



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1524A -

ANNO: 2015

# A P P U N T I

STUDENTE: Rinaldi

MATERIA: Scienza dei Materiali partel. Prof.Spriano

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

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

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

# SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI AA 2013-2014

Corso INTEGRATO

Docente: SILVIA SPRIANO

Silvia.spriano@polito.it

Materiali: SLIDE  
TESTO - CALUSTRER, EDISES, "Scienza ed Ing. dei Materiali, una introduzione"

## PROGRAMMA + DIFFUSIONE

### • PARTE 1

- ✓ 1 Classificazione dei materiali
- ✓ 2 Strutture cristalline dei materiali + dispense
- ✓ 3 Difetti reticolari + Diffusione
- ✓ 4 Diagrammi di stato + dispense
- ✓ 5 Proprietà meccaniche + dispense
- ✓ 6 Proprietà termiche + dispense

- LABORATORIO DIDATTICO TEST MECCANICI : Introduzione alla MISURA delle PROPRIETÀ MECCANICHE + STRUTTURE METALLOGRAFICHE

### Esercitazioni:

- Diagrammi di stato
- Cristallografia
- Prop. meccaniche e termiche

### • PARTE 2 + dispense

- ✓ 7 Classificazione dei combustibili
- ✓ 8 Proprietà dei combustibili
- ✓ 9 } Inquinanti  
Dispositivi anti-inquinamento (auto) Es

### • PARTE 3 Materiali

- 10 Polimeri
- 11 Ceramici avanzati
- 12 Vetri
- 13 Compositi

Es

# LA SCIENZA DEI MATERIALI

*cioè la classificazione dei Materiali*

*Studia le correlazioni tra comportamenti macroscopici dei materiali e la loro struttura.*

## PROPRIETÀ ↔ STRUTTURA

*↳ disposizione degli atomi nel materiale*

### LA SCIENZA DEI MATERIALI (2)

La **Scienza dei Materiali** studia le relazioni che intercorrono fra i processi produttivi, la struttura, le proprietà e le prestazioni in opera dei materiali

Le **proprietà** sono il modo in cui il materiale risponde all'ambiente in cui si trova ed alle sollecitazioni (meccaniche, chimiche, termiche, campi elettrici/magnetici.....) esterne

### LE PROPRIETÀ DEI MATERIALI

Le proprietà **meccaniche** → risposta alle sollecitazioni meccaniche: deformazione elastica, plastica, carico massimo, frattura etc.

Proprietà **termiche** → sono collegate alla trasmissione del calore, alla dilatazione termica ed alla capacità termica

Proprietà **elettriche** e **magnetiche** → risposta ai campi elettrici e magnetici, conducibilità elettrica, etc.

Proprietà **ottiche** → comprendono l'assorbimento, la trasmissione e la diffusione della luce

Proprietà **chimiche** → stabilità/reattività per contatto con l'ambiente, resistenza alla corrosione

*Quelle di nostro interesse.*

CARICO di  
SNERVAMENTO



CARICO

BASSO

COMPORTAMENTO...

ELASTICO  
Deformazione Reversibile

PLASTICO  
Deformazione Irreversibile

FRATTURA

MATERIALE...

FRAGILE: Poca Def. Plastica

DUTTILE: Molta Def. Plastica

FRAGILE: di SCHIANTO, senza  
preavviso

DUTTILE: PROGRESSIVA  
il pezzo da avvisare  
- gli è della sua futura  
frattura.

Materiale rigido e elastico  
differiscono per il GRADO di  
DEFORMAZIONE.

Appartenenza stretta degli  $e^-$  ad uno Ione

## II LEGAME IONICO - PRIMARIO

**Legame ionico** Valenza Positiva Valenza Negativa  
 Tra elemento **metallico (M)** e non metallico (X):

Il metallo cede un elettrone al non metallo

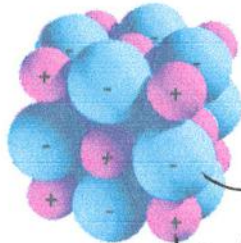
Si formano gli ioni  $M^+$  ed  $X^-$

Si crea una forza di attrazione di tipo coulombiano

**Legame a-direzionale** (No direzioni preferenziali nello spazio)

E' il legame più diffuso fra i **ceramici (ossidi)**

Esempio:  
 il cloruro di sodio



Quelli tradizionali sono costituiti da ossidi

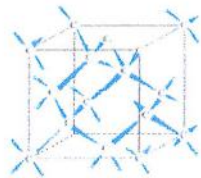
Atomi più grandi perché hanno acquistato  $e^-$ .

hanno perso  $e^-$

## II LEGAME COVALENTE - PRIMARIO

**Legame covalente**

Gli elettroni sono condivisi fra gli atomi per saturarne la valenza. L'esempio più semplice è la molecola di  $H_2$ , dove gli elettroni permangono per un tempo identico intorno a ciascuno dei due nuclei → realizzazione del **legame direzionale** (individuo una direzione nello spazio tra 2 atomi)



**Diamante**  
 (ceramico)  
 AVANZATO

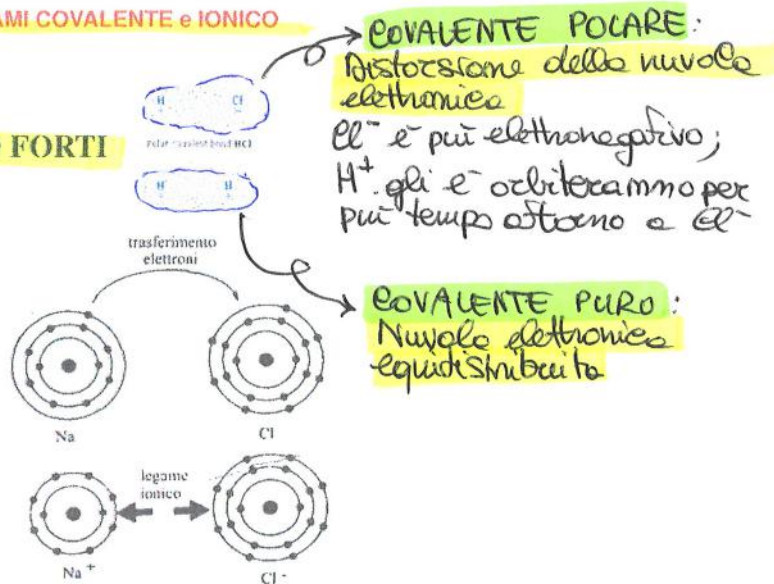
Nell'ambito dei materiali è il legame presente nel **diamante** e nei **carburi/nitruri** (ceramici avanzati)

Gli  $e^-$  appartengono ad una coppia di atomi

### AFFINITÀ FRA I LEGAMI COVALENTE e IONICO

Più forti del legame metallico

- **LEGAMI MOLTO FORTI**
- **ELETTRONI LOCALIZZATI**



**COVALENTE POLARE:**

Distorsione della nuvola elettronica  
 $Cl^-$  è più elettronegativo;  
 $H^+$  gli  $e^-$  orbitano per più tempo attorno a  $Cl^-$

**COVALENTE PURO:**

Nuvola elettronica equidistribuita

## APPLICAZIONI DEI CERAMICI

Negli ultimi decenni l'uso dei ceramici avanzati è cresciuto nel settore automotive e ing. meccanica.

Le principali caratteristiche sono:

**ALTO PUNTO DI FUSIONE**  $\rightsquigarrow$  Applicazione: Motori

**OTTIMO POTERE DI ISOLAMENTO TERMO-ELETTRICO**

**BUON RAPPORTO COSTO-DURATA-FACILITÀ DI IMPIEGO**

(se comparati con i metalli)

I prezzi sono ragionevoli e meno che non si parli di Ceramici Avanzati.

## ESEMPI DI APPLICAZIONE

Impulso meccanico  $\rightarrow$  Risposta elettrica e viceversa  
Sensori e Trasduttori

Le proprietà piezoelettriche di alcuni ceramici li rendono ideali per applicazioni nel campo della sensoristica.

(parking aids, alarm systems, wheel balancing, engine knock sensors and ignition systems)

I sensori ceramici infatti sono:

- Robusti
- Compatti
- Non hanno parti mobili soggette quindi ad usura
- Affidabili (long-term reliability) anche in ambienti aggressivi

## ESEMPI DI APPLICAZIONE (2)

$\rightarrow$  e' anche l'attrito

Guarnizioni, Cuscinetti, Valvole

I ceramici tecnici come ALLUMINA (ossido di alluminio) e ZIRCONIA (ossido di zirconio) offrono:

- **Alta resistenza meccanica**
- **Stabilità dimensionale ad alta temperatura**
- **Eccellente stabilità chimica**

Possono quindi essere usati come guarnizioni degli iniettori, cuscinetti di pompe e parti di valvole.

**A SECONDA DEL TIPO DI POLIMERO SI POSSONO AVERE FORZE INTERMOLECOLARI DI DIVERSA NATURA E DIVERSA FORZA DI LEGAME**

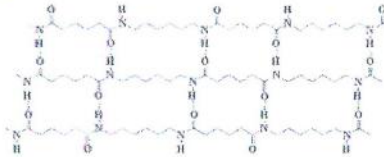
POLIMERI COME IL **NYLON** CHE CONTEGONO GRUPPI -N-H (parziale carica positiva) e GRUPPI -C=O (parziale carica negativa) hanno legami idrogeno piuttosto forti => alta resistenza meccanica ed alti punti di fusione (250°C)

le fibre di Nylon sono molto resistenti

parzialmente negativo

parzialmente positivo

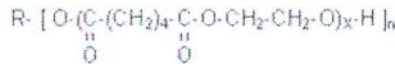
Nelethtopositivo? O elettonegativo? Tra NH e CO si instaura un legame ad H molto forte tra i dipoli permanenti



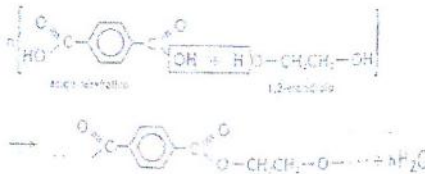
Nel nylon 6,6 gli atomi di ossigeno carbonilico e gli atomi di idrogeno amidico possono formare legami di idrogeno uno con l'altro. Questo permette alle catene di allinearsi in modo ordinato per formare le fibre.

POLIMERI COME I **POLIESTERI** CHE HANNO GRUPPI C=O E GRUPPI -C-H HANNO INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO CHE SONO PIU' DEBOLI DEI LEGAMI IDROGENO (le cariche parziali sono più deboli perché manca un atomo elettropositivo come N) => punti di fusione (190 °C) e resistenza meccanica inferiore, ma maggiore flessibilità

I punti ad H sono più deboli in quanto l'elemento fortemente negativo (come N) che portava ad avere dipoli permanenti consistenti.



TERITAL (polietilene tereftalato: **PET**) per reazione di policondensazione



legami molto deboli Dipoli temporaneamente indotti

POLIMERI COME IL **POLIETILENE** HANNO SOLO DIPOLI TEMPORANEI INDOTTI NON PERMANENTI DOVUTI ALLA REPULSIONE FRA LA NUOVOLA ELETTRONICA DI UNA CATENA E QUELLA VICINA=> punti di fusione e resistenza meccanica ancora più bassi (140 °C)



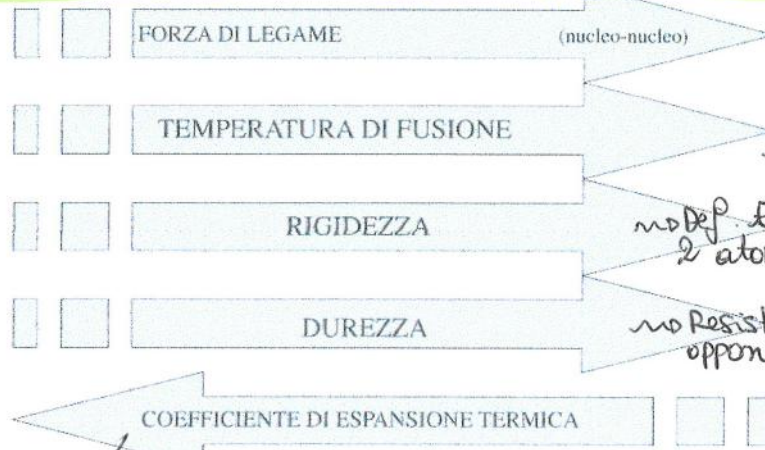
T<sub>f</sub> di fusione basse rispetto a quelle che caratterizzano gli altri legami (da 80° a 250° circa). la variabilità di T<sub>f</sub> è data dalla differenza di forze di legame tra le varie macromolecole (T<sub>f</sub> dipende anche dalla lunghezza delle macromolecole)



# CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI

## TIPO DI LEGAME

VAN DER WAALS    METALLICO    IONICO    COVALENTE



legame forte più è alta la  $T_f$

no def. elastico: allontanano 2 atomi tra loro.

no resistenza che il materiale oppone alla scalfittura.

