C l'ora non riuscirei ad ottenere la struttura dell' $\alpha$ -cristobalite.

I motivi sono due: velocità di raffr. (cinetica) numero di configurazioni.

Al diminuire della temperatura diminuisce la tensione di vapore e il liquido vetroso diventa VETRO DI SILICE che è una fase instabile (trotteggiata): non riesce a tornare indietro. A seconda delle temperature che supero il riscaldamento, il raffreddamento ottengo le fasi metastabili seguendo le linee trotteggiate fino a  $T_{ambiente}$ . Quindi il raffreddamento non segue più il diagramma di stato stabile ma quello metastabile trotteggiato.

Se riscaldato un vetro di silice, poiché questo è una fase instabile cerca di portarsi allo stato stabile segue cioè la linea non trotteggiata quindi cerca di diventare  $\beta$ -quartz  $\rightarrow$  cristallizza.

**TENSIONE DI VAPORE:** è la pressione alla quale non solo il liquido è in equilibrio stabile con il suo vapore ma anche il solido è in equilibrio stabile con il suo vapore. La superficie di un solido ha dei legami insaturi perché è più esposto verso l'interno non succede che si stacchi e passi allo stato vapore, ma esiste una tensione di vapore ( $P_{sv}$ ) in cui le due fasi sono in equil.

**FORME CRISTALLINE ED AMORFE DELLA SILICE**

Modificazione	Forma cristallina	Densità $kg/dm^3$	Volume spec. $dm^3/kg$	Stabilità
Quartzo $\beta$	Trigonale	2,65	0,377	$T < 573$ stabile
Quartzo $\alpha$	Esagonale	2,65	0,377	$T > 573 - 870$ stabile
Tridimite $\alpha$	Rhomboic, pseudocubica	2,26	0,442	$T > 870$ metastabile $T < 117$
Tridimite $\beta$	Esagonale	2,24	0,446	
Tridimite $\alpha$	Esagonale	2,23	0,448	
Cristobalite $\beta$	Tetragonale, pseudocubica	2,32	0,431	
Cristobalite $\alpha$	Cubica	2,23	0,448	
Vetro di silice	Amorfo	2,20	0,454	

$\sigma_{max}$ : tensione massima e trazione, indicata come il <sup>valore</sup> ~~materiale~~ strutturale ricavato dalla teoria di Griffith, ( $\sigma$  interno dei materiali esistono dei difetti). [11Pa], Non si può usare la teoria.

$\kappa$  = coefficiente di conducibilità termica ( $W/m^2K^{-1}$ )

$\nu$  = modulo di Poisson

$\alpha$  = coefficiente di espansione termica lineare ( $K^{-1}$ )

$E$  = modulo elastico (Pa)

Un materiale ideale per resistere agli shock termici:

Procedendo all'analisi del parametro TSR:

- $\alpha$  basso minimizza le variazioni delle dimensioni. Più  $\alpha$  è basso  $\rightarrow$  serve il TSR.
- $\kappa$  elevato  $\Rightarrow$  efficiente trasferimento di calore  $\Rightarrow$  riduce le variazioni di T. Quanto  $\rightarrow \kappa$  tanto  $\rightarrow$  TSR.
- $E$  basso permette una <sup>minore</sup> ~~maggiore~~ ripidità del materiale. Quanto  $\rightarrow$  basso è  $E$  tanto  $\rightarrow$  alto è TSR. Non si ha una variazione di deformazione del materiale istantanea. Dalla legge di Hooke data  $E$ ,  $\Delta l$  per  $\Delta l$ .
- $\sigma_{max}$  elevato  $\Rightarrow$   $\rightarrow$  deformazioni prima di giungere a rottura. Tanto  $\rightarrow \sigma_{max}$  maggiore è TSR.

I SENSORI POTENZIMETRICI PER MONITORARE LA CONCENTRAZIONE DELL'OSSIGENO

Es. sonde lambda nei motori a scoppio (catalitici). Si basano in sintesi su una cella elettrolitica con elettrolita solido conduttore di ioni ossigeno. Di solito come conduttore ionico si usa  $ZrO_2$  (diossido di zirconio). Le superficie esterne del diossido di zirconio è a diretto contatto con il gas di scarico, mentre la superficie interne è a contatto con l'atmosfera, entrambe le superficie sono rivestite di un sottile strato di platino (che ionizza).

L'ossigeno in forma ionica attraversa lo strato ceramico e carica la <sup>elettrode</sup> ~~catodo~~ <sup>anodo</sup> ~~catodo~~ di platino che quindi si comporta come un elettrodo, il segnale elettrico che viene generato è raccolto dal cavo di connessione in uscita dal sensore.

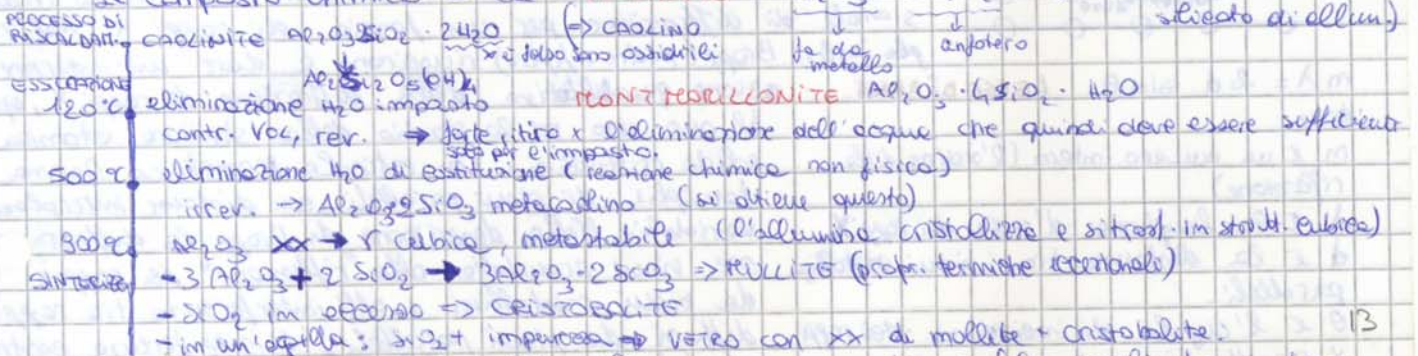
L'elemento in ossido di zirconio diventa permeabile agli ioni di ossigeno alla T di circa 300°C. Quando la conc. dell'ossigeno è diversa sulle due superficie del sensore, viene generata una tensione grazie alla conduzione ionica del diossido di zirconio.

Il tipico comburente dell'intensità del segnale avviene quando il rapporto [aria] è di 14,7 e 1 (14,7 parti di aria verso 1 parte di benzina).

(Argomenti: perovskiti / 2 es di sensori / spinelli / silicati / calcite)

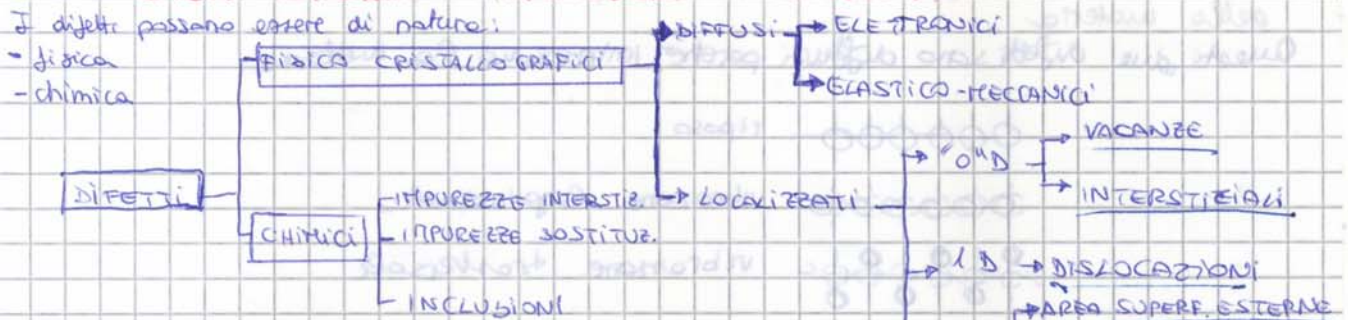
ARGILLA: è un minerale ossia una roccia sedimentaria.

Il composto chimico è la CAOLINITE  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  (iorosilicati o silicato di alluminio)



A seconda dello processo dall'argilla si hanno certi  $\times$  (le caolinite è una delle più pure ed è chiara tende al bianco).

**DEFETTI RETICOLARI E IMPERFEZIONI STRUTTURALI:**



**LE IMPUREZZE:** la purezza al 100% non esiste la purezza massima è 99,999 detta 5N (o 5 nove) non è possibile andare oltre.

I metodi tradizionali della chimica analitica da laboratorio hanno dei limiti del 2% (margini d'errore) I valori di purezza è sempre una media di una serie di risultati molto vicini tra loro per minimizzare i margini d'errore. Per ~~certificati~~ ricorre ai valori standard. per esempio

- A) 1,02     si eliminano il valore più basso e più alto.  
 B) 1,00  
 C) 0,98  
 D) 1,05  
 E) 1,01

Per la taratura vengono usati i campioni della British standard l'impurezza è <sup>cuo difetto,</sup> ~~una proprietà~~ intrinseca della materia.

ARCO => è il ferro con purezza 99,9 è il più puro. Il ferro in realtà non esiste è tutto acciaio con basso tenore di C in fotti per ridurre FeO e Fe e il C (riducente).

Per sapere la purezza devo misurare le impurezze.

**DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE DI ELASTICITÀ:**

Per determinare il modulo di Young si effettuano 4,5 cicli di carica e scarica in campo elastico della macchina per la prova e trazione, per un adattamento dello strumento con il provino e si linearizza la curva.

Esiste una legge per cui la velocità di propagazione del suono del materiale è legata al modulo di Young.  $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$  una vale per i materiali omogenei isotropi.

Per i materiali ceramici controlla l'omogeneità e l'isotropia montellando lungo gli assi e misurando i valori di E.

Sfruttando la formula  $v(E)$  calcolando il E perete i risultati dei si distinguono dal tratto lineare  $\sigma/E$  non sono accurati a causa dei fenomeni di creep da provini. Si misura o la frequenza delle vibrazioni di una trave o di un filo o si misura la velocità del suono nota la densità.

**INCLUSIONI:** atomi esterni si posizionano nella reticolo.

**DEFETTI DIFFUSI:** Elettronici: non sempre gli elettroni si posizionano nei livelli energetici <sup>tra due livelli di transizione</sup>, possono posizionarsi per breve tempo nei livelli metastabili. Elastico-meccanici: esiste una distribuzione di vibrazione delle celle, ma non tutti vibrano con la stessa frequenza. Questi difetti si trovano sulla distrib



In condizioni isoterme

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

⚡ caso ideale

In condizioni ideali in cui il mescolamento è solo statistico senza formazione di un legame chimico (soluzione reale)  $\Rightarrow$  soluzione solida ideale per cui  $\Delta H = 0$ .

$$\Delta H_{mix} = 0 \text{ caso ideale}$$

$$\Delta S_{mix} = S_{mix} = S_{\text{mescolamento}} \gg 0$$

$T \Delta S_{mix} > 0$  sempre infatti si usa la scala assoluta della T (kelvin)  
 $\Rightarrow \Delta G_{mix} = -T \Delta S_{mix} \Rightarrow$  la formazione di miscela è favorita dall'aumentare dell'ENTROPIA perché porta ad un



abbassamento dell'ENERGIA LIBERA DI GIBBS (F.G.) e tutte le trasformazioni avvengono in corrispondenza di un minimo dell'energia libera.

L'ENTROPIA è una grandezza termodinamica statistica legata al caso in cui si descrive ~~probabilità~~ <sup>sistemi</sup> probabilistiche. Ha due contributi: uno termico e uno configurazionale.

Grandezza termodinamica statistica

$S = k \ln \omega$  (ha 2 contrib)

$S_{th} \Rightarrow$

$S_{conf} \Rightarrow$

è il numero di modi in cui l'energia termica del solido può essere divisa tra <sup>o</sup> ~~particelle~~ <sup>gradi di libertà</sup> ~~particelle~~.

il numero di modi <sup>o</sup> ~~particelle~~ <sup>o</sup> ~~particelle~~ <sup>o</sup> ~~particelle~~ <sup>o</sup> ~~particelle~~ con cui posso disporre gli elementi, oggetti. (il disordine non esiste in un modo semplice di descrivere l'entropia)

"Caso e disordine non sono la stessa cosa il caso ha in se tutte le conf. possibili."  
 Se chiamiamo  $\omega$  il numero di configurazioni ordinate possibili con cui posso disporre gli oggetti del sistema, l'entropia configurazionale (termodinamica statistica) allora ottengo l'entropia del sistema (non il  $\Delta S$ )

$$S = k \ln \omega \quad \text{equazione di Boltzmann} \quad \omega = \text{misura della complessità del sistema}$$

$$\omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad \text{con l'approssimazione di Stirling}$$

Nel caso dell'entropia th.,  $\omega$  è come detto sopra e per l'entropia conf.  $\omega$  è come detto sopra  
 100 sfere bianche  $\Rightarrow$  1 solo modo di disporre  $\Rightarrow \omega = 1$

Dopo la miscelazione nasce un  $\Delta S_{mix}$  che dipende  $\Delta G_{mix}$  ed è favorita la formazione dello S.S. disordinato ideale (no legame chimico).

ENTALPIA:  $E_{formazione}$   $\times$  generare un difetto = calore

ENTROPIA:  $n^\circ$  di conf. possibili con cui posso disporre un sistema

essere distrutto dalla chimica.

Quando mescolo so ferrete di A che fonde a una  $T_{fA}$  e so ferrete di B che fonde a  $T_{fB}$  la temperatura alla quale lo miscelo fonderà dipende dalla miscela che ho formato. È importante formare una MISCELA INTIERA (macinare molto).

EQUAZIONE DI ARRHENIUS: serve a calcolare la concentrazione dei difetti al variare della T.

$$\frac{n_e}{N} = C_e = A \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad N: \text{numero totale dei punti reticolari}$$

Nei materiali metallici saldando ho l'addolcimento ossia di cui diminuiscono le dislocazioni perché si annichiliscono essendo la concentrazione delle dislocazioni di equilibrio e un valore basso dal momento che è un difetto che disordina poco e costa molto ~~energetico~~ dal punto di vista ~~energetico~~ entalpico.