Dilatazione del solido per aumento di  $T$   
legame debole → poca energia termica da grande espansione

## MATERIALI CON DIVERSI LEGAMI

NELLO STESSO MATERIALE SONO DISTINGUIBILI DUE (o più) LEGAMI DI NATURA DIVERSA

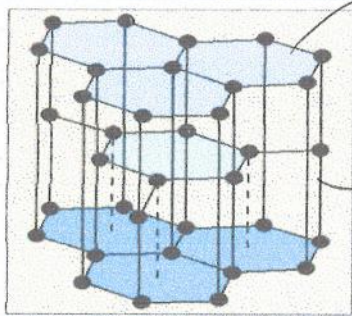
Es.: GRAFITE → Covalente + Van der Waals

Diamante: solo legame covalente

**Il legame chimico nei solidi - 20 / 21**  
Legami misti

In alcuni solidi esistono più tipi di legami. La grafite è la forma cristallina stabile del carbonio (il diamante è termodinamicamente stabile alle altissime pressioni e temperature). Gli atomi di carbonio nei piani esagonali sono uniti da legami covalenti (la loro distanza è 0,35 Å), mentre le forze fra i piani, distanziati 0,34 Å, sono deboli, del tipo delle forze di Van der Waals. I piani, per questo, scorrono facilmente gli uni sugli altri, e a ciò si devono le proprietà lubrificanti della grafite che - fra l'altro - può sopportare temperature alle norme superare.

Una struttura ionica si presenta anche in fosforo, arsenico e antimonio.



→ ESAGONI: legame covalente

→ TRA PIANI: legame Van der Waals (i piani scivolano)

le proprietà chimiche variano in modo graduale (Vedi Tavola Periodica)

## LEGAMI MISTI

IN UN MATERIALE C'E' UN SOLO TIPO DI LEGAME. CHE HA CARATTERISTICHE INTERMEDIE FRA I DIVERSI LEGAMI CHIMICI. L'esistenza di questi legami deriva dal fatto che lungo la tavola periodica c'è graduale cambiamento di proprietà degli elementi



Materiali per l'elettronica

- ✓ **ionico-covalente** (semiconduttori GaAs, ZnS),
- ✓ **metallico-covalente** (Si e Ge),
- ✓ **metallo-ionico** (composti intermetallici),  
↳ molto resistente



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

La velocità di raffreddamento dipende dal materiale

Tutti i materiali hanno entrambe le strutture sebbene a volte non siano ancora state raggiunte scientificamente

Gli AMORFI sono più RARE:

Si ottiene raffreddando a velocità assurdamente elevate costi molto elevati

Es: i vetri dopo migliaia di anni diventano opachi che vuol dire aver raggiunto la struttura cristallina

Diversamente da ciò per i materiali metallici è più facile ottenere la struttura cristallina che quella amorfa

## CLASSIFICAZIONE PER APPLICAZIONI



## CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI 3



## MATERIALI COMPOSITI

**OBIETTIVI: unire le buone proprietà di materiali diversi associati in un solo materiale**



# STRUTTURA DEI MATERIALI

## STRUTTURA DEI MATERIALI

- **CRISTALLINA** → **ORDINATA**  
metalli, ceramici
- **AMORFA** → **DISORDINATA**  
vetri, polimeri amorfi
- **SEMICRISTALLINA: ZONE ORDINATE E ZONE DISORDINATE NELLO STESSO MATERIALE**  
Polimeri semicristallini, (vetroceramici)



# STRUTTURA CRISTALLINA

## CELLE CRISTALLINE

Le descrivo con

1.  $a, b, c$  parametri di cella (lunghezza dei vettori)
2.  $\alpha, \beta, \gamma$  angoli di cella (angoli tra i vettori)

La distanza di legame è dell'ordine degli Angstrom

- definiti i parametri e gli angoli di cella, e' possibile conoscere la struttura di un qualsiasi materiale cristallino
- $a, b, c$  valgono circa  $0,1-0,26$  nm a T ambiente e in assenza di forze applicate dall'esterno

Obiettivo base: ottenere una struttura al minimo di Energia

Gli atomi hanno più energia  $\Rightarrow$  Maggiori vibrazioni degli atomi  $\Rightarrow$  Si dispongono più lontani per mantenere una configurazione stabile.

## CELLE CRISTALLINE (2)

- $a, b, c$  variano con la T e con l'applicazione di carichi
- A 0 K (zero assoluto) gli atomi sono fermi sulle posizioni di equilibrio
- al crescere della T oscillano intorno alle posizioni di equilibrio provocando effetti macroscopici quali la dilatazione termica e poi la fusione.

Esiste un coefficiente di dilatazione termica a cui sono legati

A BASSI CARICHI vi è una deformazione elastica reversibile

(Gli atomi si allungano meno per effetto del carico, si comprimono

Le celle si dilatacono, gli atomi si allontanano fino ad arrivare a fusione in cui si sono rotti i legami tra gli atomi.

CELLE UNITARIE PIÙ GRANDI

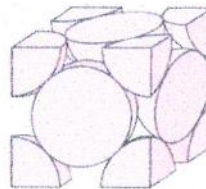
in realtà non sono fermi

NO CELLA UNITARIA MA LIQUIDO SEMPRE AMORFO.

## LA CELLA UNITARIA

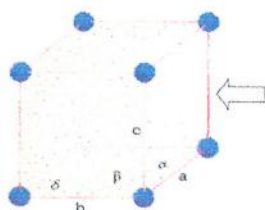
Per studiare le strutture cristalline è utile considerare gli atomi come sfere rigide con raggio ben definito

La distanza minima fra due atomi uguali è pari al diametro



per lo più pieni, gli spazi vuoti sono gli interstizi

Rappresentazione realistica: sono quasi a contatto!



Possiamo anche considerare la struttura cristallina come un reticolo: griglia tridimensionale nella quale i punti di intersezione fra le varie linee coincidono con i centri delle posizioni occupate dagli atomi

Rappresentazione non realistica  $\rightarrow$  ci dà l'idea che il volume è principalmente vuoto: ASSURDO!

## STRUTTURE CRISTALLINE

Per riempire lo spazio con una disposizione ordinata e periodica di atomi, ci sono:

appena descritti

7 SISTEMI CRISTALLINI

Da cui si ricavano, considerando che ogni sistema cristallino può avere più varianti.

14 RETICOLI (DI BRAVAIS)

Considerando che in ogni nodo posso avere più atomi, si ottengono

230 CLASSI CRISTALLINE

Ne studieremo 3.

Generalmente  $\left. \begin{matrix} \text{CRISTALLINI} \\ \text{(AMORFI)} \end{matrix} \right\}$  sono  $\left. \begin{matrix} \text{OPACHI} \\ \text{LUCIDI} \end{matrix} \right\}$  ma...

Applicazioni tecnologiche avanzate difficili da riprodurre con sintesi industriale

Non tutti i CRISTALLINI sono opachi, dipende dal TIPO

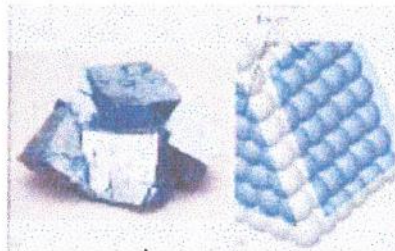
TIPI DI SOLIDI CRISTALLINI - monocristallini

**Materiali a singolo cristallo (monocristallini)** : gli atomi sono perfettamente ordinati secondo una ripetizione periodica per tutto il solido senza interruzione.

Quelli che chiamiamo -mo CRISTALLI

Le celle cristalline sono orientate allo stesso modo per formare un monocristallo

Facendo un unico cristallo gli atomi al suo interno vedranno la cella ripetuta in maniera perfettamente regolare.



Se la cella è cubica  $\Rightarrow$  l'oggetto sarà cubico  
Ecco l'oggetto infatti presenta la stessa forma della cella



Cristalli singoli di fluorite

Se il monocristallo è libero di crescere  $\rightarrow$  il cristallo assume una forma geometrica regolare, che riprende quella della cella unitaria

Esempio: silicio per microelettronica,  $\text{LiNbO}_3$ , pale di turbina

**TIPI DI SOLIDI CRISTALLINI - policristallini**

DINAMICO e LUNGO RAGGIO

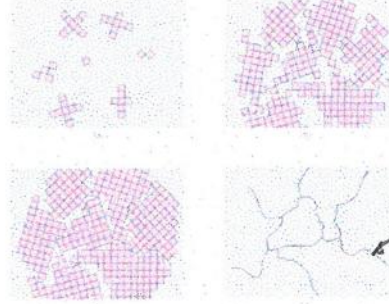
**Materiali policristallini:**

La maggior parte dei materiali con cui abbiamo a che fare sono metallici e sono di questo tipo

Gran parte dei solidi (metalli, ceramici) sono costituiti da un aggregato di molti piccoli cristalli o **grani**

Infatti avviene che le celle cristalline si accrescano senza che vi siano le condizioni perché si orientino allo stesso modo.

In generale, i materiali cristallini sono **POLICRISTALLINI** (es. metalli, ceramici)



Grigio = Metallo fuso cioè sugli atomi slegati fra di loro

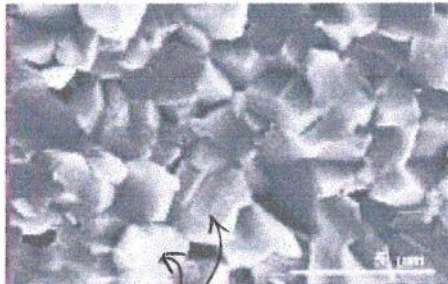
→ **Bordi di GRANO** cioè le Superfici di confine tra più grani.

Crescita dei grani cristallini

\* Man mano che si solidifica sempre meno atomi sono slegati nel liquido e aumenta la parte cristallina, quando il liquido sta per scomparire i cristalli si toccano fra di loro e smettono di crescere

- Ricreare la cella unitaria e la sua ripetizione
  - In zone diverse la cella è orientata in maniera diversa da un grano all'altro (e usualmente)
- ↓
- Ciascuna ZONA è un CRISTALLO o un GRANO

**Solidi policristallini**



↓  
i GRANI possono essere visibili a occhio nudo es: ZINCO

- Dove non ci sono le celle c'è metallo fuso

↓  
NON CHE AVIENE SOLITAMENTE

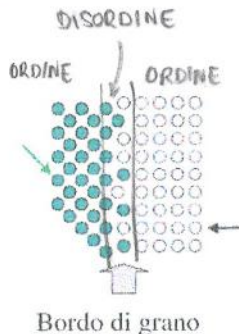
GRANI con STESSA STRUTTURA PERCHÉ STESSA CELLA

I metalli sono policristallini perché derivano da un processo di fusione ed essendo cristallini hanno una temperatura di fusione e di solidificazione precise. Nel metallo fuso vi è una tale Energia cinetica che non si sono formati ma gli atomi. Man mano che il metallo si solidifica aumenta la parte cristallina perché gli atomi si accorgono che possono raggiungere un livello Energetico più basso (maggiore Stabilità) se si aggregano creando dei solidi.

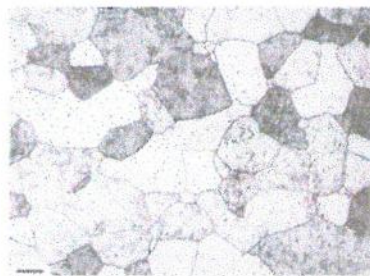
**TIPI DI SOLIDI CRISTALLINI - policristallini (2)**

In diversi punti del fuso, regolate la redistribuzione gli atomi si aggregano a fare la cella unitaria perché raggiungiamo a quella l'una condizione energetica vantaggiosa se invece di essere slegati (LIQUIDO) formano dei legami (SOLIDO)

Vi è una **DISCONTINUITA'** nelle regioni di confine fra un grano e l'altro → tali zone sono denominate **bordi di grano**

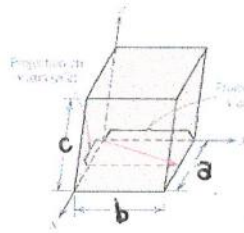
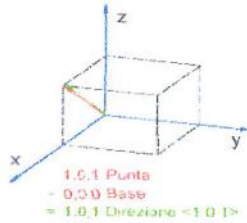
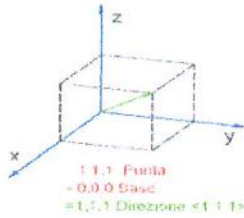


→ A seconda delle cond. chimiche e di equilibrio si andranno a porre alla distanza di legame (in cui hanno il minimo di Energia) e a seconda delle chimiche andranno a fare la cella unitaria che gli compete. Ciascuna cella è destinata a crescere e a dare origine a un piccolo cristallino \*



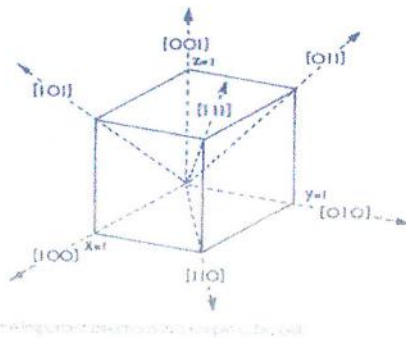
Acciaio inox policristallino al microscopio ottico

Non è una  $\delta$  a spessore nullo, ma ha un relativo volume di qualche atomo disordinati



- 1 ✓ Vettore passante per l'origine
- 2 ✓ Lunghezza della proiezione del vettore su ciascuno dei tre assi (dimensioni a,b,c della cella unitaria) **MASSO come u.m. a**
- 3 ✓ Riduzione dei numeri ottenuti al più piccolo valore intero
- 4 ✓ Gli indici sono posti in parentesi quadre
- 5 ✓ Gli indici negativi sono rappresentati con una barra sopra l'indice stesso

	x	y	z
1 Proiezioni	a/2	b	0c
2 Proiezioni (in termini di a, b, c)	1/2	1	0
3 Riduzione	1	2	0
4 Rappresentazione in parentesi	[1 2 0]		



Definiamo una convenzione per i piani

- $[x,y,z]$ : direzione zettedoro
- $\langle x,y,z \rangle$ : famiglia di direzioni
- $(x,y,z)$ : 1 piano
- $\{x,y,z\}$ : famiglia di piani

**PIANI CRISTALLOGRAFICI**

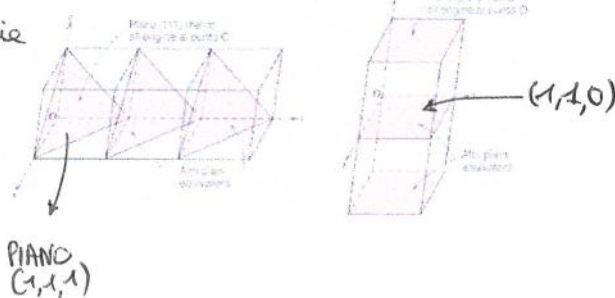
I piani reticolari, ad eccezione dell'esagonale, sono rappresentati dagli indici di Miller (hkl). 3 numeri che identificano univocamente un piano

Gli indici di Miller sono i reciproci (normalizzati a numeri interi) delle intersezioni del piano con gli assi di riferimento.

Piani tra loro paralleli sono equivalenti e hanno indici uguali. Si indicano con la notazione {hkl}. **FAMIGLIA DI PIANI**

$\{1,0,0\}$   
Vuol dire i piani:  
 indici positivi:  $\left. \begin{matrix} 100 \\ 001 \\ 010 \end{matrix} \right\}$   
 indici negativi:  $\left. \begin{matrix} \bar{1}00 \\ 0\bar{0}1 \\ 01\bar{0} \end{matrix} \right\}$   
 Piani //  $\rightarrow$

Intersezioni unitarie





Studieremo 3 tipi di strutt. cristalline



# STRUTTURE DEI MATERIALI METALLICI

Le proprietà  
dipendono dai  
legami chimici

## LA STRUTTURA CRISTALLINA DEI METALLI

- Il legame metallico è NON-direzionale, quindi: (abbiamo solo bisogno che le sfere stiano selettamente)
  - no restrizioni nel numero degli atomi vicini e nelle loro posizioni
  - presenza di un grande numero di atomi e di un elevato grado di impacchettamento di atomi vicini
  - le sfere rappresentano gli atomi

es: sfere in una scatola senza vincoli ⇒ le posso compattare il più possibile

(se invece fossero vincolate in direzione di legame non potremmo compattare al massimo e avremmo il LEG. COVALENTE)

Tre strutture principali dei metalli:	Cubica a facce centrate (CFC o FCC)
	Cubica a corpo centrato (CCC o BCC)
	Esagonale compatta (ESC o HCP)

acronimo italiano

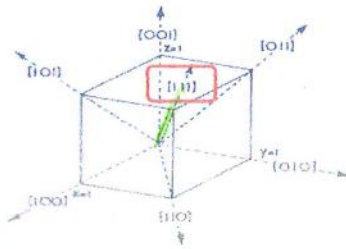
acronimo inglese

## LA STRUTTURA CRISTALLINA DEI METALLI (2)

Queste strutture sono più frequenti perché ad **alto impacchettamento** e quindi una maggiore vicinanza degli atomi

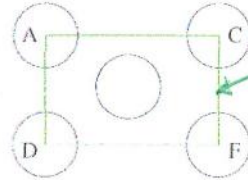
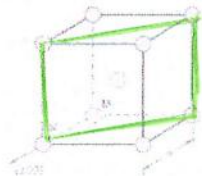
Tanto più gli atomi sono densamente impacchettati tanto più basso è il livello energetico del cristallo e quindi tanto più esso è **termodinamicamente stabile**.

La natura tende alla STABILITÀ TERMODINAMICA cioè al minimo di Energia e ciò è realizzato quando sono + vicini, le strutture cristalline che permettono agli atomi di essere più vicini possibili sono queste



la Direzione a più alto impacchettamento nel reticolo BCC è la  $\langle 111 \rangle$  cioè la diagonale del cubo (cioè a parte di lunghezza attraverso cui atomi possono toccarsi)

I metalli con strutt. bcc si deformano lungo questa direzione.



PIANO (1,1,0)  
Su cui gli atomi sono più vicini possibili, e più elevata densità atomica per il reticolo C.C.C

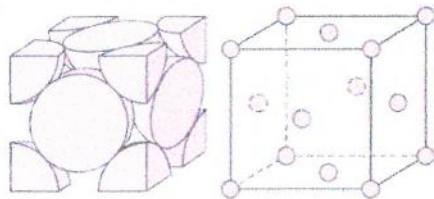
Densità planare:  $= 0.88 = 88\%$   
(è tra le più alte, lo più alto in questa struttura cristallina)

IL PIANO (110) È IL PIANO A PIÙ ELEVATA DENSITA' PER IL BCC

LA DENSITA' PLANARE È MINORE CHE NEL PIANO A MASSIMO IMPACCHETTAMENTO DEL FCC (vedi dopo)

### LA STRUTTURA CRISTALLINA CUBICA FACCE CENTRATE (CFC, FCC)

La struttura cristallina cubica a facce centrate è caratterizzata da una cella unitaria cubica, con gli atomi disposti ai vertici del cubo e al centro di ciascuna faccia



Esempi: <sup>Metalli</sup> rame, alluminio, oro e il Ferro ad alta T

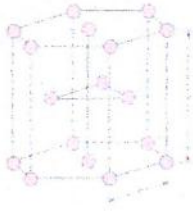




**LA STRUTTURA CRISTALLINA  
ESAGONALE COMPATTA (ES.C, HCP)**

**Facce sup. e inf.** (sei atomi disposti a formare un esagono regolare che contiene un atomo nel suo centro)  
+ **Piano intermedio** (costituito da tre atomi)

*1 atomo sulle facce opposte in maniera alternata.*



**n. Atomi per cella = 6**

**n. coord. = 12**

**FCA = 0,74**

Esempi: cadmio, magnesio, titanio, zinco

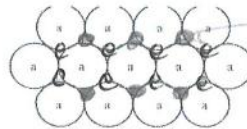
*imp per le leghe leggere*

*Le strutture HCP e FCC sono correlate*

**IMPILAGGIO DEI PIANI**

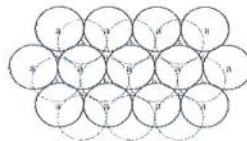
*creando di occasione quanto più le sfere.*

**Primo strato:**  
sfere disposte a stretto contatto e massimo impacchettamento



*sfere*

**Secondo strato:**  
Ogni sfera a contatto con tre sfere del piano base (punti B).  
Il 50% delle cavità del primo strato occupate dagli atomi nel secondo strato.



*In e ci sono gli interstizi*

*per la compattezza è uguale*

**Terzo strato:**  
Due diverse collocazioni.  
a) Sopra i vuoti del primo strato non occupati dal secondo (C)  
b) In corrispondenza delle sfere del primo piano (A).



Due differenti **distribuzioni spaziali**:  
sequenza ABCABCABC... (reticolo FC)  
sequenza ABABAB... (reticolo EC)

*differiscono per un piano*

**IMPILAGGIO DEI PIANI (2)**

HCP

FCC

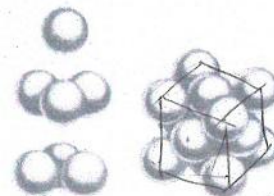
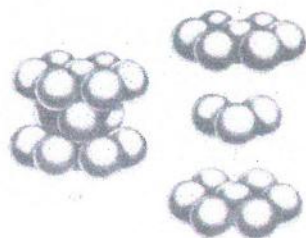
*lo chiamo ABA  
E' un ret. cubico*

*lo chiamo ABA  
E' un ret. ESAGONALE COMPATTO*

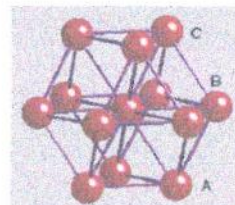
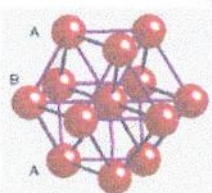
*FACE CENTRATE*

*COMPATTO*

*(in tutti nella cella unitaria è evidente)*



*fuorubusto in diagonale*



Aumentando la  $T$  aumentano le vibrazioni e gli atomi.

## POLIMORFISMO

A seconda di come e quanto vibrano e sono delle strutture che sono stabili cioè al minimo di  $E$  e **TAMBIENE** ma non lo sono più ad alta  $T$  quando le vibrazioni sono migliori. Gli atomi si spostano e creano altre strutture cristalline in cui ci possa essere un minimo di  $E$ .

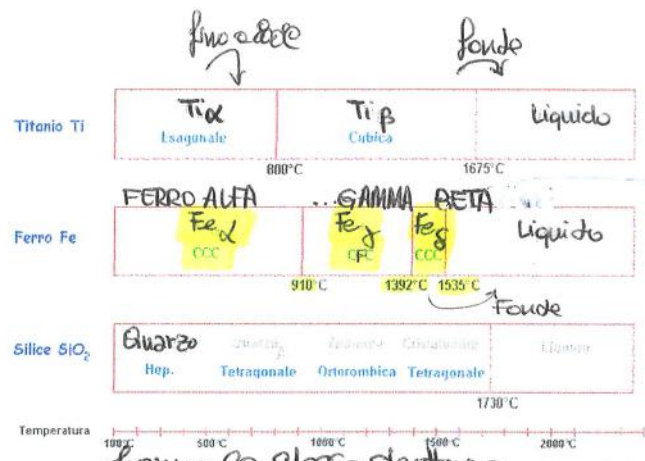
È possibile che il solido **CAMBI LA SUA STRUTTURA CRISTALLINA** durante il riscaldamento (POLIMORFISMO) per reazione allo stato solido  
 esempi di polimorfismo: **Ti, Fe, SiO<sub>2</sub>**  
 Il polimorfismo provoca variazioni nelle proprietà dei materiali (Volume, coefficiente di dilatazione termica, conducibilità termica, modulo elastico, densità....)

→ cambiando la  $T$   
 ↳ Riguarda tutti gli acciai, ossidi

non solo  $H_2O$ , può avere cambiamenti immediati che possono portare a rottura, appena cambia  $T$   
 Le **trasformazioni allotropiche** comportano una **variazione di volume** che porta alla formazione di **stress residuo** nel materiale, che possono indurre **fratture** nei materiali fragili.

⇒ SE CAMBIA LA STRUTTURA CRISTALLINA CAMBIANO LE PROPRIETÀ, ecco perché ci interessa il polimorfismo

## POLIMORFISMO (2)



Può verificarsi anche negli ossidi

hanno la stessa struttura perché Fe  $\beta$  essendo ad alta  $T$  ha il parametro  $a$  di cella  $f$  a molto più grande di Fe  $\alpha$  (infatti ad alta  $T$  gli atomi di Ferro stanno vibrando molto ed hanno spazi diversi in cui vibrare)

## SPAZI INTERSTIZIALI

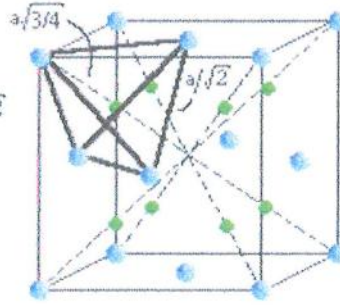
Le celle non sono piene al 100% ma ci sono ↑

## INTERSTIZI TETRAEDRICI (2)

Nel reticolo FCC ci sono

8 lacune tetraedriche per ogni cella unitaria

i cui centri sono verdi (delle lacune) i centri degli atomi sono blu



● interstizi tetraedrici  
● atomi del materiale

Struttura più compatta, meno spazio vuoto localizzato però in pochi interstizi

fattore di compattamento atomico 68% cubico e 74%

La struttura del BCC è meno compatta di FCC  
 ⇒ Mi aspetto che in BCC ci sia più spazio vuoto però questo è suddiviso in una miriade di interstizi piccoli  
 (In FCC sono 8 vuoti, in BCC sono 4x6 vuoti)

## INTERSTIZI TETRAEDRICI (4)

BCC: 4 siti tetraedrici per ognuna delle 6 facce

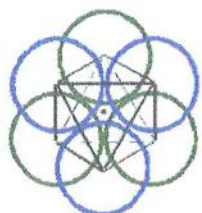
Molti spazi tetraedrici, ciascuno di piccole dimensioni.



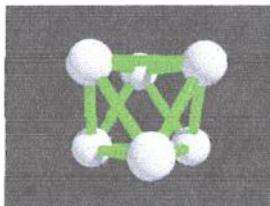
## INTERSTIZI OTTAEDRICI

Sovrapporre due terne triangolari di sfere <sup>zutate</sup> sfalsate tra loro di 60°

Si forma una lacuna a forma di ottaedro



Octahedral

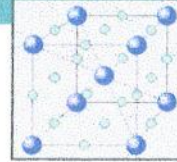
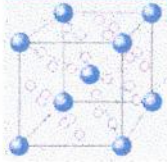


## RIASSUMENDO

NEL RETICOLO BCC CI SONO

**MOLTE LACUNE OTTAEDRICHE E MOLTE LACUNE TETRAEDRICHE TUTTE DI PICCOLE DIMENSIONI**

IN PARTICOLARE LE LACUNE OTTAEDRICHE DEL BCC SONO PIU' PICCOLE DELLE LACUNE TETRAEDRICHE DEL BCC E COSTITUISCONO L'INTERSTIZIO DI DIMENSIONI MINORI FRA TUTTI GLI INTERSTIZI DI FCC E BCC



*le lacune sono le più piccole del BCC*

La struttura BCC (non closed-packed) ha maggior volume libero ed esso è suddiviso in un gran numero di piccoli interstizi ottaedrici (molto piccoli) e tetraedrici.