L'equilibrio ha concentrazione di equilibrio e quindi funzione delle T con  $E_d = 1 \text{ eV/atom}$  ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ J/atom}$ ) e  $A = \text{cost}$

Questa relazione descrive molto bene il caso delle vacanze difetto di tipo (Anderson)

Shottky  $\Rightarrow$  un atomo dall'interno va in superficie. costo di vacanze

Frenkel  $\Rightarrow$  un atomo da un posto si sposta e si interpone tra altri atomi generando una vacanza e un interstizio.

Nel caso ionico il difetto Sch. e Frenkel hanno un ~~signif. costo~~ più raffinato

Quello più probabile è il difetto Sch. ~~CONCENTRAZIONE~~ UNITA DI MISURA DELLA DISLOCAZIONI misura di una linea

Il difetto di dislocazione è misurabile con la linea di dislocazione in posti atomici al contrario delle vacanze che è il n° di siti vuoti, per le dislocazioni il difetto è una linea misurabile in m (nm o Å). Con le vacanze parliamo di concentrazione

Dislocazioni  $\Rightarrow$  metri di linee di dislocazione in un metro cubo  
 $\Rightarrow$  metri di linee di did.  $\Rightarrow$   $\rho$  è l'incrudimento del metallo  
 $\Rightarrow \frac{m}{m^3} = m^{-2}$   $C_{e \text{ disl.}} = [m^{-2}]$  (Anderson)

Temperature K	$C_e$
0	$10^{-20}$
200	$6.5 \times 10^{-26}$
400	$2.5 \times 10^{-13}$
600	$4.2 \times 10^{-9}$
800	$5.0 \times 10^{-7}$
1000	$9.2 \times 10^{-6}$
1200	$6.1 \times 10^{-5}$

per un monocristallo  $\approx 10^6 \div 10^3 \text{ cm}^{-2}$   
 per un policristallo  $\approx 10^7 \div 10^9 \text{ cm}^{-2}$   
 per un deformato plasticamente  $\approx 10^{11} \div 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

$\uparrow T \Rightarrow \downarrow$  dislocazioni (annichilano)  $\Rightarrow$  ADOLCIMENTO

Richiami di chimica sulle legge di Arrhenius:  $C_e = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) =$

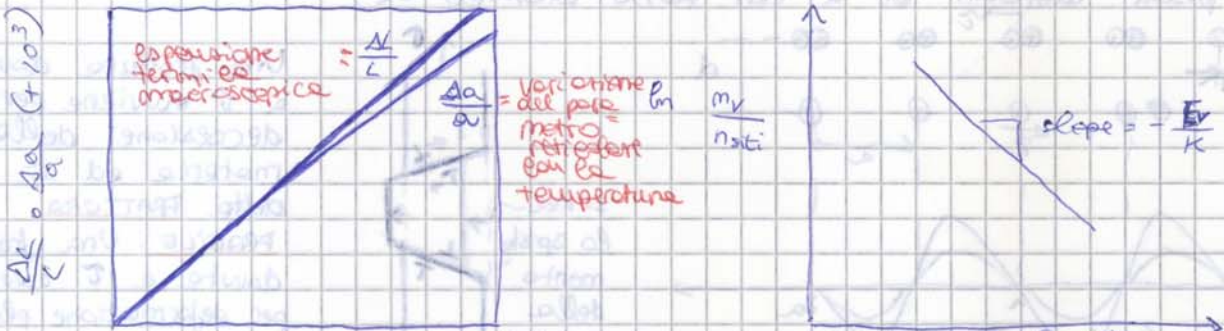
$E_0 \rightarrow$  riferita all'atomo  $\Rightarrow$  eV/atom

$$Q \rightarrow E_0 \Rightarrow \frac{Q}{N_{\text{Av}}} / \frac{R}{N_{\text{Av}}} = \frac{q}{k}$$

$$= A \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right)$$

La curva  $\Delta L$  è più difficile da fare ed è riferita alla dilatazione termica  $\Delta L$  della cella retrocedere. Un diffrattometro attraverso i raggi x misura  $\Delta a$ .

Inizialmente le due curve si sovrappongono e più alte T prossime alla T di fusione si ha uno scostamento perché crescono le velocità di crescita delle T. Quindi da questa divergenza si può calcolare le concentrazioni delle vacanze.

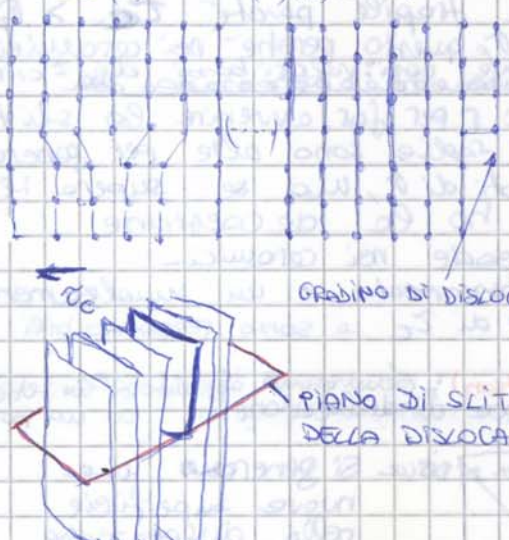


della relazione di Maxwell-Boltzmann  $P \propto e^{-E_v/kT}$  si crea rapporto  $\frac{m_v}{n_{visti}} = C e^{-E_v/kT}$

Da questa relazione si può spiegare la differenza tra espansione termica macroscopica  $\Delta L/L$  e variaz del par. ret.  $\Delta a/a$

$$\ln \frac{m_v}{n_{visti}} = \ln C - \frac{E_v}{k} \cdot \frac{1}{T} \text{ (retta)}$$

L'espansione termica  $\Delta L$  dell'alluminio è più grande dell'espansione termica del parametro  $\Delta a$  retrocedere  $\Delta a$  alle alte temperature perché si creano le vacanze per l'agitazione termica  $\uparrow T$ . Da un certo valore T eguale alla T di fusione  $\Delta L/L$  cresce più.



Il più iniziale a deformarsi prima in campo elastico fino alla formazione di un gradino di dislocazione che si ha per un valore minimo di  $\tau$  per cui si ottiene questo minimo di deformazione plastica. La deformazione plastica si genera più da quando si rompono i legami lungo i piani.

Il difetto lineare è l'orlo del semipiano aggiunto. Per def. la disloc. è il difetto lineare tra la regione che ha subito subito e quella che non lo ha subito.

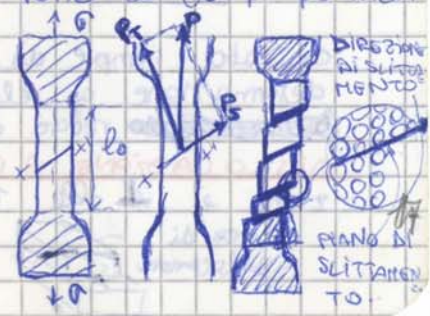


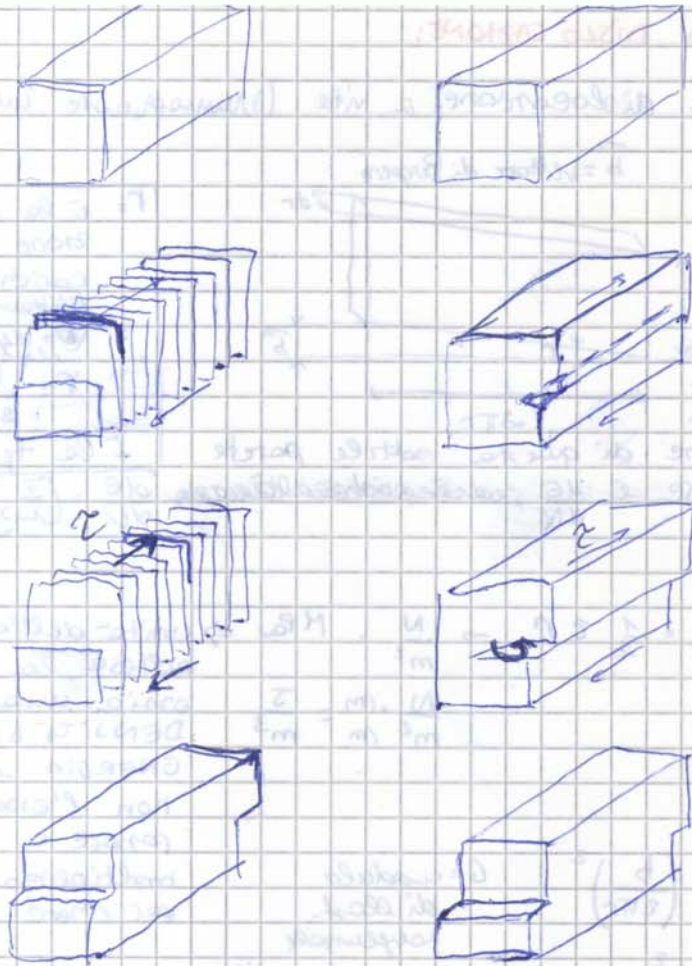
Gli atomi vengono dislocati fino a quando la dislocazione si muove di un vettore di Burgers nella direzione di slittamento. In pratica si rompono le molle di legame e finisce il campo elastico e si passa al campo plastico.

N.B.: i difetti puntiformi sono di equilibrio quelli di (monodimens. di linea) non sono di equilibrio

ALLUNGAMENTO PERMANENTE DI UNA PROVETTA:

Tirando una provetta con  $\sigma$  che supera il campo elastico e passa in campo elastico, si ha l'allungamento della provetta. I piani reticolari slittano facendo allungare la provetta oltre il campo elastico. L'allungamento è causato dal  $\tau$  (sforzo di taglio lungo i piani inclinati di  $45^\circ$ ). Tutti i piani che non sono a  $90^\circ$  risentano di  $\tau$  la  $\tau_{max}$  si genera sui piani a  $45^\circ$ .





dislocazione a cune (lineare)

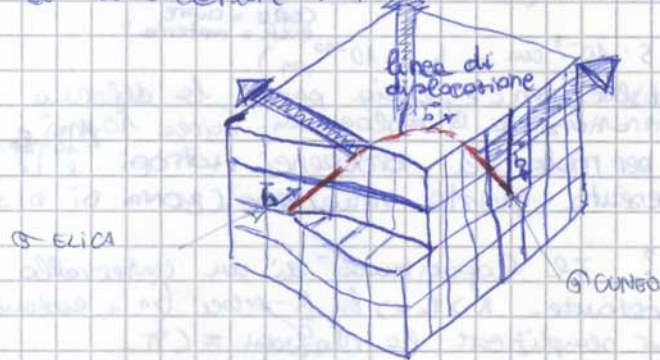
dislocazione a vite o elica

**VEETTORE DI BURGERS**

è il vettore traslatorio che indica di quanto e in quale direzione il reticolo che si trova sopra il piano di scorrimento si è spostato rispetto al reticolo che si trova sotto il piano di scorrimento. Il vettore di B è costante in ogni punto e rappresenta lo spostamento degli atomi durante la def. plastica.

→ Alla fine della deformazione non distingui più la dislocazione a vite da quella a cune.

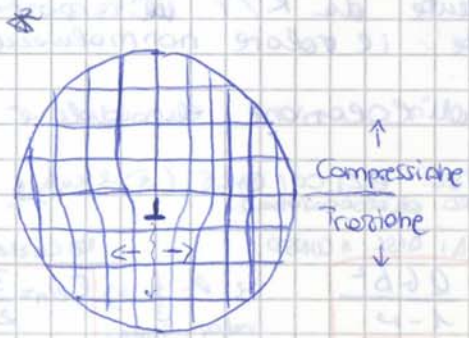
**DISLOCAZIONE MISTA:** è data da una linea di dislocazione mista il cui vettore di Burgers è // alla linea di dislocazione e perpendicolare alla linea di dislocazione si parla di dislocazione mista.



deformando in questa maniera si fa avanzare la linea di dislocazione in maniera mista fino a quando non fuoriesca.

Per annullare le dislocazioni però scaldare => processo di ADDEBILIMENTO

**N.B.:** i piani scivola no erano dire che scorrono! Lo scorrimento fa riferimento ai fluidi viscosi e non ai solidi cristallini.



In prossimità di una dislocazione a cune si generano forze di compressione e trazione e se superano la resistenza di legame si ha la frattura del materiale. E c'è una deformazione elastica non plastica perché la dislocazione non è fissata.

Tensione lineare di una dislocazione curva agente tangenzialmente alla linea stessa:

$$T = \frac{\partial E}{\partial l} \approx Gb^2$$

TENSIONE LINEARE ASSOCIATA ALL'ENERGIA

$$[T] = N$$

$$T = Gb^2$$

$$E_s = 2Gb^2$$

$$G_{eff} = \frac{2Gb^2}{1-\nu}$$

L'EM e la TENS. DI DISC. Sperimentale:

- un'unità di disloc. fornisce una minore tensione rispetto a quella necessaria rispetto alla disloc. di un intero piano
- il numero delle disloc. di un intero piano sono pari a  $\frac{1}{b}$
- Tra i punti di rottura e ricristallizzazione  $\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{L}}$
- l'approvazione  $\ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \approx 4\pi E$

" $\approx$ " di partenza sempre

Questa tensione agisce tangenzialmente alla linea di dislocazione. Un modo semplice per spiegare la tensione superficiale è il seguente:

**ENERGIA SUPERFICIALE:** l'energia dei legami liberi sulla superficie sono legami non saturati ( $\frac{J}{m^2}$ ). La superficie è un'interfaccia tra fasi diverse l/v, s/l, s/s ( $\frac{J}{m^2}$ ). Esempio dell'archetto con un cursore immerso in acqua e sapone si forma un film sottile e sposto l'archetto di dx. Misuro la forza e calcolo l'energia di superficie  $F \cdot dx$ . Poi lascio andare e ho una forza di richiamo da parte delle molle di sapone precedentemente estese.



$$L = F \cdot dx$$

ENERGIA SUPERFICIALE

$$\frac{J}{m^2}$$

Esiste una tensione di dislocazione?

- // Esiste come esiste un'energia superficiale esiste un'energia elastica di dislocazione e così come  $\rightarrow$
- $\rightarrow$  all'energia superficiale è associata una tensione superficiale, allo stesso modo esiste una tensione  $\frac{energia}{lunghezza}$  di dislocazione associata all'energia elastica di dislocazione.

Esiste una tensione di dislocazione? Es.

Nelle bolle di sapone vediamo che può ampliarsi o restringersi o se cede che viene o no le forze di van der Waals. Ci sono delle tensioni che agiscono. Se la bolla fosse formata da un filo attorcigliato e lo potessi aprire sui capi del filo ho due tensioni tangenziali. Ai capi del filo srotolato dalle tensioni superficiali posso quindi avere quelle lineari.

**CONCETTO DI TENSIONE LINEARE:** perché esiste una tensione ai capi di una dislocazione? Es. bolla di sapone

Energia superficiale  $(\rightarrow)$  Tensione superficiale  $(\Rightarrow)$  + superficie + legami non saturati  $\Rightarrow$  + energia perché è necessario un lavoro per estendere la materia.

Energia lineare di dislocazione  $(\rightarrow)$  Tensione lineare

Tensione lineare / unità di lunghezza  $\approx$  energia di deformazione elastica / unità di lunghezza

$$T \approx Gb^2$$

**ENERGIA LIBERA DI UNA DISLOCAZIONE:** Ha un contributo entalpico ed entropico

Il contributo entalpico  $\Delta U = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$  dove  $G \sim 10^{11} \text{ dm}^{-2}$

Modulo elastico di taglio,  $b$  è il vettore di Burgers  $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $\nu$  = coefficiente di Poisson,  $r_0$  = raggio del core = r min entro cui vale l'elasticità,  $R$  = r max entro cui si ha deformazione,  $r_0 \approx 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  (1,5 passi atomici).  $R \approx 10 \mu\text{m}$  Utilizzando i valori indiretti  $\frac{1}{4\pi(1-\nu)}$  in  $\frac{R}{r_0} \approx 1$  Allora  $\Delta U = Gb^2 \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$

Il core contribuisce per il 10%. Le dislocazioni introdotte per deformazione meccanica esterna, e smonta la causa, non tornano indietro all'eq. senza mobilità atomica, è necessario quindi riscaldare (addolcimento)

**SUPER E PARZIALI DISLOCAZIONI:**

Il vettore di Burgers per le strutture dell'ossido di alluminio si scampano poiché nei ceramici la distanza di ripetizione è ~~debole~~ elevata e si hanno vettori di Burgers molto lunghi e le dislocazioni non riescono a muoversi se non con step molto piccoli. Nasce quindi una classificazione in relazione del vettore di Burgers e in relazione del modo

Dislocazione perfetta  $|b| = m a_0$   $m = n^{\circ}$  intero  $a_0 = \text{dist. reticolare}$

Dislocazione <sup>perfetta</sup> unitaria  $m = 1$  di vettori di Burgers

" imperfetta  $n = \text{non intero}$   $a > 1$  (es.  $n = 1,5$ )

parziale  $n = \frac{1}{2}$  "  $a < 1$   $b < a_0$

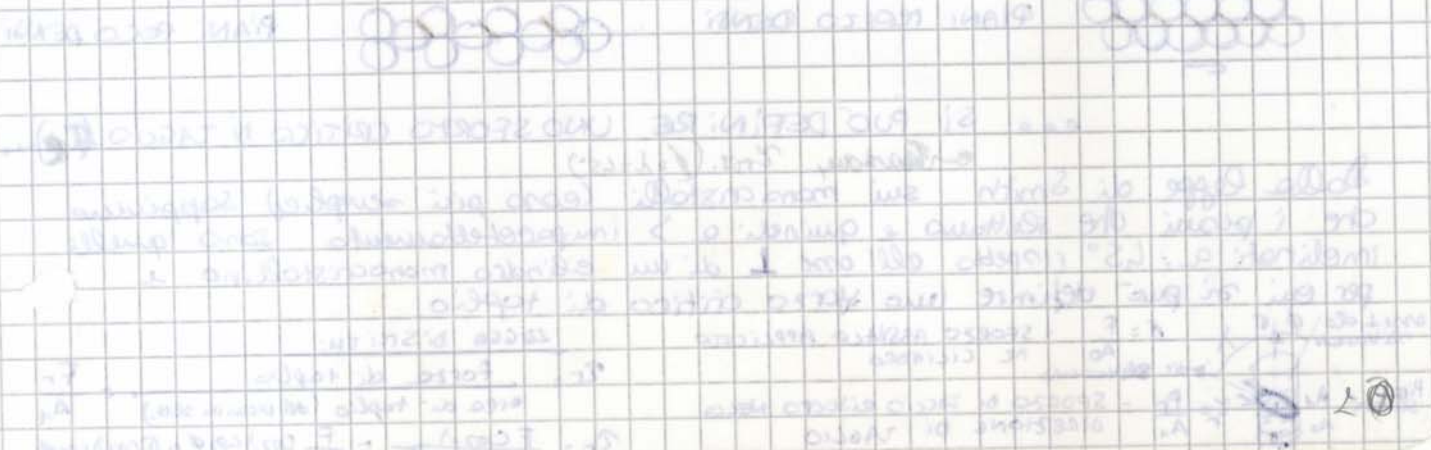
Superdislocazioni  $|b| > 1$ 

- perfette  $|b| \approx 1,78$
- imperfette  $|b| \approx 2,4$

 tipiche dei ceramici.

**LA DIFETTIVITÀ DISLOCAZIONALE**

La dislocazione è una linea di difetto in cui si è verificata una rottura e un riavvicinamento successivo dei due estremi della linea di rottura. La dislocazione si muove nel piano della rottura e si muove in un senso o nell'altro.



$\tau_r$  è lo sforzo ~~critico~~ di taglio ~~teorico~~ [MPa] (teorico) che si verificherebbe effettivamente il piano che scivola <sup>ossida</sup>

$\tau_{crit}$  è lo sforzo critico di taglio [MPa] (reale)  $\tau_{crit}$  è minimo per dare scivolare il piano  
 si ha sempre che:  
 $\tau_r > \tau_{crit}$ .

La legge di Smith mette in relazione lo sforzo applicato ad una sezione di un provino uniaxiale durante le sue prove di trazione a deformazione costante, con lo sforzo critico di taglio (risultato) tra piani cristallini del materiale. Il modello di ~~scivolo~~ scivolamento dell'inizio FCC implica sforzi di taglio teorici nettamente superiori rispetto a quelli misurati.

$\phi$  = angolo tra diret. sforzo <sup>normale</sup> e vett. normale al piano considerato  
 $\lambda$  = angolo tra diret. di scorrimento preferita del piano e la diret. dello sforzo normale.

Vediamo degli esempi di metalli

Alluminio	CFC	} Facilmente deformabili in fase plastica	CCC non è compatto come CFC => non ha un piano predominante ad alte densità. (CCC ha solo direz. close packed). Per EC dipende anche dal rapporto c/a => per i metalli con basso c/a gli scivolamenti avvengono anche su piani prismatici e piramidali oltre che su quelli di base
Argento	CFC		
Nichel	CFC		
Oro	CFC		
Piombo	CFC		
Platina	CFC		
Rame	CFC	} Deformabili con maggior difficoltà	
Niobio	EC		
Titanio	EC (CCC)		
Zinco	EC		
Ferro	CCC (CFC)		
Tungsteno	CCC		

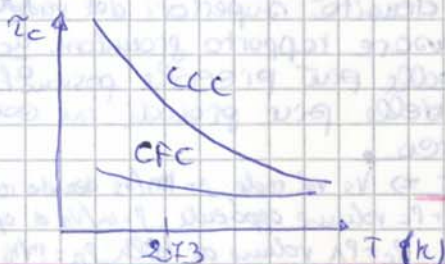
**Teoria => Pratica**

Le impurità fungono da cuore doppio per le disl. => div.  $\tau$  per far scivolare il piano.

	Strut. Crist.	Purezza	Piano di scorrimento	Direzione di scorrimento	$\tau_{crit}$ [MPa]	$\tau_{sp}$ [MPa]	$\tau_{risult}$
Al	EC	99,99	(0001)	[1120]	2630	0,77	- PIANI DI SLITTO
Ag	CFC	99,99	(111)	[110]	4040	0,48	- DALLA DIREZ.
Al	CFC	99,87	(111)	[110]	4060	0,73	DI SLITTO => ANGOLI
Al	CFC	99,93	(111)	[110]	4060	1,3	- DALLA PUREZZA
Al	CFC	99,99	(111)	[110]	3900	0,73	- TEMPERATURA
Cu	CFC	99,99	(111)	[110]	6490	0,65	N.B.: la purezza
Cu	CCC	99,98	(111)	[110]	6490	0,94	MAX è a SN
Fe	CCC	99,96	(110)	[110]	~14000	27,5	(SNOVE 99,999) e viene sempre

messo dagli atomi interst. (H, S, C) e dall'ossigeno.  $\uparrow$  PUREZZA =>  $\uparrow$  DEF. PLAST. e  $\downarrow$  CARICO SNERV.

**EFFETTO DELLA TEMPERATURA**



Aumentando la temperatura aumenta la deformabilità. La dilatazione termica infatti allontana i piani lungo cui si ha lo scivolo mentre plastico.

Scivolamento plastico

- Fino al raggiungimento dello sforzo critico di taglio non si ha deformazione
- Temperature: aumentando la temperatura aumenta la deformabilità
- I piani non sono tutti uguali => alcuni più difficili da scivolare più facilmente l'uno su l'altro.

DEFINIZIONI DI POROSITÀ E DENSITÀ

DENSITÀ CRISTALLOGRAFICA:

densità ideale calcolata per una struttura priva di difetti.

DENSITÀ TEORICA

densità calcolata per una struttura con S.S. a fasi multiple ~~o porosità~~.

DENSITÀ DI BULK

densità misurata sperimentalmente che include i difetti cristallini e la porosità.

DENSITÀ APPARENTE

densità misurata che esclude la porosità aperta.

DENSITÀ RELATIVA

il rapporto tra la densità del materiale in esame e la densità di un materiale di riferimento.

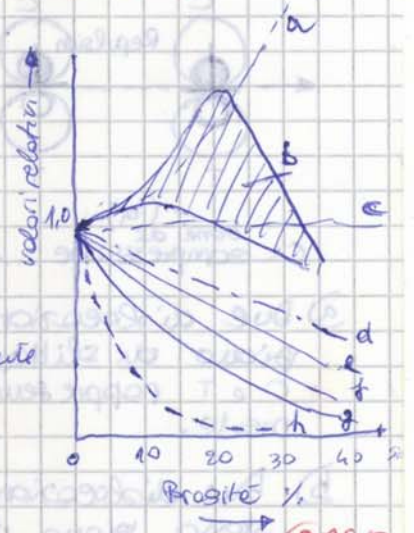
POROSITÀ

rapporto tra la somma dei volumi delle piccole cavità, fessure e spazi intergranulari, presenti all'interno di un materiale, e il volume totale del materiale preso in considerazione.

Effetti della porosità su alcune proprietà dei ceramici.

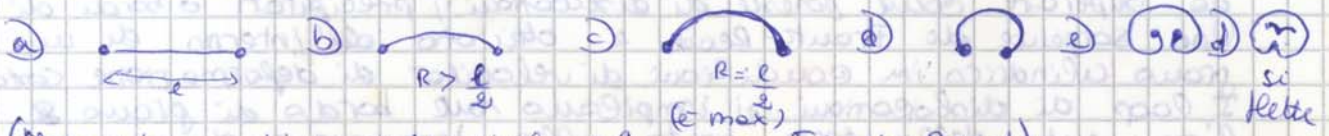
All'aumentare della porosità:

- a = resist. alla corrosione ↑ esponenzialmente
- b = resistenza agli shock termici raggiunge prima un picco e poi diminuisce
- c = l'espansione termica resta costante
- d = la densità di bulk decresce linearmente
- e = la resistenza decresce ~ linearmente
- f = la conducibilità termica ~~decresce~~ diminuisce
- g = il modulo elastico diminuisce
- h = la resistenza a compressione decresce vertiginosamente



COMPORATAMENTO DELLE DISLOCAZIONI & MECCANISMI CHE SONO ALLA BASE DEL FENOMENO DELL'INCROCIAMENTO.

• Moltiplicazione => La maggior parte delle dislocazioni nei cristalli è in realtà di tipo misto, con presenza di componenti a spigolo ed a vite. In questo caso il difetto lineare cambia di carattere lungo la linea di dislocazione, assumendo la forma di un anello o linea chiusa (loop). La formazione di uno di questi anelli, può dare origine nel materiale al fenomeno di Frank-Read cioè al moltiplicarsi delle dislocazioni nel materiale. È possibile ottenere tale processo anche attraverso la precipitazione di ostacoli nel cristallo, che provocano il ripiegamento di una dislocazione semplice. Una fila di atomi può essere fonte di ostacoli: quelli che si diffondono quando è applicata una forza di taglio e gradualmente formando una deformazione e cedono sulla faccia del campione.



(Meccanismi di scorrimento simple pole o di Frank-Read)

Il fenomeno è dovuto al fatto che la configurazione più stabile



**FENOMENO DELL' INCRUDIMENTO:**  $\uparrow \epsilon \rightarrow \uparrow$  deformazione  $\rightarrow$  incrudimento.

Quando il numero di dislocazioni supera un certo valore intere giungono tra loro e si ha il fenomeno dell'incrudimento che porta all'aumento del carico di snervamento ( $\sigma_{sn}$ ) del modulo elastico ( $E$ ) e della durezza (HRc). I meccanismi che sono alla base dell'incrudimento sono:

- 1) linee di dislocazioni che interagiscono con campi di tensioni
- 2) linee di dislocazioni che interagiscono con i bordi di grano.
- 3) linee di dislocazioni che interagiscono con loro stesse.