### Siti ottaedrici

Raggio sito ottaedrico in un reticolo BCC =  $0,067 a$

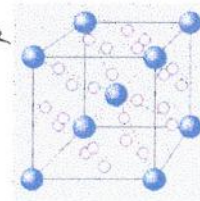
( $a$  = parametro di cella; lato del cubo)

*Ogni metallo avrà uno specifico valore di  $a$  seconda della distanza dei legami.*

### Siti tetraedrici

R sito tetraedrico in un reticolo BCC =  $0,127 a$

( $a$  = parametro di cella; lato del cubo)

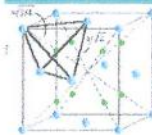


## RIASSUMENDO

NEL RETICOLO FCC CI SONO

**POCHE LACUNE OTTAEDRICHE E POCHE LACUNE TETRAEDRICHE**

IN PARTICOLARE LE LACUNE OTTAEDRICHE DEL FCC SONO PIU' GRANDI DELLE LACUNE TETRAEDRICHE DEL FCC E COSTITUISCONO L'INTERSTIZIO DI DIMENSIONI MAGGIORI FRA TUTTI GLI INTERSTIZI DI FCC E BCC



● interstizio tetraedrico  
● atomo del materiale



● interstizio ottaedrico  
● atomo del materiale

*non sono le più grandi*

## STRUTTURE CRISTALLINE DEI CERAMICI

I tre vettori che descrivono le dimensioni della cella unitaria sono → maggiore rispetto a quelle dei metalli: infatti nei metalli esistono adiacenze atomiche (compresivi di nuclei e sfere elettroniche) neutri elettricamente.

Rispetto ai metalli maggiore varietà di strutture cristalline. Parametri di cella maggiori → repulsione fra ioni → densità inferiori

Indipende dal peso atomico e dalla struttura cristallina.

Invece nei ceramici, ionici (ossidi) vi sono IONI e ogni ione ha una carica elettrica metallica. Dobbiamo far sì che le sfere siano combinate in modo che attrazioni e repulsioni siano equilibrate. Non possono essere strettamente a contatto come lo erano gli atomi neutri. Gli ioni sono più leggeri cioè meno densi.

Piani reticolari a maggiore distanza e minore impacchettamento

(ecco perché con una  $\epsilon$  mantellata si rimpicciolisce influenza sulle proprietà meccaniche

Ricordo FCC + EC: Piani densi ⇒ Atomi a contatto fra di loro ecc: la densità è inferiore. Ci sono piani densi ma non al MAX IMPACCHETTAMENTO

Nei CERAMICI il MAX IMPACCHETTAMENTO non si raggiunge mai

I Ceramici sono fatti di ossigeno relativamente leggero + Metallo (comunque in  $1\text{cm}^3$  ci sono meno atomi). Ma dovendo stare più distanti, ci sono meno ioni ⇒ è meno pesante

## CRISTALLI DEGLI OSSIDI MeO

Ora la sfere non sono più tutte uguali, ci sono ioni arricchiti e ioni arricchiti.

Esempi:

MgO, FeO, NiO, CaO

La struttura comune è del tipo NaCl.

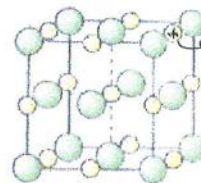
Si tratta di due reticoli FCC che si compenetrano (uno per  $M^{2+}$  ed uno per  $O^{2-}$ )

La stessa struttura può essere descritta come gli ioni  $O^{2-}$  che formano un reticolo FCC e gli ioni metallici nelle lacune ottaedriche.

Gli ioni metallici stanno negli interstizi ottaedrici per questioni steriche.

Gli spazi ottaedrici del reticolo FCC infatti sono più grandi di quelli tetraedrici.

Cloruro di sodio (SALE DA CUCINA)



○  $Cl^-$  ○  $Na^+$

IONI POSITIVI sono + piccoli perché hanno perso e (ci saranno delle eccezioni)

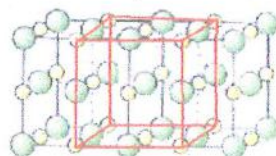
I ceramici hanno una struttura diversa a seconda della loro stechiometria

È una struttura complessa che può essere semplificata descrivendola come 2 reticoli a facce centrate che si compenetrano (oss: Non è una struttura cubica a facce centrate !!!)

## STRUTTURA DEL CLORURO DI SODIO

Ci sono 2 modi per descrivere. METODO 1: I cationi si collocano in una struttura FCC (uno a vertice del cubo ed uno al centro di ogni faccia)

Accostiamo 2 celle vicine



○  $Cl^-$  ○  $Na^+$

METODO 2

gli ANIONI formano un reticolo FCC

gli ANIONI le lacune/interstizi ottaedriche/ottaedrici (perché più grandi)

⇒ il salto il minimo di energia quando ho cationi relativamente grandi rispetto agli anioni che trovano una condizione stabile in un interstizio sufficientemente grande.

Numero di coordinazione: 6 (ogni ione è circondato da sei ioni di segno opposto) → miglior compromesso fra forze di attrazione-repulsione fra ioni e tendenza termodinamica a formare la struttura cristallina più compatta possibile.

## SENSORI:

Se applico un segnale elettrico ottengo un impulso meccanico e viceversa

Applicando infatti un campo elettrico, il catone che è caratterizzato da una forte densità di carica si muove verso il polo -; viceversa gli anioni si muoveranno verso il polo +.  $\downarrow$  (Invertendo i poli avremo movimento inverso)

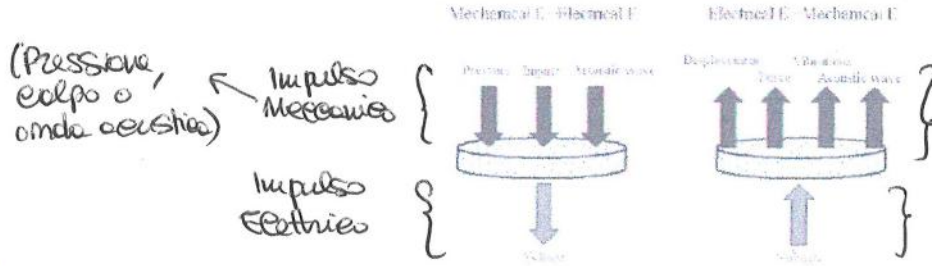
Allora in presenza di  $E$  la cella cubica si deforma diventando un parallelepipedo infatti il catone molto denso quando si sposta crea un forte sbilanciamento delle cariche  $\Rightarrow$  la struttura non sarebbe stabile  $\Rightarrow$  per compensare lo sbilanciamento delle cariche provoca uno spostamento degli altri ioni

Se è in contatto con altri elementi la cella deformandosi genera un impulso meccanico (e provoca per esempio compressione)

Oppure faccio il contrario: da un impulso meccanico e lo restringo e non stare nella sua posizione di equilibrio  $\Rightarrow$  costringo il catone a spostarsi  $\Rightarrow$  l'elettronegatività della cella non è più garantita  $\Rightarrow$  genero un campo elettrico  $\rightarrow$  esempio degli AIRBAG!



## ESEMPIO DI CERAMICO CON QUESTA STRUTTURA: PEROVSKITE



Applicazioni possibili:

Trasduttori

Sensori

Micro-movimentatori piezoelettrici.

Materiali che hanno questo comportamento

# STRUTTURE DEI MATERIALI CERAMICI COVALENTI

possiamo essere ossidi (prevalentemente a legame ionico) oppure nitruro e carburi (prevalentemente a legame covalente). Abbiamo appena visto che esistono anche legami misti.

Andiamo a studiare materiali sempre meno densi e più leggeri.

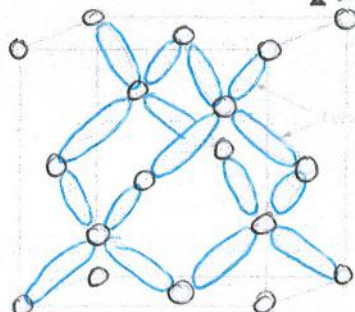
ATTENZIONE: Densità e leggerezza dipendono anche dal peso atomico.

## CRISTALLI COVALENTI

Sono materiali cristallini in cui ritroviamo delle posizioni complesse riproducibili alle strutture mole.

La grossa differenza sono i LEG COV. = - direzionali. Le direzioni sono fissate e permettono il minimo d'energia.

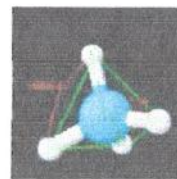
All'interno del cristallo i legami sono tutti covalenti (Atomi tutti di Carbonio)



Le strutture modello dei solidi covalenti e il DIAMANTE

La struttura del diamante può essere vista come una FCC in array con metà degli interstizi tetraedrici occupati.

differentemente dai polimeri che hanno legami covalenti ma anche legami deboli (di Van der Waals) che ne determinano le proprietà.



I polimeri li possiamo ottenere sia amorfi che cristallini giocando sulla velocità di raffreddamento

terza categoria:

# STRUTTURE DEI SOLIDI MOLECOLARI (POLIMERI): SOLIDI SEMICRISTALLINI

3 Vedi 1, Polimeri!

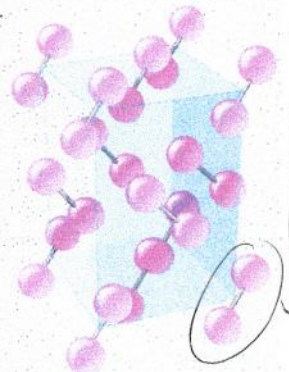
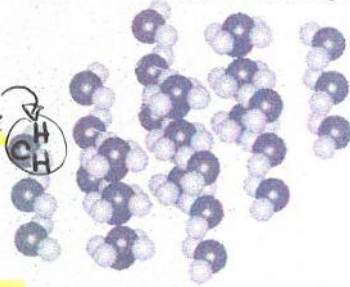
Non abbiamo più a che fare con atomi o ioni ma con **MACROMOLECOLE** = catene di atomi di C, H ed eteroatomi e possono arrivare a contenere **milioni di atomi**.

## SOLIDI MOLECOLARI

Per ricostruire la struttura cubica andiamo a mettere in ogni nodo reticolare non più un atomo ma un gruppo di atomi

Possono essere costituiti da molecole di pochi atomi o macromolecole. **POLIMERI** (solidi macromolecolari) sono macromolecole legate da interazioni deboli. Possono avere struttura amorfa, cristallina o parzialmente cristallina.

### SOLIDO MACROMOLECOLARE



SOLIDO MOLECOLARE in cui ogni molecola è fatta solo di 2 atomi (Non ci interessano questi materiali)

esempio: POLIETILENE  
Avremo un gruppo  $\text{CH}_2$   
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

le posizioni di  $\text{CH}_2$  non sono casuali e possono variare o

costruire una struttura

cubica con un parametro reticolare grande infatti ora dobbiamo inserire non più un atomo ma una struttura  $\Rightarrow$  costringe agli atomi a stare più lontani fra di loro.

## PROPRIETÀ DEI POLIMERI

I solidi molecolari e macromolecolari, con forze di coesione intermolecolari basse rispetto alle forze intramolecolari, hanno basse proprietà meccaniche.

Nei solidi conduttori ci sono

- LEG. COV e
- LEG. DEBOLI

Questi influenzano le proprietà meccaniche

Parametri reticolari alti  $\rightarrow$  bassa densità

Sono leggeri (Galleggiano sull'acqua) perché

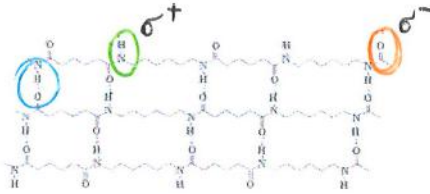
- C e H sono leggeri
- Ci sono pochi atomi per centimetro cubo di materiale perché le strutture cristalline sono poco dense

## STRUTTURA DEI POLIMERI (2)

Le forze intermolecolari, se elevate, favoriscono la formazione di cristalli.

Un esempio può essere il nylon, nel quale i legami ad idrogeno uniscono fra loro le catene con un ordine preciso, in modo da formare cristalli.

- Catena di atomi di C e di cui vertice di  $\text{CH}_2$   
Essa è caratterizzata da avere gruppi NH e gruppi O



In nylon 6,6, the carbonyl oxygens and amide hydrogens can hydrogen bond with each other. This allows the chains to line up in an orderly fashion to form fibers.

- Dove ho il gruppo  $\text{C}=\text{O}$   $\Rightarrow$  l'O è molto elettronegativo  $\Rightarrow$   $\delta^-$  un legame cov. polare con densità elettronica maggiore sull'O
- Viceversa nel gruppo N-H  $\delta^+$  una parziale carica positiva  $\delta^+$
- $\Rightarrow$  Fra O e NH si forma un legame idrogeno. Questi si attraggono e cercano di disporsi in maniera ordinata. I leg H stabilizzano la struttura  $\Rightarrow$  Sono altamente cristallino. Sono meccanicamente e termicamente stabile.

Vedremo più in dettaglio polimeri, come il PET (Polietilene tereftalato) che hanno il gruppo  $\text{CO}$  ma non NH e quindi un gruppo elettronegativo ma non uno elettropositivo, le forze intermolecolari sono forti (anche se non quanto i leg H)  $\Rightarrow$  grado di cristallinità e resistenza meccanica diminuiscono.