Impilaggio delle dislocazioni, Annichilazione / Repulsione e moltiplicazione delle <sup>linee di</sup> dislocazioni sono esempi di ~~il~~ incrudimento perché si creano dislocazioni. Il processo di Zueinatura (martellamento del materiale) è una lavorazione meccanica a freddo utilizzata per incrudire i materiali. Possiamo studiare l'incrudimento attraverso la resistenza.

**DUE TIPI DI SLITTAMENTO: IL CROSS-SLIP e il CLIMB.**  
(Processi di sbloccaggio delle dislocazioni)

**CROSS SLIP (slittamento deviato):** è tipico delle dislocazioni a vite ~~però~~ avviene e bene T. Mediante il cross-slip una dislocazione in movimento lungo un piano cristallino quando incontra un ostacolo può cambiare piano di ~~slittamento~~ <sup>slittamento</sup> fino al superamento dell'ostacolo, ovvero se il piano su cui devia è energeticamente meno favorito, per poi tornare a ~~slittare~~ <sup>slittare</sup> sul piano originale.



Durante il movimento la dislocazione quando incontra un ostacolo ~~si blocca~~ <sup>si blocca</sup> e si conferisce maggiore deformabilità alla dislocazione e vite.



È un tipo di addolcimento <sup>che avviene</sup> unito alla <sup>possibilità di</sup> scorrimento.

**CLIMB (salto scalato):**

è un meccanismo di addolcimento, ossia si abbassa l'incrudimento e quindi la durezza. Sebbene si aumenti il numero di vacanze (il reticolo non sta più in piedi come succede nella fusione) e le vacanze si spostano per diffusione sulle linee di dislocazione provocando uno ~~slittamento~~ <sup>spostamento</sup> della dislocazione perpendicolarmente al suo piano di scorrimento, con formazione di un gradino (climb). Il salto è una ricristallizzazione dinamica (che non avviene quindi a partire dal fuso), in quanto si ~~ripresentano~~ <sup>ripresentano</sup> i nuclei e i cristalli del materiale che è stato incrudito. È per questo che il salto (climb) è un meccanismo di addolcimento, ~~adesso~~ <sup>adesso</sup> un processo di riassetto reticolare che avviene ad alte temperature (solo ad alte T le vacanze migrano). vedi fenomeno di creep.



Il meccanismo di sbloccamento delle dislocazioni per diffusione di vacanze permette anche di spiegare l'ammollimento delle dislocazioni durante una ricottura ad alte temperature sfruttando la mobilità delle vacanze la dislocazione si è mossa con un aumento di  $\epsilon$  ecco perché si dice addolcimento. Il climb avviene per alte T.

**LE TENSIONI SUPERFICIALI:** tutte le superfici proprio come la pelle di un gatto tendono a ridurre la loro estensione. Controesempi sono pertanto caratterizzate da un'energia superficiale e quindi le superfici sono sedi di tensioni superficiali. Le superfici possono essere immaginate come tanti fili sui quali agiscono delle tensioni di capi e capi che fino a una certa immaginazione le tensioni sulle linee di dislocazioni. Un filo abbandonato su se stesso non sono visibili queste tensioni perché non sono all'interno di una superficie!!!

**LINEA DI DISLOCAZIONE (fig. dallo Shakerford)**

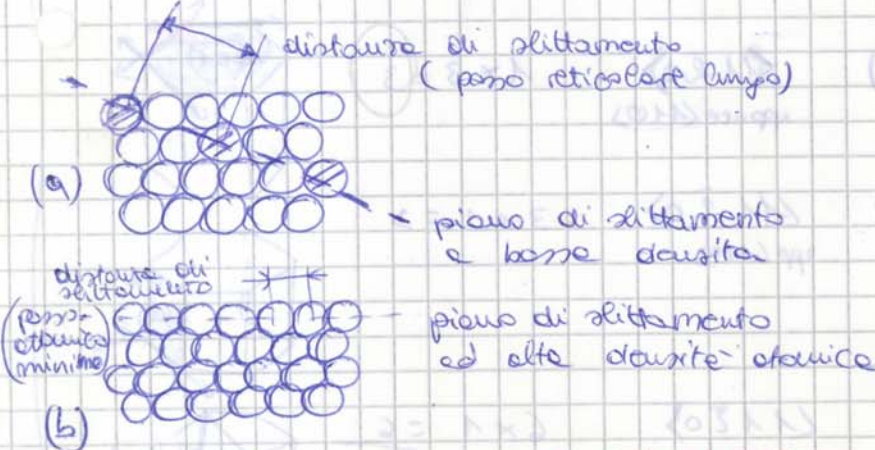
Nel 1957 con un microscopio elettrico in trasmissione fu possibile vedere le linee di dislocazione. (100.000 x) La linea di dislocazione rappresenta il confine tra la zona non deformata e quella in cui la deformazione plastica sta avvenendo a causa dell'applicazione di un certo valore di  $\tau$  superiore ad un valore di soglia.

La deformazione plastica è sostenuta, attivata, dal moto delle dislocazioni. Cioè come delle guoli porte fuori del materiale un piedino di dislocazione che rappresenta il quanto la quantità minima di deformazione plastica.

Quando le dislocazioni aumentano e con un processo di addolcimento formano strutture tridimensionali si ottengono delle strutture polimerizzate (repolari).

Il processo di invecchiamento impedisce l'annullamento delle linee di dislocazioni e ne risulta un aumento dello smernamento, della resistenza meccanica, la resistenza, la durezza.

**DISLOCAZIONI E DEFORMAZIONE PLASTICA**



In teoria tutti i piani in tutte le direzioni possono muoversi, ma esistono dei piani più "ottimi" dovuti alle distanze di slittamento pari a un passo atomico per cui è sufficiente un  $\tau_{crit}$  basso per avere slittamento.

**PIANI E DIREZIONI DI SLITTAMENTO PER LE CARENTE STRUTTURE METALLICHE**

STRUTTURA	PIANO DI SLITTAM.	DIREZ. DI SLITT.	NUMERO SIST. DI SLITT.	CELLA GEOM.	ES.
* BCC	{110} (non close-p.) * P.C.P. (=6)	$\langle 111 \rangle$ (close-p.) (=6)	$6 \times 2 = 12$		Fe, Co, Ni
FCC	{111} (C.P.)	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (C.P.)	$4 \times 3 = 12$		Al, Cu, Ni, Fe, Ni, Mo, Ti, V
HCP	(0001) (C.P.)	$\langle 20 \rangle$ (C.P.)	$1 \times 3 = 3$		

**DISLOCAZIONI E DEFORMAZIONE MECCANICA:** perché una provetta si allunga in modo permanente?

Abbiamo già visto che in una provetta tirata sotto un carico  $P$  direzioni e piani risentono di  $\tau$ , le direzioni e piani dove packed risentono di una  $\tau_{min}$  che chiamiamo  $\tau_{crit}$  per cui i piani iniziano a muoversi per primi.

Le rotture senza dislocazioni, ma solo per decoesione della materia è un tipo di materiale fragile che si rompe in campo elastico e si parla di **FRATTURA FRAGILE**. Le rotture fragole si ha per  $P$ .



Le rotture con slittamento delle dislocazioni è tipica dei materiali duttili, si parla di **FRATTURA DUTTILE** avviene lungo la direzione delle ~~dislocazioni~~ linee di dislocazione per effetto di  $\tau$ .



**LEGGE DI SCHMID:**

(Schmid)

Consideriamo un monocrisallo di sezione  $A$  e sotto posto a una forza di trazione  $F$ .

$\sigma = \frac{F}{A}$        $A = A' \cos \phi$        $A' = \frac{A}{\cos \phi}$

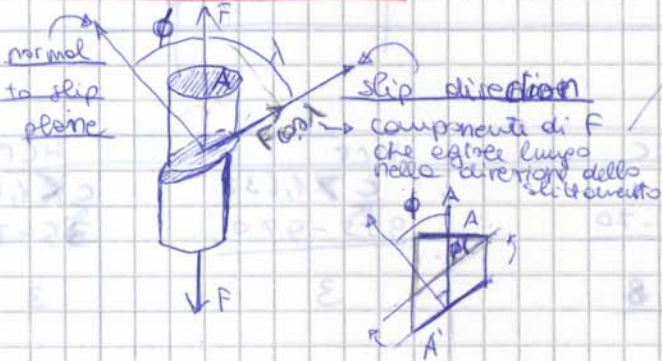
$\frac{F \cos \lambda}{A \cos \phi} = \frac{F}{A} \cos \lambda \cos \phi$

$\tau_p = \sigma \cos \lambda \cos \phi \Rightarrow \tau_p = \sigma \cos \lambda \cos \phi$   
(a livello macroscopico)      (a livello microscopico)

**TENSIONE TANGENZIALE RISULTA**

quella che effettivamente agisce sul piano che scivola. È questo eccede quando:

$\lambda = \phi = 45^\circ$  (ossia il piano  $\sigma$  è inclinato rispetto alla normale di scivolo per bassi valori di  $\tau$  che non dipende dalla cristallo max di  $\tau$ ).  
Quando invece il piano di slittamento è  $\perp$  a  $\sigma$  applicato l'angolo  $\lambda = 90^\circ$  e non si ha la  $\tau$ .



$A = A' \cos \phi$   
 $A' = \frac{A}{\cos \phi}$   
 $\tau_p = \frac{F \cos \lambda}{A \cos \phi}$   
 $\tau_p = F \cos \lambda \cos \phi$



$\tau_{critica} \Rightarrow$  è la  $\tau$  minima per far scivolare un piano influenzato dalla purezza, temperatura, atomi interstiziali e così via.

$\tau_{risult} \Rightarrow$  è quella che risente effettivamente il piano che scivola.  
HCP  $\Rightarrow \tau_{crit} +$  bassa  $\Rightarrow$  piano (0001).

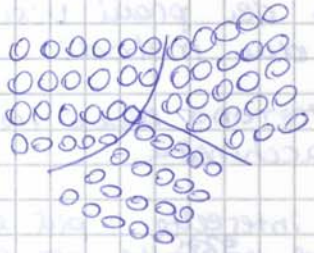
**SLIP LINES SLIP BANDS**

Con cristallo ~~de~~ duttile FCC (Cu, Al): una deformazione indotta si vede a 100X come tante linee ma e ingrandimenti maggiori si potrebbero vedere delle bande di slittamento.

SLIP BANDS: lo slittamento avviene su perfecti piani di slittamento. Le linee di slittamento formano le bande di slittamento. I gradini sono detti slip lines e insieme delle slip lines è detto slip bands.

$20.000 \text{ \AA} \approx 2.000 \text{ atomi}$   
 $200 \text{ \AA} \approx 20 \text{ atomi che fuoriescono}$   
 $2.000 \text{ \AA} \approx 200 \text{ atomi che fuoriescono}$

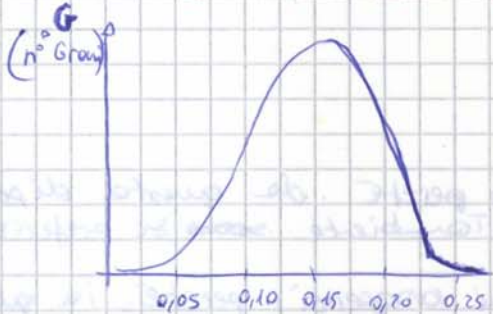
**DIFETTI BIDIMENSIONALI**  
**BORDI DI GRANO**: sono superfici che separano i grani nei poliacristallini (nei monocrist. ho un solo grano).  
 I grani hanno di diverso la direzione con cui i nuclei si sono accresciuti in un sistema un omogeneo e isotropo. (composizione e reticolo è invece lo stesso). Quando cambia la direzione e il reticolo ha un bordo di fase (ho 3 cristalli diversi non cambia solo la direzione di crescita).  
 B.D.G. => surplus di energia => zone + attaccate dagli atomi.



L'interfaccia ha una grande energia quando ho differenti cristalli e gli atomi sul confine sono metastabili. I B.D.G. sono delle discontinuità instabili => surplus di energia al livello del TCS.

A 100x si possono osservare i bordi di grano. La termodinamica spinge verso pochi grani e grandi la cinetica spinge invece verso molti bordi e piccoli. Alla minima energia del monocristallo compete una condizione ideale. (Fig. 4.57. micrografia a 100x 1972).

**CURVA DI DISTRIBUZIONE DI GAUSS**: curva di distribuzione dei grani

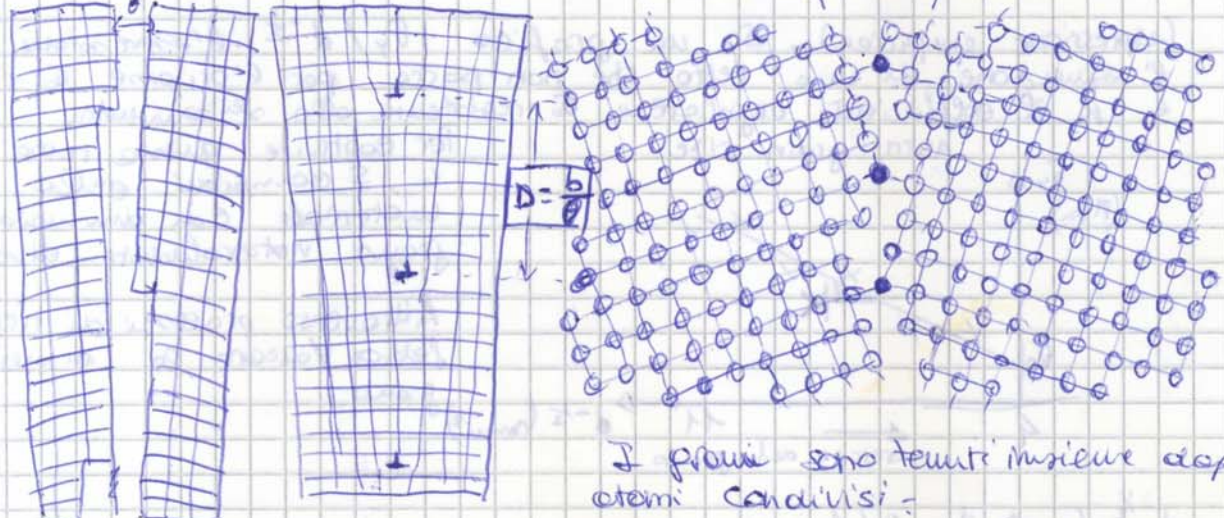


classi	n° grani
0,05 mm	5
0,10 mm	2
0,15 mm	3
0,20 mm	4
0,25 mm	1

Bisogna contare i grani e dare una misura.

Al variare delle dimensioni dei grani variano le proprietà. Quando i grani hanno un alto angolo  $\theta > 36,3^\circ$  mentre quando sono a basso angolo  $\theta < 15^\circ$ . A tale configurazione compete un grado di disordine basso, quindi sono energeticiamente molto stabili. Infatti l'energia di superficie dovuta ai B.D.G. cresce fino a circa  $37^\circ$  per poi rimanere quasi costante.  $36,3^\circ$

- GRANI A PICCOLO ANGOLO ( $\leq 15^\circ$ )
- GRANI A GRANDE ANGOLO ( $\approx 36,3^\circ$ ) => conferiscono maggiore disordine



I grani sono tenuti insieme dagli atomi conchiusi.

- I bordi di grano
- sono zone di discontinuità più fini per i metalli puri più spessi per i metalli con maggior impurità.
- hanno punti di fusione più bassi
- sono zone favorevoli per gli interstizi.

Sul secondo metodo per il calcolo del numero dei grani serve una macchina che è in grado di approssimare il grano a un cerchio di un certo raggio e segnando con un ago non ricade due volte il grano.

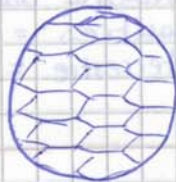
ASTM = American Society for Testing <sup>and</sup> Materials. (sistema americano)  
 SI = sistema internazionale



Libri  
 Sherford  
 Astleland  
 Smith

GRAIN SIZE NUMBER (G)	Per sq mm at 1x	Per sq mm at 100x
1	15,5 (grano + grana)	1,0
2	31,0	2,0
3	62,0	4,0
4	124	8,0
<b>5</b>	<b>248</b>	<b>16,0</b>
6	496	32,0
7	992	64,0
8	1980	128
9	3970	256
10	7940 (grano + grana)	512

Si cerca quella figura che ha una certa grain size number (G) che approssima meglio la struttura del pezzo visto al microscopio



L'oculare ASTM mostra con un'elaborazione di segno del grana sovrappone un disegno che approssima meglio i grani del pezzo e assocerà a un numero G al grana del pezzo, riferito ad un ingrandimento di 100x.

$$N_{ASTM} = 2^{(G-1)} \quad \text{secondo ASTM}$$

$$N_{SI} = 2^{(m+3)} \quad \text{secondo SI}$$

G = grain size number è il parametro usato dalla ASTM di solito è la nostra incognita.

- $N_{ASTM}$  = numero di grani osservati in un'area di 1 pollice quadrato all'ingrandimento di 100x.
- $m$  corrisponde a  $G$  per il sistema internazionale <sup>cioè</sup> si equivalgono.
- $N_{SI}$  = n° di grani per mm<sup>2</sup> all'ingrandimento di 1x.

**Esercizio 1:** Supponiamo di contare 16 grani per pollice quadro all'ingrandimento 100x. Ricavare G.

**Soluzione:**  $N_{ASTM} = 2^{(G-1)} = 16$

$G = (\log_2 16) + 1 = 5$   
 dalla tabella posso ricavare  $N_{SI} (G=5) = 248$  (grani x mm<sup>2</sup> a 1x)

PARAMETRO  $m_L$ :

$$m_L = \frac{n^{\circ} \text{ di } p}{\text{lunghezza retta}} \quad [m^{-1}]$$



lunghezza retta  
 $n^{\circ} \text{ grani} = 5$

$d$  = diametro medio del grana  
voglio applicare Hall Petch.

come si determina? ( $m_L$  serve se

$$d \propto [m_L]^{-1}$$

Le dimensione medie del grana  $\propto$  proporzionale all'inverso di  $m_L$ . Correlata con l'ingrandimento della micrografia.

$$d = \frac{C}{m_L M}$$

$C$  = costante = 1,5 per una tipica microstruttura.

$M$  = rapporto l'ingrandimento

più semplicemente  $d = \frac{1,5}{m_L}$  per l'ingrandimento 1X.

MECCANISMI DI RAFFORZAMENTO:

I 3 più comuni meccanismi di rafforzamento si basano su 3 categorie di difetti reticolari.

- INCRUDIMENTO  $\rightarrow$  DISLOCAZIONI
- RAFFORZAMENTO PER S.S.  $\rightarrow$  SOSTITUZIONALE / INTERSTIZIALE
- RAFFORZAMENTO PER B.D.G.  $\rightarrow$  B.D.G.

GEMINATI E BORDI DI GEMINATI (Smith)

Guardando una microstruttura si possono osservare dei piani particolari ossia il risultato di deformazioni parte alla formazione di piani uguali sopra e sotto detti geminati (TWIN) e i loro confini sono detti BORDI DI GEMINATI o (TWIN BOUNDARY). Il processo che porta alla formazione dei geminati è detto GEMINAZIONE.



TWIN BOUNDARY  
è un difetto planare che separa due superfici speculari l'una l'altra. Quest discontinuità molto simmetrica può essere prodotta per deform. (nel met. FCC e HCP) e per ricotture (nel met. CCC)

Geminati oltre ai bordi di grana esistono tre i difetti bidim. i bordi dei geminati che possono separare le zone deformate da quelle non deformate presentandosi una speculare rispetto all'altra.

Quando le dislocazioni vengono bloccate nel loro moto avviene il fenomeno dell'INCRUCCIMENTO quindi le differenti energie delle imperfezioni superficiali (impilaggio, B.D.G., B.D. geminati) aiutano e espletano l'efficienza energetica per l'incrudimento.

Esiste una competizione tra i sistemi che portano alla formazione dei geminati e quelli che formano deformazioni per slittamento



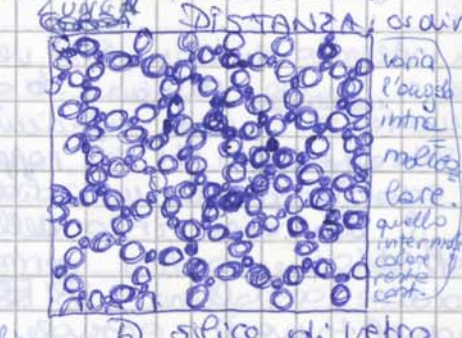
I filari atomici nei gradini che si formano per slittamento dei piani hanno un andamento continuo

I filari atomici nel meccanismo di geminazione non hanno un andamento continuo, ma presentano un'interruzione

"Il twin è poco sensibile alla T, al diminuire di T il twin avviene più spesso". Quindi il meccanismo di geminazione non è il risultato di un addolcimento (come avviene nel meccanismo di slittamento dei piani), ma ~~è il risultato di una deformazione plastica~~ di una deformazione plastica. Quando si deforma plasticamente non si procede in modo omogeneo perché si ha uno slittamento dei piani, e in quelle zone particolarmente non omogenee si ha la formazione dei geminati (quindi dei bordi di GEMINATO)

m<sub>3</sub> ⇒ energie termiche ⇒ i B.D.G. hanno un costo energetico elevato

**DIFETTO TRIDIMENSIONALE.** Alcuni motivi di mancanza del tutto di un reticolo che si ripete con regolarità o ne hanno una porzione: questo è il meccanismo di cristallinità e un difetto tridimensionale, tutti i solidi amari sono affetti da un difetto tridimensionale



silice cristallina (QUARZO) + ordine a lungo e corto raggio. Fondere significa impedire il legame percolare la purezza e l'ordine a lungo raggio e mantenere l'ordine a corto raggio.

**VETRI METALLICI**

Il liquido facile da amorfizzare è quello molto viscoso ma deve avere un picco. Anche dei metalli possono essere amorfizzati e sono detti METAL GLASS. Un meccanismo è il MET SPINNING per la amorfizzazione dei metalli in cui è importante l'angolo di contatto  $\theta$  - rotte per il valore max di calore.

- COSÌ DA SAPERE**
- scambio termico avviene per convezione
  - conduzione
  - irraggiamento

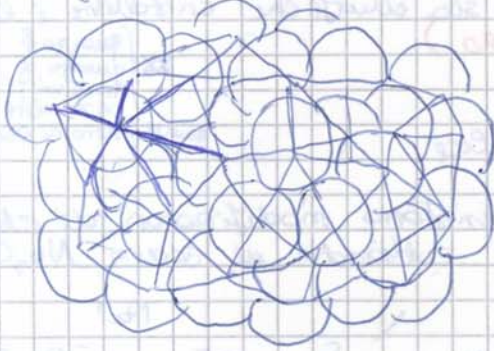
È importante ottenere la conducibilità termica, ossia serve un pezzo termico con elevata conducibilità termica e questo è rappresentato dal rame. Il rame più dell'altro liquido rappresenta un pezzo termico che permette un tale scambio termico da sfruttare notevoli quantità di calore. Quindi è importante pensare che...

**DIFETTI E STRUTTURE NON CRISTALLINE - IMPERFEZIONI (SMITH)**

Il concetto di ~~sta~~ distribuzione atomica perfettamente casuale è più corretto di quella di disordine.

**MODELLO DI BERNAL:** descrive la struttura metallica amorfa.

Si usa il modello di Bernal per descrivere la struttura metallica amorfa. Tre atomi e atomi che <sup>una</sup> interazione per cui nascono delle figure geometriche non ripetibili <sup>in natura</sup> e dei poliedri che spiegano la mancanza di cristallinità dei BCC.



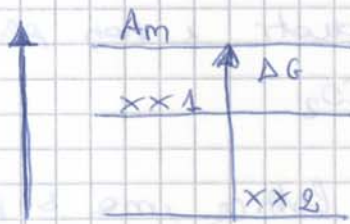
L'im impacchettamento atomico irregolare è rappresentato come un poliedro a 6 faccette. Questo poliedro è prodotto disegnando linee tra i centri degli atomi adiacenti. I poliedri sono equivalenti a quelli del modello usato per i tordi di fero. Nei solidi non cristallini i poliedri non sono ripetibili.

Al raggio x le strutture amorfe si riconoscono per la presenza di un alone, quelle cristalline presentano dei picchi.



Immaginiamo che lo stato iniziale sia quello amorfo e quello finale lo stato cristallino. Sulla curva dell'alone cominciamo a formarsi una mano dei picchi (perché abbiamo fatto un primo stadio di trattamento termico) alla fine non ho più un alone, ma ho solo picchi alla fine del trattamento.

Le zone che cristallizzano prime sono quelle più stabili.



Chi ha la  $T_f$ ?

RISP. <sup>compositi</sup> Compositi, elementi e leghe eutettiche. Ma non tutti i compositi, <sup>quelli inorganici</sup>  $CaCO_3 \xrightarrow{300^\circ C} CaO + CO_2$  (calce viva).

Le strutture completamente amorfe non hanno una  $T_f$  ma una  $T_g$  che è un intervallo di rammolimento.

Le strutture cristalline hanno una  $T_f$  (i composti, gli elementi, le leghe eutettiche), ma non tutte le leghe possono avere solo una  $T_f$  e una  $T_m$  (le leghe). Alla  $T_f$  non si rompono i legami altrimenti ci sarebbe una decomposizione, ma il processo non è chimico. Le forme alotropiche della silice (quarzo, cristobalite, Tridimitite) hanno una  $T_f$  invece la silice amorfa ha un intervallo di rammolimento.



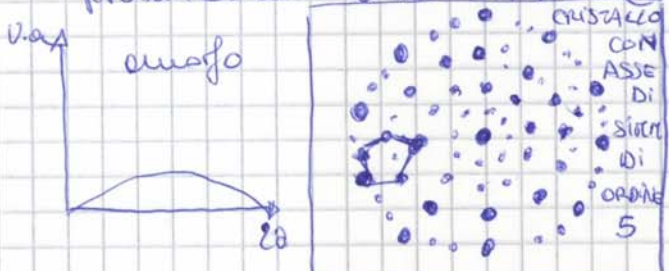
**TEM PERA DEL VETRO** **Stabilita**

Il trattamento di tempera in genere eseguite nel raffreddamento brusco del metallo dopo averlo portato a una temperatura di autenificazione. L'alta velocità di raffreddamento inibisce l'azione diffusiva che al ripristino dell'equilibrio e il numero di vacanze (e quindi di cluster o di raggruppamenti di difetti puntuali) che compete alle temperature di tempera e consente a temperature ambiente più in generale di poter dire che la tempera, inibendo i processi diffusivi necessari alla stabilizzazione termodinamica, trasferisce a temperature ambiente uno stato termodinamico competente a temperatura maggiore. Un monocristallo così trattato ha  $P_{mecc} >$  rispetto al monocristallo. Questo processo è utilizzato anche per il vetro (Tempera = 640°C e raff. effettuati di circa) in

**I QUASI CRISTALLI (Schickel)**

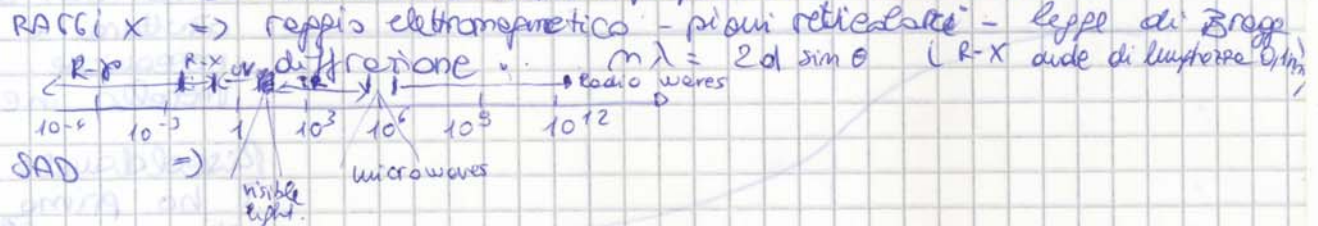
dorno su dei rulli. Il raffreddamento successivo della parte interna del vetro produce uno stato di compressione in superficie che chiude i difetti superficiali. Ne risulta una  $P_{mecc} >$

È uno stato intermedio tra quello cristallino e amorfo. È stato scoperto da Schickel nel 1982. Ogni prova di ammorfitazione ~~è~~ nota con ayolo di contatto liquido nota e produzione di un luogo restringendosi non si ottiene il cristallo ha dei pezzi di metallo per due cause possibili o l'esperimento non è riuscito bene o il liquido non è ammorfitabile. Un composto (ammorfitare un composto è difficile, mentre gli eutettici profondi sono più semplici). Il composto era Al<sub>75</sub>Si<sub>25</sub> e ottiene tanti frammenti e di raggi X controlla se era amorfo o no. Vide l'alone dell'amorfo qualcosa di quando. Al microscopio TEM (microscopio a trasmissione) vide un'immagine inspiegabile: un'immagine con dei punti che presentavano una simmetria impossibile alla cristallografia



tradizionale (Von Laue trova sul web): simmetria pentagonale. Ogni 72° c'è un'area di simmetria nel pentagono. Un'area di simmetria di ordine 5 in cristallografia è vietata nei reticoli di Bravais non perché non riempie lo spazio nello spazio.