Se penso al polietilene queste ultime diminuiscono ancor di più. Questo non ha alcun eteroatomo, ha solo il gruppo  $\text{CH}_2$ .  $\Rightarrow$  Non ha veri e propri legami di Van der Waals ma ha dei legami deboli più del tipo FORZE DI LONDON in cui non vi sono dipoli permanenti perché non ho un atomo elettronegativo ma sono temporanei.

Allora anche nei polimeri vi è una gradazione di cristallinità che va di pari passo con la gradazione di resistenza meccanica: man mano che le attrazioni fra una macromolecola e l'altra diventano più deboli.

- i più forti sono i ponti H poi leg di Van der Waals con eteroatomi e poi forze del tipo London

## DIFETTI RETICOLARI

### BUONI O CATTIVI ?

Il termine difetto reticolare indica che **il reticolo non è perfetto (ideale) e non che il materiale ha un cattivo comportamento.**

Come si vedrà questi difetti di dimensioni atomiche sono molto utili!

Un materiale reale presenta, oltre ai difetti reticolari, anche

#### DIFETTI MACROSCOPICI

(PORI o CRICCHE) che possono per contro essere deleteri!

es: porosità, cricche

## DIFETTI NEI SOLIDI CRISTALLINI (2)

I difetti influenzano:

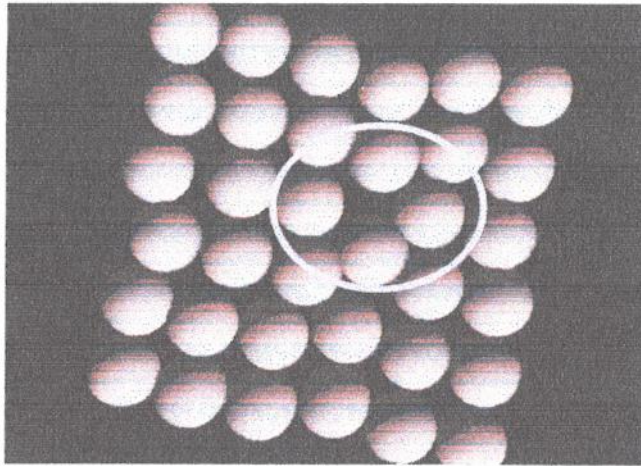
- **proprietà fisiche**
- **proprietà meccaniche**
- **proprietà tecnologiche**

(deformabilità a freddo, conduttività elettronica dei semiconduttori, corrosione)

Controllando le imperfezioni reticolari si ottengono materiali con proprietà che essi non possedevano originariamente.

## DIFETTI PUNTUALI

## DIFETTI PUNTUALI: LA VACANZA



OSS: Sebbene i metalli allo stato liquido hanno grandi possibilità di movimento tanto che in un istante passano dallo stato disordinato a quello ordinato, lo stato cristallino non sarà perfetto!  
 => Ci saranno difetti

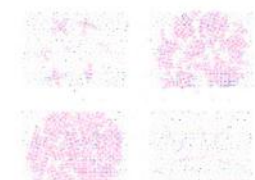
## DIFETTI PUNTUALI: LA VACANZA (2)

Perché nei materiali ci sono vacanze?

Origine delle vacanze:

- processi di solidificazione
- impurezze chimiche
- vibrazioni atomiche.

(cio vuol dire che  
 gli ioni con carica diversa  
 da quello che vorremmo  
 farci avere)



Nei ceramici le vacanze sono legate a un'impurezza chimica  
 es: invece di avere  $Me^{3+}$  abbiamo  $Me^{2+}$   
 Per mantenere la neutralità, se in un punto c'è una carica + in più in un altro punto dovrà mancare una carica + (avremo allora una vacanza cationica  $2+$ )

## DIFETTI PUNTUALI: LA VACANZA (3)

La concentrazione segue la:

Legge di tipo Arrhenius

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

numero di vacanze

Costante di Boltzman

N = numero totale dei siti atomici

$Q_v$  = energia richiesta per la formazione di una vacanza

T = temperatura assoluta [K]

Con la temperatura aumenta la concentrazione di vacanze

Le vacanze sono difetti di equilibrio: per un certo materiale, ad una certa temperatura, esiste una densità di vacanze che rende minima l'energia del reticolo cristallino (a quella temperatura)

Se non gli unici ad essere difetti di equilibrio = permettono comunque al materiale di raggiungere uno stato termodinamicamente stabile e un minimo di energia

Tutti gli altri difetti perturbano la situazione di equilibrio rispetto al metallo perfetto

## DIFETTI PUNTUALI: LA VACANZA (6)

**Cu a 1350 K:** le vacanze sono distanti 10 distanze interatomiche e gli atomi saltano in queste vacanze al ritmo di circa 30 miliardi di salti al secondo

**Cu a 300 K:** le vacanze sono tra loro distanti 100.000 posizioni reticolari e gli atomi vi saltano dentro al ritmo di un salto ogni 11 giorni.

Nel rame (T fusione elevata 1083°C), a temperatura ambiente, i processi di diffusione sono pressoché assenti.

*Questo non è ugualmente vero per tutti i metalli.*

**Pb a 300K:** le vacanze sono fra loro distanti solo 100 posizioni reticolari e si spostano 22 volte in un secondo (contro le  $10^6$  volte/sec del Cu).

Nel piombo (Temperatura di fusione bassa 327 °C), a temperatura ambiente, possono verificarsi processi di diffusione,



## DIFETTI INTERSTIZIALI E SOSTITUZIONALI

*permettono di avere le leghe.*

### DIFETTI PUNTUALI: LA SOLUZIONE SOLIDA

**Solvente:** componente presente in maggiore quantità

**Soluto:** l'elemento presente in concentrazione minore

Si forma una **soluzione solida** quando, per aggiunta di atomi del soluto nel materiale ospite:

-viene **mantenuta** la struttura cristallina del solvente

- la composizione è **omogenea**: gli atomi di impurezza sono dispersi **uniformemente** nel solido

La **sostituzione** di un atomo con un altro di elettronegatività e dimensioni **simili** è una condizione favorevole per la formazione di soluzioni solide (es. **leghe metalliche**). Per ottenere leghe metalliche, è essenziale la possibilità di avere atomi in posizione interstiziale o sostituzionale.

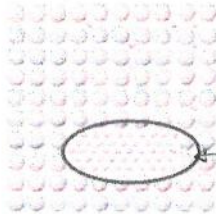
*che va in lega in posizioni interstiziali o sostituzionali*

## SOLUZIONI SOLIDE INTERSTIZIALI (4)

Reticolo di  $\text{Fe}$  con SOLUZIONE SOLIDA  $\text{Fe-C}$



$\text{Fe}$  e  $\text{C}$  si sono sciolti l'uno nell'altro e sono all'interno della stessa struttura  
 Se l'atomo interstiziale è aggiunto in una quantità inferiore al limite di solubilità, si forma una soluzione solida interstiziale.



Se l'atomo interstiziale è aggiunto in quantità superiore al limite di solubilità, si formano:

Una soluzione solida interstiziale +

una seconda fase con differente struttura cristallina

fine a quanto non è più solubile e...

## SOLUZIONI SOLIDE INTERSTIZIALI (3)

Tipo di Atomo	H	O	N	C	B
Raggio atomico (in Å)	0,30	0,66	0,71	0,77	0,87

elementi che possono porsi in posizioni interstiziali

Per poter valutare l'estensione delle soluzioni solide interstiziali occorre conoscere le dimensioni dei siti.

in strutture  
 Fe, BCC  $a = 2,866 \text{ \AA}$  raggio del sito ottaedrico =  $0,192 \text{ \AA}$   
 raggio del sito tetraedrico =  $0,364 \text{ \AA}$

Fe, FCC  $a = 3,646 \text{ \AA}$  raggio del sito ottaedrico =  $0,536 \text{ \AA}$

Pb, FCC  $a = 4,91 \text{ \AA}$  raggio del sito ottaedrico =  $0,722 \text{ \AA}$

ossibile e è più grande  $\Rightarrow$  ogni volta che ne inserisco uno devo spostare gli atomi adiacenti in modo da fare spazio spostare gli atomi vuol dire creare degli stress all'interno del reticolo

Crea comunque un po' di stress  
 $\Downarrow$   
 Posso mettere più C del BCC

è possibile creare più interstiziali in uno sito, eccetto ottaedrico, in raggio atomico più grande di quello del sito a disposizione.

## LEGHE INTERSTIZIALI Fe-C

Gli atomi di carbonio sono piccoli (raggio=0,071 nm).

Sopra i  $912^\circ \text{ C}$  la struttura stabile del Fe è la FCC (ferro  $\gamma$ ).  
 Lo spazio interstiziale maggiore (ottaedrico) ha un raggio di  $0,052 \text{ nm}$  (leggermente più piccolo dell'atomo di C).

Nel ferro FCC si può sciogliere fino ad un massimo di circa il **1,98%** in peso di C, quantità limitata dalla deformazione del reticolo.

Sotto i  $912^\circ \text{ C}$  la struttura del ferro cambia in BCC (ferro  $\alpha$ ).  
 Lo spazio interstiziale maggiore, che è presente, è più piccolo  $0,019 \text{ nm}$ .

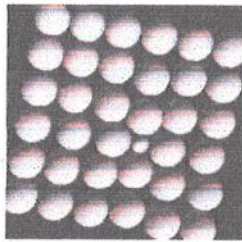
A causa della maggiore deformazione del reticolo, una quantità minore di carbonio (circa lo **0,02%**) può essere sciolta nel ferro BCC.

limiti  
 $\Rightarrow$  crea meno stress  $\Rightarrow$  Ne posso mettere di più

Ha molto spazio ma in locume piccole  $\Rightarrow$  la forza rimane dentro lo posso fare poche volte

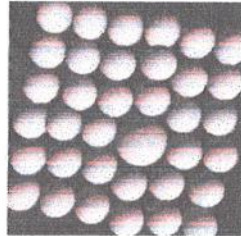


## SOLUZIONI SOLIDE SOSTITUZIONALI



Quando gli atomi di impurezza o di soluto (più grandi o più piccoli dell'atomo di solvente) rimpiazzano o sostituiscono gli atomi ospitanti, si ha una:

*soluzione solida sostituzionale*



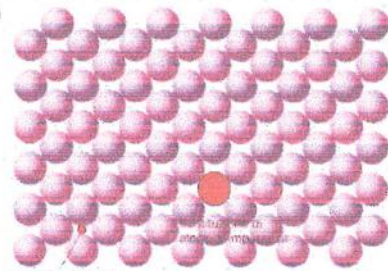
Danno soluzioni solide per ampi intervalli di composizione

(elevato limite di solubilità) coppie di metalli vicini nella tavola periodica.

**Cu-Ni**: solubili in tutte le proporzioni

Lo stesso vale per le

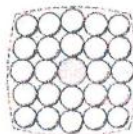
## SOLUZIONI SOLIDE SOSTITUZIONALI (2)



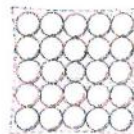
Atomi di impurezza di uguale dimensione

Local stress in substitutional solid solution

Il reticolo risulta deformato ed in uno stato tensionale di trazione o di compressione a seconda che l'atomo ospite sia più piccolo o più grande del soluto.



COMPRESSIONE



TRAZIONE

Quando mettiamo un atomo di soluto più grande rispetto a un atomo di solvente esercito all'interno del materiale uno stress di compressione.

Se più piccolo esercito uno stress di trazione.

Oss: perché esercito stress di trazione?

Questi sono atomi in cui è presente un bilanciamento di un nucleo e di una sfera elettronica. In questa posizione  $q^+$  e  $q^-$  si compensano. Se mettiamo un atomo più piccolo manca della DENSITA' ELETTRONICA quindi non si compensano più bene i nuclei che ci sono attorno. È necessario un riarrangiamento degli atomi che comporta uno stress per poter bilanciare  $q^+$  e  $q^-$  di nuclei e elettroni.

### RAFFORZAMENTO PER SOLUZIONE SOLIDA

Incremento della resistenza di un metallo inserendo in lega elementi con un faggio atomico diverso (più grande o più piccolo) dal metallo base.

La presenza di atomi interstiziali o sostituzionali porta alla DISTORSIONE del reticolo (sposta gli atomi dalle posizioni di equilibrio). Questo genera CAMPI TENSIONALI (forze che agiscono all'interno del materiale e che...) Questo porta a un INCREM. del carico di SNERVAMENTO e del limite di linearità.

Conoscendo la percentuale di un componente in una lega, si può prevedere la resistenza del materiale.

Questo porta a un INCREM. del carico di SNERVAMENTO

## REGOLE PER LE SOLUZIONI SOLIDE che ci permettono di prevedere:

Il limite di solubilità fra due elementi o fra due composti dipende da:

- dimensioni atomiche
- elettronegatività
- struttura cristallina dei due elementi puri
- valenza degli elementi

Vi sono delle regole chimico-fisiche che descrivono la formazione di soluzioni solide sostituzionali. e ci permettono di prevedere quanto di un elemento può essere sciolto in un solvente. Queste sono le regole di:

### HUME-ROTHERY

Vedremo questo nei diagrammi di stato  
esempio:

Cu e Nickel presi separatamente cristallizzano in un sistema cfc.

Hanno densità e dimensioni atomiche tali da trovare il minimo di E se circondati da atomi che si trovano alle distanze di un cfo.

⇒ Cu in Ni ha un minimo di E

esempio: un metallo che tipicamente ha ioni bivalenti non sarà solubile nella struttura cristallina di un metallo che tipicamente ha ioni trivalenti.

## LE REGOLE DI HUME-ROTHERY (2)

Due elementi sono ampiamente solubili uno nell'altro solo se la differenza di raggio atomico è inferiore al 15%.