TEM => fascio di elettroni che passano da una parte all'altra. I punti rispecchiano la simmetria cristallografica.



Sch. trova due anomalie: trova un amorfo e una simmetria pentagonale. Lo scopre lui nel 1982 ma fu pubblicata nel 1984. Il materiale naturalmente era una lega non una sostanza pura che non si riesce ad ammorfitare.

Spiegazione del riempimento dello spazio con una simmetria di ordine 5: due tipi di rombi ottenuti da un pentagono

$36^\circ = \frac{1}{10} \cdot 360$

simm. 10 e 5 e simm.

rombo magro rombo grasso

Questi nuovi grani crescono fino a ripristinare le condizioni di partenza. L'energia immagazzinata dai piccoli grani è di gran lunga inferiore rispetto ai vecchi grani mercurati quindi ci saranno dei grani che crescono di più e altri meno. Quindi il risultato sono pochi grani e di grosse dimensioni non sarà omogeneo ci saranno sempre dei grani piccoli.

**MICROSCO. IN TRASMISSIONE**

$i \Rightarrow$  luce  $\rightarrow$  oggetto  $\rightarrow$  informazione su una ~~scena~~ <sup>costra</sup>

Sono microscopi in trasmissione usati più che altro in biologia.

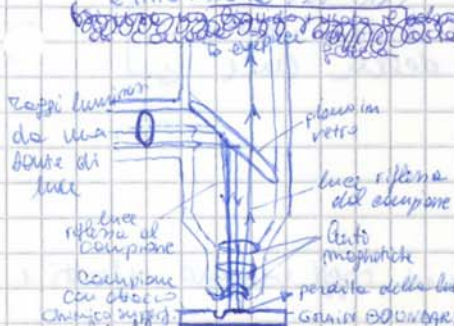
**MICROSCOP. IN RIFLESSIONE**  $\Rightarrow$  luce  $\Rightarrow$  oggetto  $\Rightarrow$  raggi riflessi.

Vengono usati in metallurgia perché i materiali sono + difficili da attraversare.

**MICROSCOP. OTTICO**

Il microscopio ottico lavora in riflessione con la luce del visibile che va dai 400 - 780 nm di lunghezza d'onda. Una lampada di tungsteno invia la luce su una lente per riflessione di altre lenti il raggio luminoso arriva sul campione dove nelle zone non rese speculari (piccoli crateri del campione), il raggio viene rifratto ottenendo della luce dispersa; mentre la luce restante risale e attraversa il diaframma (piena in retro) dall'obiettivo arriva all'oculare (o eyepiece) e si vede uno spot, un punto luminoso. I microscopi ottici vanno bene fino a 100x (CAMPO DI PROFONDITÀ = Def? è la distanza entro la quale metto tutto e fuoco).

L'osservazione dei materiali metallici lucidati permette di vedere i melanini e precipitati e vari difetti superficiali. I B.D.G. servono a questi fini perché la luce rimane lì dentro le



- Per osservare i B.D.G. il provino di metallo deve essere lucidato per metterlo facilmente
- Il provino dovrebbe essere più levigato e pulito con differenti gradi di carta e soluzioni abrasive
- La superficie viene poi ottocata chimicamente
- Si praticano solchi, minimi di 0.5 μm
- I solchi non riflettono intensamente la luce. Per questo vengono osservati al microscopio ottico in maniera  $\neq$

Nelle lenti non c'è scritto 1000x, ma 100x così come per gli ingrandimenti 500x c'è scritto 50x perché l'ingrandimento effettivo è dato dal prodotto dell'ingrandimento dell'obiettivo per l'ingrandimento dell'oculare. Bisogna insistere sulle etichette e bassi ingrandimenti fino a 1000x, osservare sempre zone e in parte per e salire per certe zone. Qui vedo i B.D.G.

**MICROSCOPE ELETTRICHE.** Il potere risolutivo è la capacità di vedere due linee che sono vicine il più possibile. Il potere risolutivo è legato alla ~~lunghezza~~ <sup>lunghezza</sup> della luce. Il fascio luminoso è un fascio di elettroni e questo viene focalizzato dalle lenti elettromagnetiche (sistema di perenne da corrente e crea un campo elettromagnetico).

tra il foro e le zone più spesse 10 μm

~~Per sottoporre~~ Quando ho avere troppo spessore posso accelerare gli e<sup>-</sup> ↑ i kV.

Per ossottigliare si usano queste tecniche di bombardamento ionico.

qui le zone sono troppo spesse

qui vedo la fluorescenza perché il fosforo parte e parte

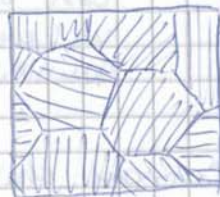
Un'immagine TEM può mostrare a

dislocazioni.



impilaggio di dislocazioni su un bordo di grano che non riescono a passare.

60x



orientazione dei grani che hanno subito il processo di allungamento.

È difetto di questa tecnica <sup>(è che)</sup> ~~che~~ distruttiva.

TEM

- analisi anche delle zone sottostanti la superficie
- analisi sulle dislocazioni
- " sulle fasi
- **NO** di analisi delle fratture

PER L'ANALISI DELLE FRATTURE

Per analizzare una frattura una microscopia deve avere una profondità di campo. La luce con cui analizzare deve avere una elevata frequenza e deve guardare in riflessione.

Non bisogna toccare la frattura e bisogna guardare ad elevati ingrandimenti.

**IL SEM** può mostrare le fratture del grano. (Scanning Electron Microscope) è un microscopio elettronico a scansione. Non sfrutta la luce come sorgente ~~di~~ di radiazione, ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. Dal campione vengono emesse numerose particelle tra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Il PR del SEM è catodo di tungsteno si affina attorno ai 5 nm ma alcuni modelli emettono e 1 nm. Il SEM ha un'elliptica profonda fo di campo.

Il fascio non è diretto ma viene fatto scendere: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare larga per ripe, in sequenza

Il SEM è molto utile per un'osservazione più dettagliata per l'analisi delle superfici di fratture (~~fratture e inclusioni~~), fratture a fatica, strutture, linee di spiaggia <sup>di arresto o di rido</sup>, fratture intergranulari → aspetto sfaccettato. Si vedono anche inclusioni, porosità

## DIFFUSIONE DI ATOMI DI A IN ATOMI B

Se atomi di A entrano nel sistema di atomi di B, cioè lo dice solo la termodinamica, ossia il fenomeno è possibile se c'è solubilità di A in B. Gli atomi sul confine se la termodinamica impedisce il mescolamento vengono respinti. Il processo di mescolamento lo dice la cinetica, la termodinamica lo consente e un percorso casuale degli atomi così come lo mescolamento è il risultato finale di percorsi casuali random che portano una separazione tra zone con soli atomi A e zone con soli atomi B.

### I LEGGE DI FICK

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$



È ricavata in condizioni stazionarie  
 $J_x$  = flusso della specie diffusante nella direzione  $x$  dovuta al gradiente di concentrazione  $\partial c / \partial x$ . [et/m<sup>2</sup>.s]

$D$  = coefficiente di diffusione o diffusività [m<sup>2</sup>/s]

$\partial c / \partial x$  = gradiente di concentrazione [at/m<sup>3</sup>.m]

La temperatura è presente in  $D = D_0 \exp - \frac{Q}{RT}$  (di tipo Arrhenius)

$D_0$  = costante preesponenziale - m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> tipica del sistema.

$D$  = coeff. di diffusione

$n = 2, 3, 1$  [mol<sup>-1</sup>.n<sup>-1</sup>]

$Q$  = 5/mol energia di attivazione per il moto del difetto.

### II LEGGE DI FICK:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2}$$

$D$  si ipotizza indipendente da  $x$

È ricavata in condizioni

$$D = D_0 \exp - \frac{Q}{RT}$$

In un diagramma doppio logaritmico si pone dalla  $J_x$  esp. di  $D$  a una retta da cui si ottengono degli slot. La retta si trova attraverso più di 2 esperimenti, almeno 5.



$$y = mx + q \quad m = \frac{Q}{R} \quad \text{E}_{att} = \frac{m}{T} = \frac{Q}{RT}$$

confronto l' $E_{att}$  con le energie di attivazione di ... per es. del C nel reticolo FCC conosciute. Quelle che trovo è nettamente  $\neq$   $\Rightarrow$  il C non ha bisogno di vacanze x muoversi, si muove come elemento interstiziale. In alto e dx ho diffusioni a basse T e alti valori di  $D$ .

In basso e dx ho diffusioni ad alte T e basse  $D$ . Il C nelle grafite muove molto poco. La pendenza ci dice se il cammino dell'atomo è facile o richiede alta  $E_{att}$ . in questo caso la pendenza è alta.

È come la dilatazione quando abbiamo parlato del dilatometro. I fenomeni veramente rettilinei lo sono per piccoli intervalli e mi servono per ricavare  $Q$  mi servono di un minimo di punti per minimizzare l'errore.  $Q \pm \Delta Q$



In condizioni non stazionarie

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial C_x}{\partial x} \right) \rightarrow \frac{\partial C_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2}$$

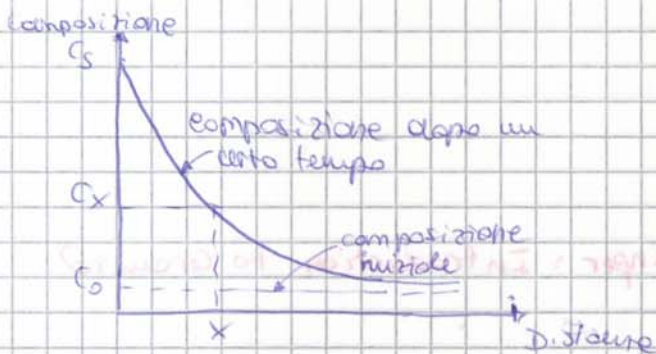
una delle soluzioni possibili fissando opportune condizioni al contorno

- solido seminfinito
- Concentrazione della specie diffondente costante alla superficie di ingresso.

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

→ risolvere con la funzione dell'errore.

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



erf(z) si trova fino alla IV cifra decimale

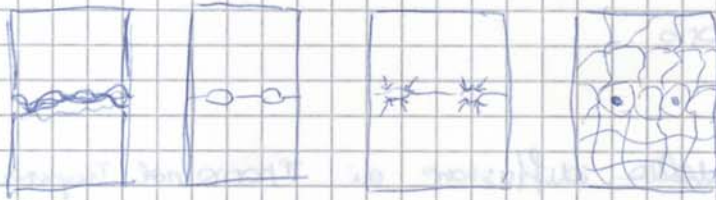
z	erf(z)	z	erf(z)
0,00	0,0000		
0,01			
0,02			
0,03			
0,04			
0,05			
0,10			
0,15			
0,20			
0,25			
0,30			
0,35			
0,40			
0,45	0,47		
0,50	0,5205		
0,55	0,5633		
0,60	0,6033		
0,65	0,6420		

Altre tecniche legate ai processi diffusivi sono:

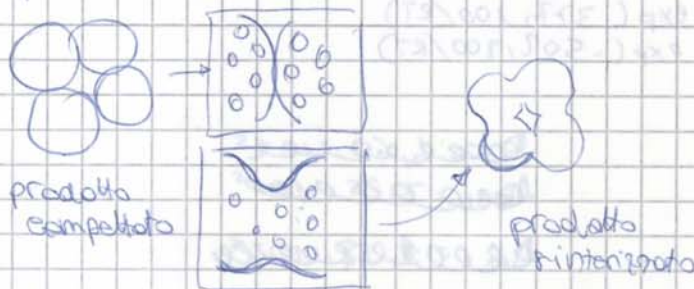
- CRESCITA DEL GRANO: un grano diffonde e assorbito dall'altro.
- DIFFUSION BONDING
- SINTERIZZAZIONE

Le DIFFUSION BONDING: è una tecnica per unire diversi materiali. Si tiene conto della solubilità, della T di solubilità e che non si sia effetto Kirkendall (formazione di vacanze non desiderata). La realizzazione della D.B. è molto complessa.

- 1) Superfici molto pulite: i soluti devono portare via le particelle inquinanti. Per assicurarsi la pulizia della superficie la si riduce con l'idrogeno e questo viene portato via per evaporazione.
- 2) Si mettono in contatto le creste: inizia il processo diffusivo sotto forti pressioni per massimizzare l'area di contatto e aumentare la temperatura. Si ha una saldatura tra le parti dovuta alla diffusione degli atomi sulla superficie.
- 3) I pori che rimangono all'interno di un grano perché non si trovano più in posizione di barile di grano possono essere chiusi con una diffusione di volume (coeff. di diffusività + loro) che è più difficile.



La SINTERIZZAZIONE è simile al diffusion bonding ed è alla base della metallurgia delle polveri: delle polveri fini (0,5 - 40 μm) mescolate con leganti e altri additivi portate ad alte temperature e spesso sotto pressione danno luogo e formazione di calli tra le polveri e si ottiene il prodotto sinterizzato.



Gli atomi sulla superficie delle polveri diffondono e causano l'energia libera, verso i punti di contatto e formare calli interparticellari. Se le polveri sono metalliche subiscono anche deformazioni e si riesce a far scomparire le porosità tra le particelle, approssimando le caratteristiche meccaniche non altrimenti ottenibili.