In caso contrario saranno solo parzialmente solubili (limite di solubilità basso).  
Ecco per stress e zingano al livello critico.

Se la struttura cristallina dei due elementi puri è la stessa essi saranno ampiamente solubili uno nell'altro.

Due elementi sono ampiamente solubili uno nell'altro solo se hanno valenza simile. (stesso tipo di struttura elettronica)

Due elementi sono ampiamente solubili uno nell'altro solo se hanno elettronegatività molto simile. Tanto più essi differiscono in elettronegatività tanto meno saranno solubili e tanto più facilmente origineranno dei composti (seconda fase) invece che una soluzione solida.

esempio:  
Cu (Rame) e Nickel sono solubili al 100%.  
Parto da Cu fuso e aggiungo Nickel al 1%.  
Solidifico e osservo che il Nickel si è posto in posizione sostituzionale.  
Ripeto e aggiungo altro Nickel arrivando al 10%. Solidifico e il Ni è in posizione sostituzionale.

Posso aggiungere Nickel fino ad avere Nickel puro!  
Non si è mai creata la seconda fase, ne abbiamo mai raggiunto lo stress critico.

Questo perché la differenza di raggio atomico tra Cu e Nickel è molto piccola.  
⇒ la perturbazione e lo stress sono minimi.  
Sebbene siamo lo stress non arriviamo mai allo stress critico.

## ESEMPI DI S.S.S.

Soluto	Zn	Ga	Ge	As
Solubilità (% atomica) nel Cu (solvente)	38	20	12	7
Concentrazione di elettroni / n° atomi	1,38	1,40	1,36	1,3

↳ Soluzione solida Cu - Ga:

Nella lega a massima solubilità si hanno, ogni 100 atomi di materiale (lega), 80 atomi di Cu e 20 di Ga.  
Gli elettroni di valenza sono:  
 $80 \times 1 + 20 \times 3 = 140$  per 100 atomi (perché il Cu ha valenza 1 ed il Ga ha valenza 3)  
La concentrazione elettronica vale  $140/100 = 1,4$ .  
Ogni atomo ha in media 1,4 elettroni di valenza.  
L'As ha valenza 5, quindi nella lega di massima solubilità con il Cu si ha:  
 $93 \times 1 + 7 \times 5 = 128$ . La concentrazione elettronica vale  $128/100 = 1,28$ .

Le leghe di Cu presentano stabilità per una concentrazione elettronica massima di 1,3-1,4. Quindi gli elementi alliganti possono essere aggiunti in quantità massima tale da ottenere questa concentrazione elettronica.

oss:  
Cu e Zn sono molto solubili.  
Posso mettere fino al 38% di Zn nel Cu e ottengo una SSS.  
(Se ne metto più del 38% andrà a fare la seconda fase)

## DIFETTI LINEARI = DISLOCAZIONI

Sono difetti di linea presenti in grande quantità nei metalli

OSS: Nel microscopio elettronico a trasmissione che permette elevati ingrandimenti il metallo sono visibili delle linee. Ciascuna linea è una dislocazione

Nella realtà hanno forme complesse, per semplicità descriviamo

- la parte rettilinea come una dislocazione a spigolo;
- " " curvilinea " " " " " " a vite.

Quelle reali sono di tipo MISTO (Spigolo e vite)

### DIFETTI LINEARI: DISLOCAZIONI

Le **DISLOCAZIONI** sono delle imperfezioni reticolari che si estendono lungo una direzione. Osservate ad alti ingrandimenti (microscopio elettronico in trasmissione) si presentano come delle linee di forma irregolare.

Possono essere descritte come:

- Dislocazioni a **SPIGOLO** (lineari)
- Dislocazioni ad **ELICA** (a vite)
- Dislocazioni di tipo **MISTO** (reali)



Le dislocazioni si formano:

- durante la **solidificazione**
- durante la **deformazione plastica**.

In un cristallo di metallo sono presenti mediamente  $10^{14}$  dislocazioni al  $m^3$ : presenti in gran numero!

Le dislocazioni sono descritte da 2 vettori:

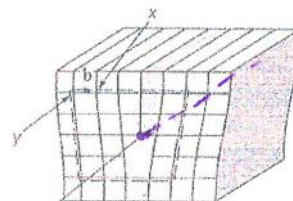
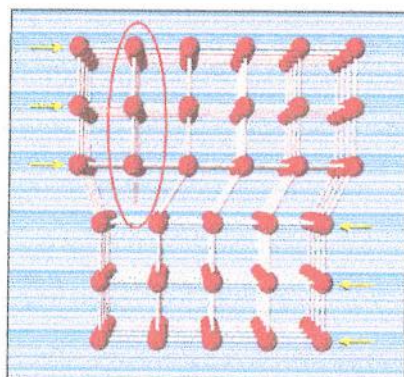
① la **linea di dislocazione** = vettore  $\perp$  allo scivolo che delimita il confine tra il piano in cui è il cristallo

② **Vettore di Burgers** (e  $\rightarrow$  alia  $PA$ )

### DISLOCAZIONI A SPIGOLO

In una parte del cristallo è presente un **piano** cristallino in più o in meno rispetto al reticolo perfetto.

Ricordo di avere descritto i materiali come policristallini fatti di molti grani diversi. Immaginiamo di aggiungere in una parte di questo cristallo, un piano di atomi in più



LINEA DI DISLOCAZIONE

FIG 1:

2 dislocazioni con stesso verso si respingono  $\Rightarrow$  c'è un emipiano in più a DS e uno in più a SN  $\Rightarrow$  Nell'intorno di ogni dislocazione ci sarà uno stato di compressione C e uno di trazione T

Il cristallo cerca di evitare di raggiungere stati tensionali troppo elevati  $\Rightarrow$  tenta di mantenere lontane queste 2 dislocazioni

Se si avvicinarsero il campo di C e quello di T diventerebbero doppi. Allora il reticolo raggiungerebbe una condizione di stress interno raddoppiato

Solo se applico un carico dall'esterno sufficientemente elevato posso mettere in movimento le dislocazioni avvicinandole

il reticolo si oppone

FIG 2:

Due dislocazioni con senso opposto si attraggono e portano alla situazione finale di un reticolo perfetto (in cui ho aggiunto un piano in più in tutto il cristallo). Tutti gli atomi sono tornati nelle loro posizioni di equilibrio

### DISLOCAZIONI A VITE (3)

If we take a block of crystal, as shown, then the distortions associated with a SCREW dislocation can be produced by making a cut in the crystal.

The crystal is now sheared in the plane of cut.

If we take a block of crystal, as shown, then the distortions associated with a SCREW dislocation can be produced by making a cut in the crystal.

The crystal is now sheared in the plane of cut.

The dislocation runs along the root of the cut and the Burgers vector is parallel to the line of the dislocation.

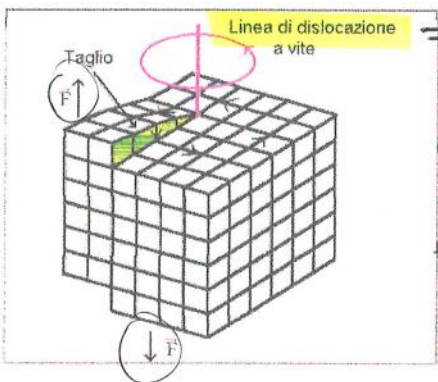
Posso anche immaginare lo applicando una forza di taglio al reticolo perfetto

### DISLOCAZIONI A VITE (4)

Attorno alla dislocazione c'è una regione di sforzi di taglio, nella quale viene immagazzinata energia.

→ Sono descritte da  
 ① Linea di dislocazione  
 ② Vettore di Burger

La dislocazione a vite (elica) non contiene piani supplementari: I piani reticolari perpendicolari alla linea di dislocazione sono leggermente deformati e si avvolgono a spirale lungo la linea di dislocazione.



= asse centrale dell'elica  
 descrive lo spostamento degli atomi rispetto alla loro posizione di equilibrio

Anche queste portano con sé un campo tensionale di sforzi di taglio → Intorno ad ogni dislocazione a vite esistono delle forze che agiscono nel materiale in assenza di forze esterne che sono sforzi di taglio che tendono a portare gli atomi nella loro posizione di equilibrio

### STRESS DELLE DISLOCAZIONI A VITE

INTERACTION OF DISLOCATIONS Two Parallel Screw Dislocations of Same Sign 2 of 14

If two parallel screw dislocations of same sign are present, then their stress fields are superimposed. In this case, the overlapping stress fields combine to increase stress. Therefore the stresses and the energy of the crystal are lower if the dislocations are far apart. Screw dislocations of like sign will repel each other with a force which is inversely proportional to their separation.

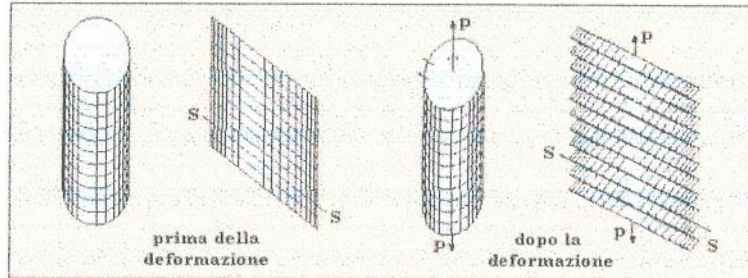
Click here to let the dislocations move towards equilibrium and to see the resulting stress fields

Stress Level: 1, 2, 3, 4, 5, 6, >7

Reset

I cristalli reali - 18 / 23  
Deformazione plastica

Un solido non fragile, sottoposto a uno sforzo sufficientemente intenso, si deforma plasticamente: la deformazione in parte rimane anche quando la forza esterna è rimossa. La deformazione in genere ha luogo lungo piani cristallini detti piani di scorrimento e, se il solido è un monocristallo, si osservano alla sua superficie gradini di scorrimento.



Deformazione per scorrimento di un cristallo cilindrico sottoposto a trazione. S - S = piani di scorrimento.

DEFORMAZIONE DEI CRISTALLI

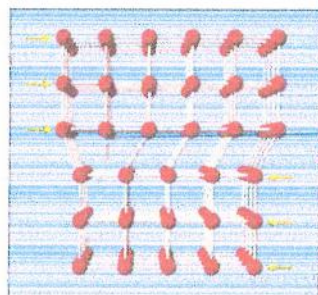
DEFORMAZIONE DI UN CRISTALLO REALE

Quando si ha lo scorrimento di un piano atomico rispetto all'altro, si ha la rottura di un minore numero di legami forti, per la presenza di dislocazioni, questo implica un carico di snervamento più basso rispetto a quello del cristallo teorico.

DEFORMAZIONE DI UN CRISTALLO PERFETTO  
Scorrimento di un piano atomico rispetto all'altro, che implica la rottura di molti legami forti.  
← P P P P →  
legami forti  
La resistenza di un cristallo perfetto è all'incirca da 1.000 a 10.000 volte più grande di quella osservata nei cristalli reali.

I cristalli comuni imperfetti non sono perfetti e hanno le dislocazioni

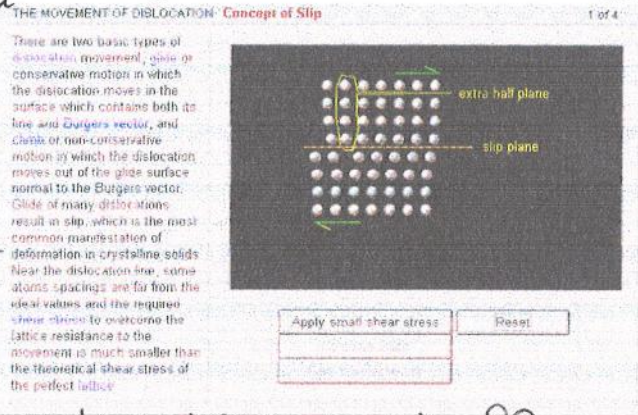
Un cristallo perfetto, senza dislocazioni, richiede per la sua deformazione plastica un carico estremamente elevato, che in realtà non vediamo che è →



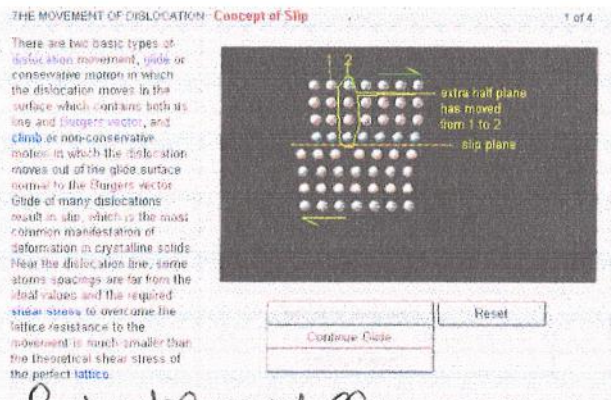
Lungo la linea di dislocazione vi è un gran numero di legami atomici mancanti: questo piano necessita di meno energia per slittare, rispetto al piano di un reticolo perfetto

Una dislocazione a spigolo per effetto del carico esterno ha capacità di movimento nel reticolo quando superiamo il carico di smarrimento e tale movimento avviene grazie al fatto che lungo la linea di

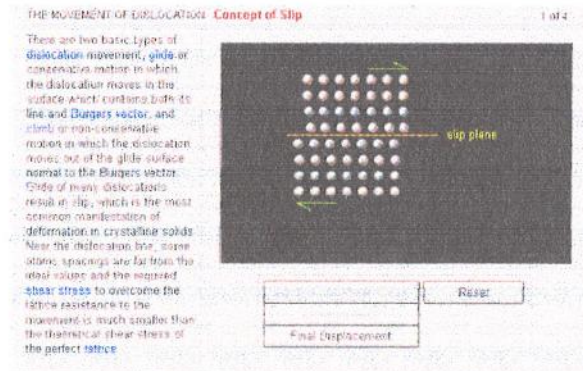
dislocazione i legami sono più deboli perché gli atomi sono spostati dalle loro posizioni di equilibrio (man mano edifizatura dei legami)



Per cui la dislocazione della seconda fila per effetto del carico scivola in 3° fila e così via fino ad arrivare al fondo del cristallo



Quando arrivo al fondo del cristallo genero un gradino su scala atomica ⇒ Questi gradini vengono e generati quando, portand a trazione un mater cristallo si raggiunge il carico di smarrimento ⇒ Si ha uno slittamento delle dislocazioni.



Se questi piani, il movimento delle dislocazioni è più facile perché una dislocazione a spigolo è un emi-piano (mezzo piano) che coinvolge mezzo cristallo (una parte del cristallo).  
Tale piano può essere inserito in varie direzioni. A seconda della direzione in cui è stato inserito, potrà muoversi su certi piani o su altri.

Se immagino che linea di dislocazione e vettore di Burgers individuano un piano in cui gli atomi sono disposti come ① se la dislocazione è • per muoversi questa deve andare a destra  $\Rightarrow$  Il passo atomico che deve compiere è molto lungo. Questa dislocazione si muoverà solo in corrispondenza di un carico esterno alto.

Se invece la dislocazione, ovvero l'emipiano, in cui è stato "inflato" nel cristallo in un'altra direzione tale per cui il piano su cui si muove è un piano ad elevata densità atomica (per esempio  $\{1,1,1\}$ ) del reticolo FCC, allora se • è la dislocazione, ogni volta che fa un passo, deve muoversi di una quantità molto più breve e più corta della ①  $\Rightarrow$  Questo spostamento richiederà meno energia  $\Rightarrow$  Carichi esterni più bassi.



## DISLOCAZIONI E RETICOLI

**Table 8.1** Slip Systems for Face-Centered Cubic, Body-Centered Cubic, and Hexagonal Close-Packed Metals

Metals	Slip Plane	Slip Direction	Number of Slip Systems
<b>Face-Centered Cubic</b>			
Cu, Al, Ni, Ag, Au	{111}	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	12
<b>Body Centered Cubic</b>			
$\alpha$ -Fe, W, Mo	{110}	$\langle 111 \rangle$	12
$\alpha$ -Fe, W	{211}	$\langle 111 \rangle$	12
$\alpha$ -Fe, K	{321}	$\langle 111 \rangle$	24
<b>Hexagonal Close-Packed</b>			
Cd, Zn, Mg, Ti, Be	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg, Zr	{10\bar{1}0}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
Ti, Mg	{10\bar{1}1}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

Il reticolo BCC non ha piani ad impacchettamento così elevato come il reticolo FCC, ma ha solo direzioni a massimo impacchettamento.

Il BCC ha meno capacità di deformazione plastica, rispetto al FCC, anche se ha molti sistemi di slittamento.

→ perché le dislocazioni si muovono solo e carichi elevati su piani poco densi.

## DISLOCAZIONI E FORZE

Quando su un piano abbiamo una  $\tau$  che supera una forza critica, allora potremmo avere lo spostamento delle dislocazioni

Si può calcolare l'effettiva forza di taglio ( $\tau$ ) che opera su di uno sistema di slittamento quando il materiale è sottoposto ad una forza macroscopica di trazione ( $F/A=\sigma$ ).

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi$$

$\lambda$  = angolo fra la direzione di slittamento e la direzione di F

$\sigma$  = tensione che applico dall'esterno

$\phi$  = angolo fra la normale al piano di slittamento e la direzione di F

SNERVAMENTO = carico che segna il confine fra deformazione elastica e deformazione plastica

Se  $\tau$  supera il valore critico si ha deformazione plastica e slittamento sul sistema di piani e direzioni considerato (Legge di Schmidt)

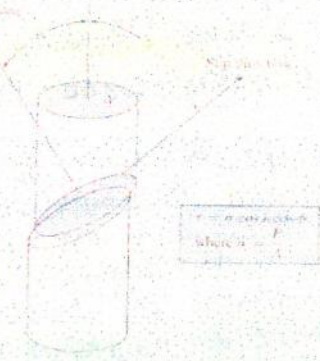
Considero la seguente barra e la considero come un unico cristallo. Durante la solidificazione si saranno formate tantissime dislocazioni che immagino momentaneamente a spigolo, che sono emipiani messi nel cristallo in varie direzioni. A seconda di tale direzione l'emipiano potrà muoversi su un certo piano

## DISLOCAZIONI E FORZE (2)

Le dislocazioni che si mettono in moto a carichi ( $\sigma$ ) più bassi, sono quelle il cui sistema di slittamento è orientato in modo tale che su di esso agisca una elevata forza di taglio ( $\tau$ ).

**IMPORTANTI PERCHÉ:**  
Sono queste le dislocazioni che determinano il carico di snervamento.

F (Forza applicata)

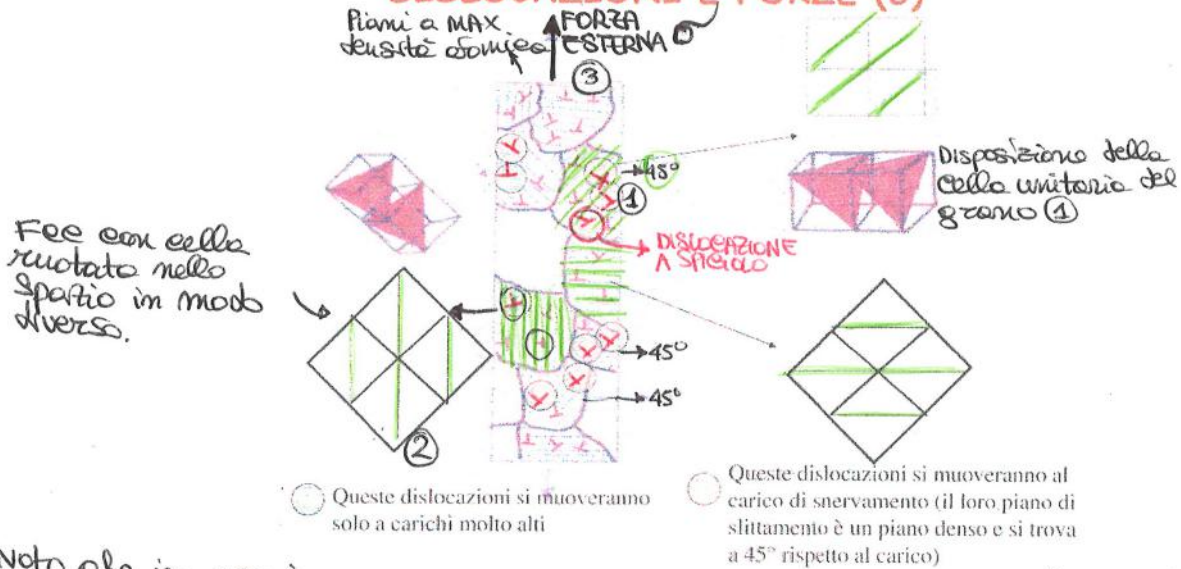


Posso individuare qualunque piano inclinato in qualunque modo e su qualunque piano posso calcolare che  $\tau$  agisce in corrispondenza di questa forza esterna che sto applicando

La deformazione elastica finisce quando le dislocazioni iniziano a muoversi e quindi quando inizia la deformazione plastica.

Esempio di POLICRISTALLO: Considero una lamina e ciascuna delle zone ricoperte è orientata e corrisponde a un gramo cristallino. Immagino che sia un FCC

### DISLOCAZIONI E FORZE (3)



Nota che in ogni gramo sono state tracciate le linee che corrispondono ai piani a massima densità atomica. Per FCC  $\rightarrow \{1, 1, 1\}$ . Se vedo o traccio tutti i piani  $\{1, 1, 1\}$  nel cristallo questi saranno orientati in modo rappresentato rispetto alla Forza Esterna.

Nella rappresentazione (2) i piani saranno disposti in modo // alla Forza Esterna.

#### CONDIZIONI PER UN MOVIMENTO DISLOCATIVO

La possibilità o meno che una dislocazione si metta in moto dipende da due condizioni:

1. Da come il piano di scorrimento della dislocazione è orientato rispetto ai piani ad alta densità planare (orientamento della dislocazione rispetto al cristallo)
2. Dal fatto che sul piano di scorrimento della dislocazione deve agire una forza di taglio superiore a quella critica (orientamento del cristallo rispetto alla sigma)

### SITUAZIONE REALE di UN CRISTALLO DEFORMATO PLASTICAMENTE (Superato il carico di snervamento di un materiale policristallino)

#### ESEMPIO DI FORMAZIONE DI BANDE DI SCORRIMENTO

Materiale iniziale prima della deformazione.



Fig. 5.3 The formation of slip bands in a metal stressed beyond its yield point. (a) Before stressing. (b) After stressing—blocks of slipped atoms some 40 atoms wide and up to 40 atoms high cast shadows on the surface of the metal giving an appearance as in (c).

In queste figure è riassunto tutto il discorso precedente:

MAGGIORE è L'INCLINAZIONE e PIU' VIENA A 45°  $\rightarrow$  MAGGIORE è la DEFORMAZIONE

Il materiale risulta essere costituito da 3 grani

Nota che le dislocazioni, dopo lo snervamento, si sono mosse e si sono formati dei gradienti che corrispondono al fatto che la dislocazione a spigolo è arrivata al fondo del cammino.



Può ci si avvicina alla situazione in cui i piani ad elevata densità atomica sono quasi a 45° rispetto alla  $\sigma$ , più grande è il movimento delle dislocazioni

## INTERAZIONE FRA DISLOCAZIONI

Durante il loro movimento le dislocazioni generano nuove dislocazioni:

man mano che il campione si deforma plasticamente, si genera una selva di dislocazioni.

Perché?

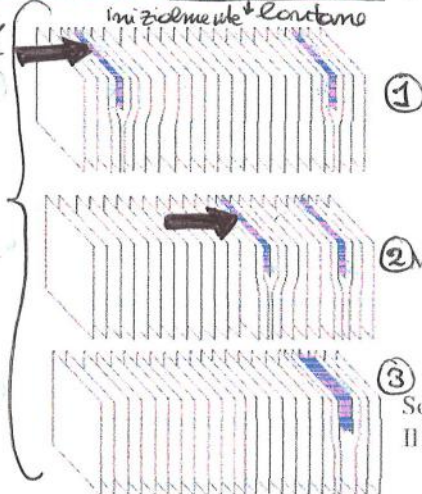
Ma le dislocazioni si bloccano le une con le altre perché ogni dislocazione porta con sé un campo tensionale.

Infatti se una dislocazione, nel suo movimento, deve avvicinarsi ad un'altra dislocazione risulta bloccata per la repulsione tra i campi tensionali di ciascuna di esse, a meno che la forza applicata dall'esterno non sia così elevata da vincere la repulsione tra le due dislocazioni.

Più avvicinano le dislocazioni, più i campi tensionali si vanno a sommare, e se tali campi si sommano, in quel punto il cristallo viene molto sollecitato.

- ① Se applico un certo carico, la dislocazione si avvicina all'altra, ma se tale carico rimane costante, ad un certo punto
- ② la dislocazione si ferma perché sente la repulsione della seconda.
- ③ per sbloccarlo e raggiungere distanze minime, devo sbloccare il carico aumentando progressivamente

### MOTO DELLE DISLOCAZIONI A SPIGOLO (2)



Le dislocazioni a spigolo possono muoversi su un piano e lungo una direzione.

- ①
- ② Moto della dislocazione
- ③ Somma di due dislocazioni. Il moto si arresta.

Situazione energetica - mente molto critica per il cristallo (ENERGIA MOLTO ALTA) la natura tende invece sempre al minimo di Energia

Il fatto che 2 dislocazioni siano così vicine vuol dire che l'equilibrio cristallino (quello che ha il minimo di Energia) si è perso ⇒ Non riesce a distinguere le posizioni di equilibrio

## DENSITÀ DI DISLOCAZIONI



Cristallo perfetto (0 dislocazioni/cm <sup>3</sup> )	Materiali policristallini reali (10 <sup>6</sup> cm/cm <sup>3</sup> )	Materiale policristallino reale deformato (10 <sup>12</sup> cm/cm <sup>3</sup> incrudito)
Carico di snervamento elevatissimo	Carico di snervamento basso	Carico di snervamento elevato

## DISLOCAZIONI NEI SOLIDI IONICI (3)

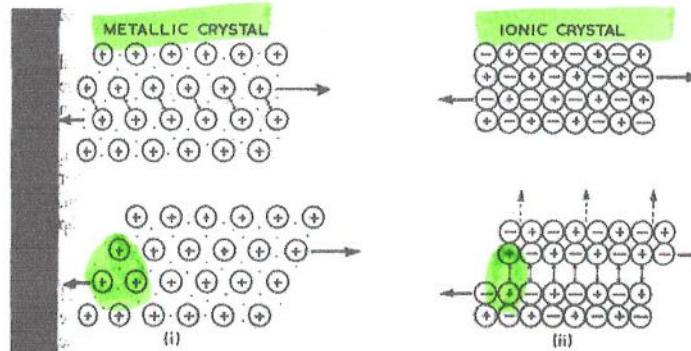


Fig. 5.2 Deformation in crystals. (i) 'Slip' occurs in a metallic crystal. (ii) 'Cleavage' occurs in ionic crystals.