Terminologia:

TO CAST = colare

CASTING = colata

STAMP: è un oggetto che applica forze meccaniche per deformare e conferire una forma. C'è la compressione meccanica.

FORGI: è legato al processo di colata a un contenitore all'interno del quale viene colato il metallo e poi sformato.

Nella metallurgia delle polveri: 1) atomizzazione delle polveri metalliche  
 2) introduzione di polveri in stampo 3) compattazione delle polveri per pressione  
 4) sinterizzazione ad alte T 5) prodotto

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0 - 6,3 \times 10^{20}}{0,001 \text{ m}} = -6,3 \cdot 10^{20} \text{ Th atoms (m}^3 \cdot \text{m)}^{-1}$$

a) Volume diffusion

$$D = 1,0 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-502 \cdot 100}{(2273)(8314)}\right) = 2,75 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -(2,75 \times 10^{-16})(-6,3 \times 10^{20})$$

b) Grain boundary diffusion

$$D = 0,74 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-377 \cdot 100}{(2273)(8314)}\right) = 1,58 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$J = -1,58 \times 10^{-13} - 6,3 \times 10^{20} = 9,95 \times 10^{17} \text{ Th atoms (m}^2 \cdot \text{s)}^{-1}$$

c) Surface diffusion

$$D = 0,47 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-272 \cdot 100}{(2273)(8313)}\right) = 1,22 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$J = -(1,22 \times 10^{-11})(-6,3 \times 10^{20}) = 7,68 \times 10^{25} \text{ Th atoms (m}^2 \cdot \text{s)}^{-1}$$

### ESERCIZIO 3

Sono richiesti 10 h per la diffusione del C in 1 mm sulla superficie di un pezzo acciaio a  $T = 800^\circ\text{C}$ . Quanto tempo è richiesto per ottenere la stessa profondità di C a  $T = 500^\circ\text{C}$ ?

$Q_{\text{att}} = 137.850 \text{ J mol}^{-1}$  C in FCC.

Due che i profili di concentrazione sono identici significa dire che:  $\left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)_{800^\circ\text{C}} = \left(\frac{x}{\sqrt{Dt}}\right)_{500^\circ\text{C}}$

$(\sqrt{Dt})_{800^\circ\text{C}} = (\sqrt{Dt})_{500^\circ\text{C}} \Rightarrow (t)_{500^\circ\text{C}} = \frac{(Dt)_{800^\circ\text{C}}}{(D)_{500^\circ\text{C}}}$

$T = 800^\circ\text{C} = 800 + 273,15 = 1073,15 \text{ K}$

$T = 500^\circ\text{C} = 500 + 273,15 = 773,15 \text{ K}$

$\Rightarrow$  transf. da T in K

$$D_{(800^\circ\text{C})} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) = 20 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-137.850}{8314 \cdot 1073,15}\right) = 1,4 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{(500^\circ\text{C})} = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) = 20 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-137.850}{8314 \cdot 773,15}\right) = 3,87 \cdot 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Posso passare in h perché in  $t = \frac{(Dt)_{800^\circ\text{C}}}{(D)_{800^\circ\text{C}}}$  la u.d. misura si semplifica

$$(Dt)_{800^\circ\text{C}} = 3,87 \cdot 10^{-12} \cdot 10 = 3,87 \times 10^{-11}$$

$$(Dt)_{500^\circ\text{C}} = (Dt)_{800^\circ\text{C}} = 3,87 \times 10^{-11}$$

$$1,4 \cdot 10^{-11} \cdot t = 3,87 \times 10^{-11}$$

$$t = \frac{3,87}{1,4} = 2,76 \text{ h}$$

Dal libro  $\Rightarrow D_1 t_1 = D_2 t_2$

$$t_2 = \frac{D_1 t_1}{D_2} = t_1 \exp\left(\frac{-Q/1073R}{-Q/773R}\right) = 10 \exp\left(\frac{-137850/1073 \cdot 8,314}{-137850/773 \cdot 8,314}\right) = 2,76 \text{ h}$$



Le composizioni in atomi / m<sup>3</sup> sono:

1

$$C_i = \frac{1 \text{ atomo}}{200 \times 10^{-24} \text{ m}^3} = 5 \times 10^{21} \text{ P atomi m}^{-3}$$

$$C_s = \frac{400 \text{ atomi}}{200 \times 10^{-24} \text{ m}^3} = 2 \times 10^{24} \text{ P atomi m}^{-3}$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{5 \times 10^{21} - 2000 \times 10^{21}}{0,001 \text{ m}} = -1,995 \times 10^{27} \text{ P atomi (m}^3 \text{ m}^{-1})$$

### ESERCIZIO 3

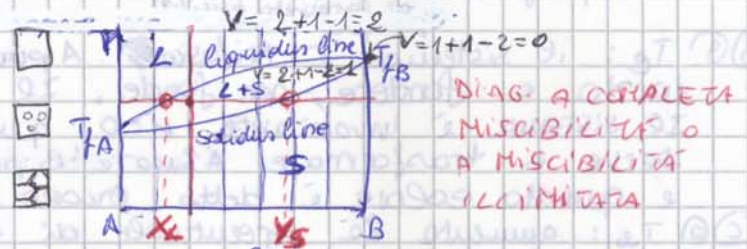
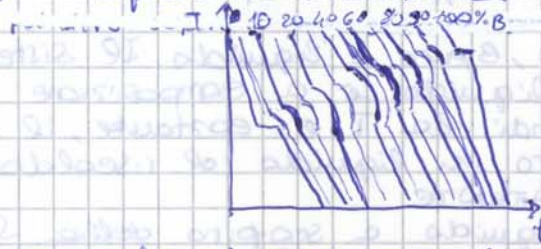
### ANALISI TERMO

38

viene registrata in funzione del tempo, si ottiene una curva di raffreddamento, dove si individuano una temperatura di inizio solidificazione ed una di fine solidificazione. La miscela cioè non solidifica a temperatura costante, ma in un intervallo di temperature.



• Per costruire un diagramma di stato dalle curve di raffreddamento, dobbiamo individuare le temperature di trasformazione per ogni composizione intermedia.



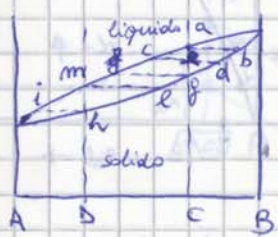
• I confini tra le varie fasi dividono il diagramma in campi di esistenza. Nel caso più semplice si ottiene un diagramma a completa miscibilità sia allo stato solido che liquido quando due componenti sono solubili l'uno nell'altro.

Nel caso del diagramma a MISCIBILITA' ILLIMITATA ⇒ REGOLA DELL'ORIZZONTALE

- ✓ Si traccia l'isoterma di interesse
- ✓ Si individuano i due punti di interesse con le curve del liquidus e del solidus
- ✓ Si tracciano due linee verticali che individuano due punti sull'asse dell'ascisse:
- x = Composizione del liquido
- y = Composizione del solido

**REGOLA DELLA LEVA** = Definisce le percentuali delle fasi presenti in una regione bifasica di un diagramma di stato di equilibrio.

$\% \text{ liquido} = \frac{ed}{cd} \times 100$        $\% \text{ solido} = \frac{ce}{dc} \times 100$



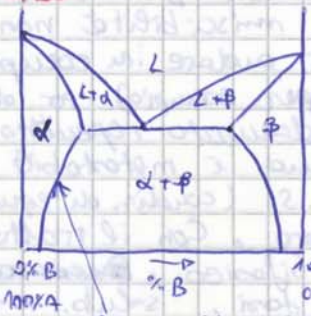
**COMPLETE IMMISCIBILITA' ALLO STATO SOLIDO**



Due elementi o composti possono non risultare affatto miscibili. Allo solidificazione si ottengono i due elementi/composti distinti.

**COMPOSTO INTERMEDIO A FUSIONE INCONGRUENTE**

**DIAGRAMMA A SOLUBILITA' PARZIALE ALLO STATO SOLIDO.**

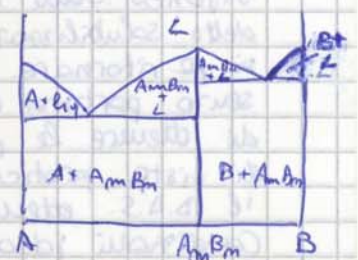


Esiste un campo di solubilità (fase alpha) in cui B è solubile in A e un campo di solubilità di A in B (fase beta).

Al raffreddamento si ottengono due fasi distinte alpha e beta.



**COMPOSTO INTERMEDIO A FUSIONE CONGRUENTE**

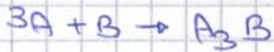


**OSSERVAZIONI:** La regola della leva non si applica alla TEUTETICA, una si va un di sotto e un di sopra.

MISCELA TECCANICA INTIMA

Le miscele da cui si parte devono essere INTIME e MECCANICHE, ossia devono avere una distribuzione omogenea dei componenti A e B senza formare legami A-B. Finché riesce a distinguere i cristalli di A e B la diffusione a T maggiori è più difficile. Nelle miscele intime meccaniche non si riesce a smiscelare con una pinzetta i cristalli di A e B. Da pochi cristalli di A e B deve macinare così tanto che non si può più distinguere.

Immaginiamo che i cristalli reagiscano tra loro



il per cento atomico di A = 3  $\Rightarrow$  75% di A e 25% di B  
 Devono sapere il peso atomico per calcolare % w (le % in peso)

Peso atomico di 3A  $\cdot$  100 = % w di 3A in  $A_3B$   
 Peso molecolare di  $A_3B$

CASO COMPOSTO A FUSIONE CONGRUENTE



nel caso in cui il composto  $A_3B$  ha una certa percentuale di solubilità nell'intorno di composizioni vicine si ha allora un campo di esistenza del composto intermedio

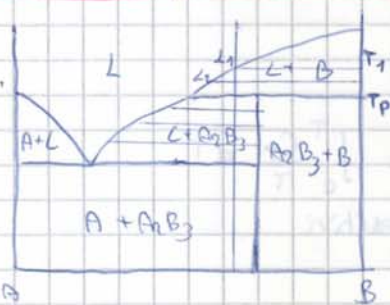
( $A_3B$  = composto intermedio con stechiometria) (S.S. soluz. solide intermedie)

S.S. INTERM. Le soluzioni solide intermedie sono sempre soluzioni ordinate e come tutte le S.S. ordinate ad alta temperatura passano a una S.S. disordinata (l'ordine di ordine disordine). Quando una coppia di solubilità si hanno celle di  $A_3B$  e anche celle con un contenuto più alto o più basso di B dipende da che composizione siamo che non formano celle  $A_3B$ .

Esempi di trasformazione ordine disordine :

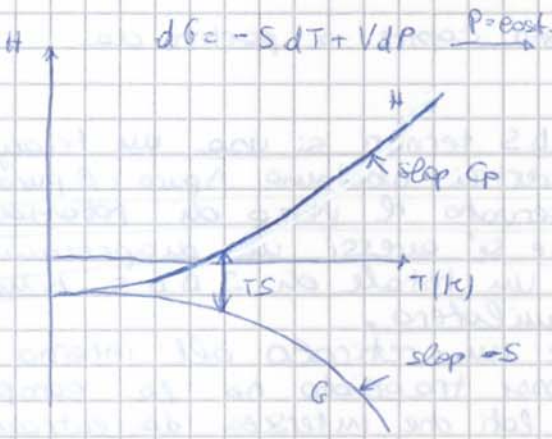


CASO COMPOSTO A FUSIONE INCONGRUENTE



$T_p$  = temperatura peritettica. Ho 3 fasi  $L, A, A_2B_3$   
 $L + A_2B_3 \leftrightarrow L + B$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS

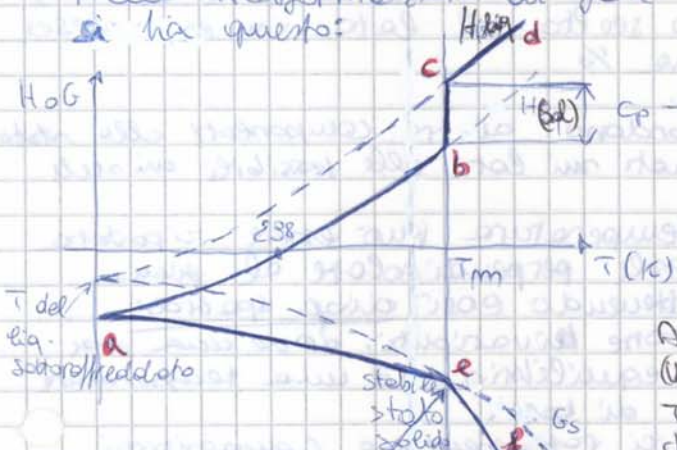


$dG = -SdT + VdP$   $P = \text{const.}$   
 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  G decresce all'aumentare di T con una velocità data da -S (-S è la pendenza)  
 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$  H cresce all'aumentare di T con una velocità data da  $C_p$ . ( $C_p$  è la pendenza)  
 • bisogna calcolare S per sapere la curva di G.  
 • @ 0 K  $G = H$  ( $TS = 0$ )  
 • All'aumentare di T S cresce v. dietro

•  $G = H - TS$

T sempre positiva  
 S sempre positiva  
 TS è sempre positivo  $\Rightarrow -TS < 0$  sempre  
 Allora  
 @ T=0  $G = H$   
 Poi ad H sottraendo sempre TS ho una curva di G che decresce sempre.

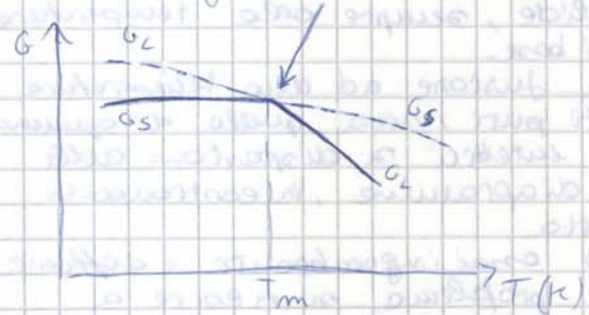
Nelle trasformazioni di fase ed esempio  $sl \rightarrow liq$  di un campato si ha questo:



$C_p \rightarrow \infty$ : perché aumentando la quantità di calore T non cresce (v. def. di  $C_p$ )  $\Rightarrow C_p \rightarrow \infty$   $C_p$  è la pendenza della curva.  
 Spiegazione:  
 • legami chimici

A tutte le T il liquido ha un'entropia (maggiore) che il solido. Quindi a base T  $G^L > G^S$  La fase liquida ha una S maggiore che il solido e  $G^L$  decresce quindi +rapidamente al ↑ T che  $G^S$   
 $\Rightarrow$  cresce T, cresce S  $\Rightarrow$  cresce TS e G decresce

punto euforico nasce dal non ricordo nel diagramma  $G(T)$  e non è derivabile



$G = H - TS$  eq. di una retta se H, T cost.  
 $y = q - mx$   
 questo è vero per piccoli intervalli di temperatura.