## LEGAMI CHIMICI NEI SOLIDI E DEFORMAZIONI

### Solidi ionici

La presenza di ioni dotati di carica elettrica e delle relative forze di repulsione sfavoriscono il moto delle dislocazioni. Altre cause per cui le dislocazioni non si muovono nei reticoli ionici sono: reticoli poco densi, assenza di piani ad elevata densità atomica, parametri reticolari alti.

I solidi ionici sono materiali fragili, e si rompono senza def. plastica.

### Solidi metallici

Il moto dislocativo avviene facilmente (strutture ad elevato impacchettamento, bassi parametri reticolari, legame non direzionale, assenza di cariche nette sugli atomi). Sono quindi materiali duttili.

I metalli puri hanno una grande capacità di deformazione plastica.

→ Non sono fatti da sfere neutre ma da ioni.  
In tali solidi la frattura richiede meno energia che non il moto dislocativo.

→ Sono fatti apposta per muovere le dislocazioni.

⊙ È non la repulsione

↓  
motivo

### Solidi covalenti

I legami direzionali sfavoriscono il moto delle dislocazioni. Inoltre questi reticoli, come quelli ionici, sono caratterizzati dal fatto di essere poco densi, con assenza di piani ad elevata densità atomica, parametri reticolari alti.

### Solidi molecolari (polimeri)

I legami deboli fanno sì che il materiale sia duttile, ma con un meccanismo di deformazione che non dipende dal moto delle dislocazioni. Comportamento diverso ⊙

### COME FARE IL CONFRONTO?

Andiamo a individuare la stessa famiglia di piani nei 2 cristalli...

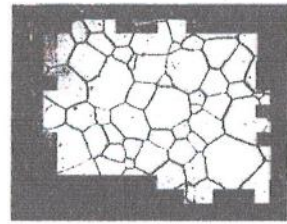
A e B → Nel grano A la direzione dei piani  $\{1,1,1\}$  è quella individuata dalla retta, in B è diversa

L'angolo tra queste 2 direzioni è  $> 15^\circ \Rightarrow$  BORDI AD ALTO ANGOLO

A e C → L'angolo è  $< 15^\circ \Rightarrow$  BORDO A BASSO ANGOLO  
la cella unitaria è orientata nello spazio in maniera simile

Stesse cose avviene nei ceramiche

### BDG NEI CERAMICI



TRANSLUCENT  
LUCALOX "ALUMINA



### PROPRIETÀ DEI BORDI DI GRANO

- In un bordo di grano la struttura della materia nei bordi è meno densa, e funge da trappole per le vacanze, e si ha la rapida diffusione degli atomi; Infatti nei bordi di grano non c'è reticolo cristallino.
- I bordi di grano sono luoghi altamente difettivi in cui si concentrano soluti, precipitati, seconde fasi.
- I bordi di grano sono ad elevato contenuto energetico (molte dislocazioni con la loro energia di deformazione; questa energia interna è tanto più elevata quanto più elevato è l'angolo tra i due grani confinanti). Si ha maggiore reattività chimica (i sistemi evolvono spontaneamente verso situazioni più stabili, a bassi contenuti energetici); il reattivo chimico attacca e consuma più rapidamente le zone ad alto contenuto energetico.
- I bordi di grano sono il luogo in cui hanno inizio i processi di ricristallizzazione durante la ricottura di materiali deformati a freddo.

ho una situazione così  
- ca in cui ho più spazio libero ed è energeticamente favorito dal movimento degli atomi  
→ dato che c'è molto spazio libero questi sono i luoghi dove preferenzialmente vanno a mettersi gli atomi di impurezza che trovano lacune che permettono di ospitarli senza introdurre troppe tensioni.

I bordi di grano determinano le proprietà meccaniche ad alta temperatura.

→ A temperature elevate può avvenire scorrimento viscoso (CREEP) lungo i bordi di grano che diventano regioni di debolezza nei metalli policristallini.  
Meccanismi di deformazione plastica che non sono più lo scorrimento delle dislocazioni.

→ La disposizione degli atomi lungo i bordi di grano influenza le proprietà chimiche ed elettriche del materiale.

- la luce può essere riflessa o assorbita da un materiale e seconda dell'energia dei suoi elettroni (metodo di rifrazione)  
- la parte restante viene trasmessa; la trasmissione è lineare se la luce non è deviata da superfici interne al materiale, ossia i bordi di grano.

## Difetto di volume microscopico: SECONDA FASE

Inserire elementi in lega

Formazione di una seconda fase

Un cristallo tridimensionale (difetto di volume) che ha struttura cristallina e composizione chimica diversa da quella della soluzione solida



*Tutto quello che è stato descritto fino ad ora  
è disponibile alla categoria di difetti reticolari  
e quindi su scala atomica.*

## DIFETTI DI VOLUME MACROSCOPICI

Questi difetti sono perlopiù deleteri.

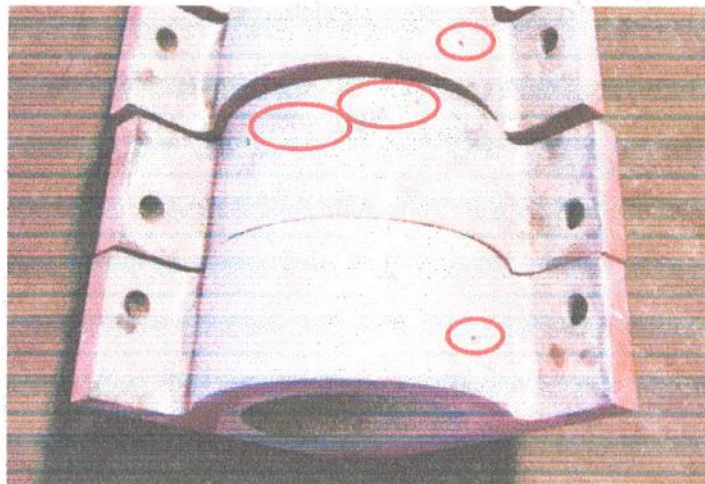
### PORI

Possono influenzare in maniera notevole le proprietà meccaniche, termiche ed ottiche di un materiale

### CRICCHE DI FRATTURA

Possono influenzare in modo notevole le proprietà meccaniche

## DIFETTI DI VOLUME MACROSCOPOCI



# VANTAGGI DAI DIFETTI RETICOLARI

## SRUTTIAMO I DIFETTI

I difetti possono essere sfruttati ed opportunamente indotti, onde modificare secondo le esigenze le proprietà termo-meccaniche dei materiali (ingegnerizzazione dei materiali e dei processi).

Scopo comune è il

**RAFFORZAMENTO** del materiale  
**AUMENTO DEL CARICO DI**  
**SNERVAMENTO**

(inizio della deformazione plastica a carichi più elevati)

*Solo se rafforzato il materiale*

## LAVORAZIONI E PROPRIETÀ MECCANICHE

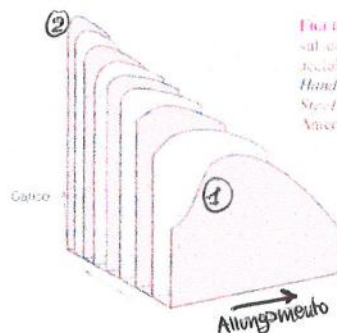


FIGURA 7.20 - Influenza della lavorazione a freddo sul comportamento carico-deformazione di un acciaio a basso tenore di carbonio. (Da *Metals Handbook - Properties and Selection: Irons and Steel*, Vol. 1, 9th edition, B. Hanke, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 221.)

Lavorando (deformando) il materiale o cambiandone la composizione chimica ne modifico le proprietà meccaniche.

Come?

Callister  
Scienza e Ingegneria dei materiali, una introduzione  
EdiSES



## METODI DI RAFFORZAMENTO DEI METALLI

Nei metalli puri non deformati le dislocazioni si muovono molto facilmente, e ho quindi bassi carichi di snervamento. È necessario un rafforzamento

La presenza di campi tensionali nel reticolo blocca il movimento delle dislocazioni

Richiede lo spostamento di atomi che si trovano già in posizione di non equilibrio e che con lo spostamento vanno a collocarsi sempre più lontano da questo.

Come introduco i campi tensionali?

### RAFFORZAMENTO DA

▷ INCRUDIMENTO

→ Metto altre dislocazioni e devo vincere la repulsione tra dislocazioni

▷ AFFINAMENTO DEL GRANO

→ Metto bordi di grano

▷ SOLLEZIONI SOLIDE → SOSTITUZIONE INTERSTIZIALE

▷ SECONDA FASI

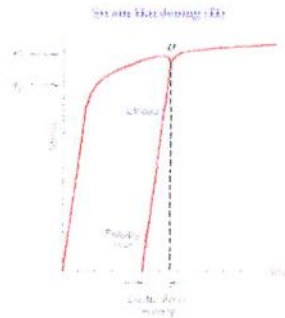
Il sistema di rafforzamento prevede di introdurre dei difetti cristallini in maniera da introdurre dei campi tensionali nel reticolo. Questo perché ogni dislocazione è circondata da zone tensionate. Introducendo altri difetti che abbiano altre tensioni, avrò una repulsione fra il campo tensionale della dislocazione e i campi tensionali che ho creato nel reticolo.

## 1 INCRUDIMENTO

PRESENZA DI MOLTE DISLOCAZIONI (incrudimento)

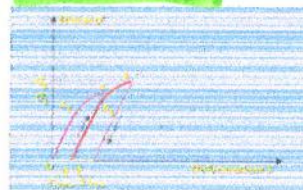
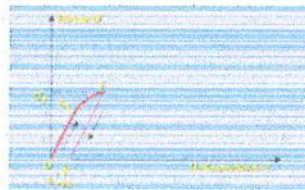
Blocco del movimento delle dislocazioni a causa dell'aumento della loro densità durante la deformazione plastica.

Un metallo già deformato è meno facilmente deformabile: incrudimento.



## INCRUDIMENTO 2

Durante la deformazione le dislocazioni generano nuove dislocazioni → rallentamento del movimento delle dislocazioni a causa dell'aumento della loro densità durante la deformazione plastica → INCRUDIMENTO



Densità di dislocazioni.

Metallo poco deformato:  $10^4 \text{ m/cm}^3$

metallo molto deformato:  $10^{10} \text{ m/cm}^3$

## L'EQUAZIONE DI HALL-PETCH

- I bordi di grano consentono di misurare la **dimensione media dei cristalli** in una scala che va da 1 a 10 il numero di grani per mm<sup>2</sup> può variare da 15 (valore 1) a 62 (valore 3) a 1980 (valore 8) a 7940 (valore 10);
- Esiste una **relazione tra** la resistenza alla deformazione di un materiale (**durezza, carico di snervamento**) e la **dimensione dei grani**: es. la durezza D di un materiale è dovuta alla sua resistenza intrinseca D<sub>0</sub> e a un termine che dipende dalla dimensione d media dei cristalli.

→ regola matematicamente il discesa precedente.

"La durezza o il carico di snervamento di un materiale dipendono in maniera indiretta dalle dimensioni del grano"

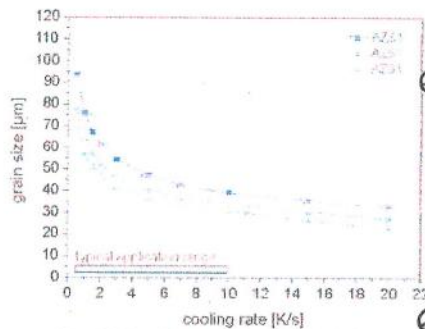
### Hall-Petch equation

$$D = D_0 + Kd^{-\frac{1}{2}}$$

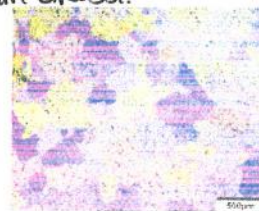
Tanto più i grani sono fini tanto più il limite di snervamento cresce

$$\frac{K}{\sigma_0} (\rightarrow 0) \rightarrow \infty$$

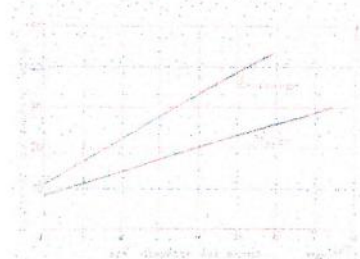
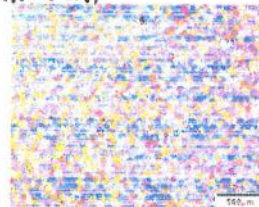
Avendo grani molto piccoli, la dislocazione si muove poco  
 ↳ Si deforma poco e trova subito un muro e lo blocca



MATERIALI A ...  
GRANI GROSSI.



GRANI FINI



Sia l'incrudimento che l'affinamento del grano non prevedono il cambiamento chimico del grano.

Posso invece pensare di cambiare la composizione: non avere più metallo puro ed avere una lega

Per affinare il grano di un metallo devo **SOLIDIFICARLO RAPIDAMENTE** e/o in presenza di agenti nucleanti (fasi ceramiche che restano allo stato solido alla temperatura a cui il metallo è fuso). In questo modo nucleano, al momento di inizio della solidificazione del metallo, molti cristalli, ciascuno dei quali potrà crescere poco.

Il rafforzamento per affinamento del grano ha il vantaggio di indurre un notevole incremento del carico di snervamento, in corrispondenza di una minore diminuzione della duttilità (capacità di deformazione plastica dopo lo snervamento), rispetto a quanto avviene ad esempio per effetto dell'incrudimento