Significato di  $T_m$  (termodin<sup>ica</sup>): la T alla quale il solido è in equilibrio con il suo liquido e viceversa.

G = energia libera molare (1 mole =  $N_A$  di oggetti)

Le linee tratteggiate indicano le fasi metastabili.

## TRASFORMAZIONI DI FASE

Un primo approccio per la classificazione delle trasformazioni di fase è quello termodinamico. La materia subisce delle trasformazioni di fase:

- da una struttura ad un'altra (FCC → BCC;  $\alpha \rightarrow \alpha'$  Martensite)
- da liquido a solido
- da conduttore a superconduttore
- da diamagnetico a ferromagnetico
- da duttile a fragile
- da ordine a disordine

(trasformazioni di fase, classificazione termodinamica e fenomenologica)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - SdT - Tds$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + VdP + PdV$$

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - Tds$$

$$dU = Tds - pdv$$

$$dG = Tds - pdv + VdP + PdV - SdT - Tds$$

$$dG = VdP - SdT$$

$P, T$  variabili indipendenti,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \underline{V} \text{ volume} ; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \underline{-S} \text{ entropia} ; \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P = \underline{H} \text{ entalpia}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} = -V\kappa \Rightarrow \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

coefficiente di compressibilità  
La variazione del volume rispetto alla pressione

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T} \Rightarrow \underline{C_p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

capacità termica

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \frac{\partial V}{\partial T} = V\beta \Rightarrow \underline{\beta} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

coefficiente di espansione termica  
La variazione di volume rispetto alla T.

Dimostrazione  $\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} = H$

①  $P = \text{cost}$   $dS = \frac{\partial H}{T}$  (1)

$$G = H - TS$$

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{dH}{T} + H d\left(\frac{1}{T}\right) - dS \leftarrow (1)$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{dH}{T} + H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{dH}{T}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right) = H$$

Quindi le variabili  $V, S, H$  sono le deriv. prime (parziali) dell'energia libera di Gibbs, mentre  $\kappa, C_p, \beta$  sono le derivate seconde (parziali) di G.

che fonde a  $1850^{\circ}\text{C}$  e che contiene circa il 72% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Sono refrattari molto pregiati, dal alto refrattarietà e costosi, a cause delle alte temperature di elaborazione.

**Refrattari a base di allumina:** Sono ottenuti principalmente minerali chiamati bauxite, costituiti da allumina idrata, oppure bauxite allumina pura. Contengono 87-98% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e piccole quantità di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Per la loro elevatissima durezza (corindone) trovano impiego anche nella realizzazione di ruote molle abrasive.

La probabilità termica misura la tendenza di un materiale a scegliere la struttura con il più alto n° di livelli energetici piuttosto che quella con la più bassa energia termica.



Temperature  $T = 0$   $T = \infty$   
(0°K)  $T = 0$   $T = \infty$



Per bassi sottoraffreddamenti ( $\Delta T$ ) la differenza fra il  $C_p^s$  e il  $C_p^l$  può essere trascurata;  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono approssimativamente indipendenti da  $T$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_m} = L - \frac{TL}{T_m} = \frac{T_m L - TL}{T_m} = \frac{L(T_m - T)}{T_m} = \frac{L \Delta T}{T_m}$$

$$\Delta G = \frac{L \Delta T}{T_m} \quad (L = \text{calore latente di solidificazione})$$

①  $T_m - \Delta T$

(1)	(2)	(1) non c'è interfaccia s/l (solido/liquido)
		(2) nucleazione omogenea: si forma l'interfaccia s/l.
$G_1$	$G_2 = G_1 + \Delta G$	

$G_1 = V_S G_V^S + V_L G_V^L$ ;  $G_2 = G_1 + \Delta G$   
 $G_V$  = energia libera di volume, legata al volume della particella  
 $V_S$  = volume,  $A$  = area interfaccia;  $\gamma$  = tensione superficiale

$$G_2 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A \sigma \gamma_{SL}$$

$$G_2 - G_1 = V_S G_V^S + V_L G_V^L + A \sigma \gamma_{SL} - V_S G_V^L - V_L G_V^S =$$

$$= V_S (G_V^S - G_V^L) + A \sigma \gamma_{SL} = -V_S (G_V^L - G_V^S) + A \sigma \gamma_{SL}$$

L'energia in eccesso per la formazione di un'interfaccia vale:

$$\Delta G = -V_S \Delta G_V + A \sigma \gamma_{SL} \quad \text{con} \quad \Delta G_V = G_V^L - G_V^S > 0 \quad \text{e} \quad \Delta G_V = \frac{L_V \Delta T}{T_m}$$

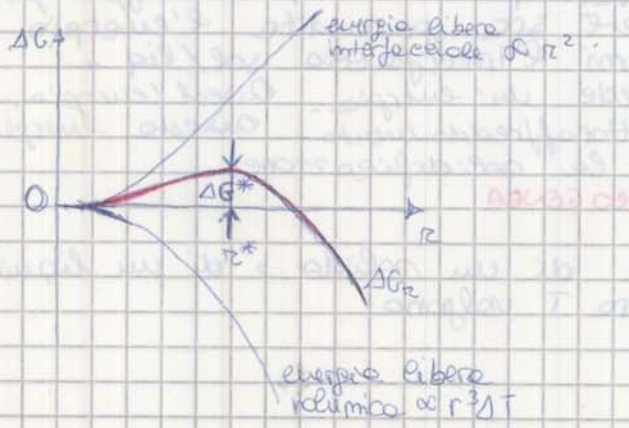
è dato dal contributo energetico volumico e superficiale, vengono trascurate le tensioni meccaniche.

$L_V$  = calore latente di solidificazione nell'unità di volume

Avremo quindi la seguente espressione della variazione dell'energia libera conseguente alla variazione del nucleo con raggio di curvatura  $r$ :

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{SL} \quad (\text{esiste un } \Delta G_r(r))$$

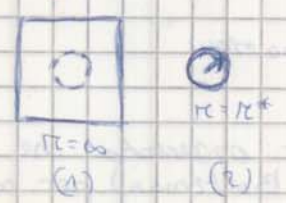
energia libera volumica  $\propto r^3 \Delta T$       energia interfacciale  $\propto r^2$



— energia libera associata alla variazione del raggio  $r$  in una nucleazione omogenea.

$r^*$  = raggio critico ( $r_{crit}$ )  
 per  $dr < r^*$  parliamo di cluster, siamo presso  $T_m$  e si è  $l_q$  si assomigliano ancora molto.  
 per  $dr > r^*$  parliamo di nuclei, siamo molto sotto  $T_m$ .

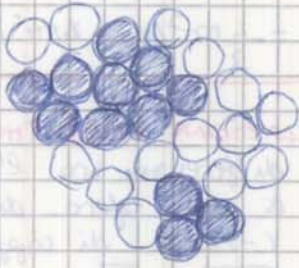
L'aumento di energia libera dovuta all'energia di interfaccia vale  $\Delta G_V = 2 \gamma_{SL}$  ed è una relazione ricavata dal fenomeno di Fibbs-Thomson.



La differenza tra una sfera d'ambiente in un materiale e una sfera solida, ossia caso in cui non c'è interfaccia ( $r \rightarrow \infty$ ) e il caso in cui c'è interfaccia ( $r = r^*$ ) vale  $\Delta G_V = 2 \gamma_{SL}$  ed è l'energia in più presente rispetto al caso 1.



**NUMERO DI CLUSTER DI RAGGIO r:**



Mediamente il  $m^{\circ}$  di clusters fondoprodotti di raggio r è:

$$m_r = m_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right)$$

$m_0 = n^0$  totale di atomi

$\Delta G_r =$  eccesso di energia libera associato al cluster (il cluster non ha raggio  $\infty$ ).

Il ritiro: il volume del liquido solidifica ~~si riduce~~ si riduce del 2%-4% esse alla  $T_m$  il liq. ha un vol del 2-4% in più del solido. Gli atomi si ~~protonano~~ ~~non~~ si clusters che diventano nuclei.

$m_r$  decresce esponenzialmente con  $\Delta G_r$ , che cresce rapidamente con r (v. curve), quindi la probabilità di trovare un certo cluster decresce rapidamente al crescere delle dimensioni del cluster.

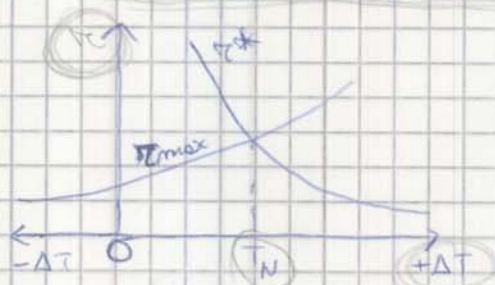
**Esercizio:**

$$m_r = m_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right), \quad \Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{sl}$$

1 mm<sup>3</sup> (a  $T_m$  ( $\sim 10^{20}$  at.) contiene mediamente  $\sim 10^{14}$  clusters di  $r = 0,3$  nm ( $\sim 10$  at.), che solo 10 clusters con  $r = 0,6$  nm ( $\sim 60$  at.)

- probabile di dimensione max del cluster nel liq  $\sim 100$  at (il più grande cluster esiste in un liq e il più grande)
- sotto  $T_m$  crescente contributo di  $\Delta G_v$  con l'effetto di curvatura la max dimensione del cluster.

Intorno alla  $T_f$  il liquido esamina fortemente ed omogeneamente ed un solido. Non bisogna confondere il liq con una struttura disordinata, si ce un aumento di volume ma dovuto alle espansioni. In condizioni prossime alla  $T_f$  ci sono molti cluster tra questi ce n'è qualcuno di raggio maggiore  $r = r_{max}$ , quando  $r_{max}$  si appropia  $r^*$  si dice a  $T_N$ .



La nucleazione omogenea avviene quando il liquido raggiunge un sottoraffreddamento  $T_N$ . Le  $T_N$  si trova in corrispondenza dell'intersezione  $r_{max}$  con  $r^*$ , ossia quando  $r_{max} = r^*$ .

(Approccio energetico) La formazione del nucleo critico, può essere considerata un processo attivato termicamente, cioè un cluster "tipo solido", può essere in grado di vincere la barriera di nucleazione  $\Delta G^*$  prima di diventare un nucleo stabile. Poiché la possibilità di raggiungere questa energia è proporzionale a  $\exp(-\Delta G^*/kT)$ , la nucleazione diventa possibile quando  $\Delta G^*$  si riduce sotto al suo valore critico ( $\sim 55kT$ ).

## NUCLEAZIONE ETEROGENEA

La nucleazione eterogenea ha luogo soprattutto sulla parete del crogiolo perché qui il raffreddamento non è omogeneo, dal momento che lì sono minori e poi all'interfaccia S/L si interseca l'interfaccia S/L.



### Fonderia e Acciaieria

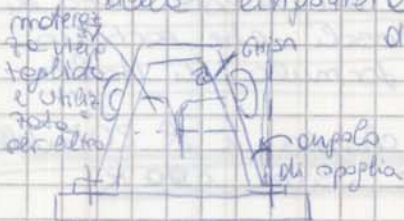
**Fonderia** => produce getti. Esempio le ghise (basso eutettico, poco ritiro perché la ghisa che si forma si espande), le leghe di Al, bronzo e acciaio fuoriescono dalle fonderie.

- > fonderie
- si colano in una forma che deve resistere alla pressione metallostatica del prodotto fuso
- le forme possono essere e perdere (materiali refrattari: zirconia. Pote essere stabile ad alte T). A volte quando le forme sono metalliche si dice colata in caudiglia (resistere alla pressione metallostatica alle alte T, alle deformazioni). Se la forma è a perdere allora questa viene distrutta e si estrae <sup>il prodotto</sup> finito. Raramente le fonderie producono lingotti non più diffusi i getti in ghise che non sono in lingotti come gli acciai che, poi devono essere lavorati.

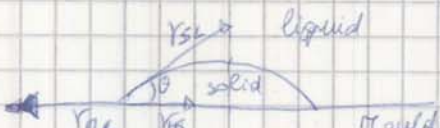
**LACCIAIERIA** => un grosso reattore cilindrico fa da convertitore, si mette un materiale metallico per ossidazione si scioglie (reazione di Boudoung diminuisce l'ossidazione non c'è fusione ma evaporazione e la cenice si scioglie) si ottiene dell'acciaio liquido, la raffineria viene colata in una forma, che in una

**lingottiera** (colata = to cast, getti = castings, forma = mould

mold in americano). La lingottiera è fatta da una spessa lastra di acciaio nella quale viene posato un capotubo cilindrico incastrato alla base da due cerniere. La struttura avviene con una gru che solleva delle greechie saldate sul cilindro della lingottiera, con dei forchettoni. Per il distacco vengono utilizzati delle vernici distaccanti in grafite. Il lingotto viene poi lavorato per formare i semilavorati. Il lingotto quindi è il prodotto di partenza dei semilavorati.



l'angolo di apertura dipende da ciò che si colerà. Ci sono ≠ lingottiere



$$\gamma_{SL} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad \cos \theta = (\gamma_{SL} - \gamma_{SM}) / \gamma_{SL} \quad \text{ottimizza la forma}$$

dell'embrione e condizione se la parete della forma ritorna piana.

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \gamma_{SL}^3 \bar{V}_m^2}{3 \gamma_{SL}^2} \cdot \frac{1}{\Delta T^2} \quad \text{La Maat riguarda il termine } \gamma_{SL}^3 \text{ cercando di renderlo minimo.}$$