



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1919A -

ANNO: 2016

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

STUDENTE: Pinto Cora

MATERIA: Scienza dei materiali - Prof. Smeaceto

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

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

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

## LA CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI

I materiali possono essere classificati secondo:

- A. il tipo di legame chimico
- B. la struttura (cristallina o amorfa)
- C. proprietà
- D. le applicazioni

### A. LEGAMI CHIMICI

Esistono

#### 3 legami primari

- metallico M -(metalli)
- ionico M + nM (ossidi)
- covalente M + C/N carburi/nitruri (ceramici avanzati)

#### 2 legami secondari

- Van Der Waals
  - Legami a Idrogeno
- Tipo di interazione di cui risentono i materiali plastici cioè i POLIMERI

### B. LA STRUTTURA DEI MATERIALI

#### NB: DIVERSA STRUTTURA, DIVERSE PROPRIETÀ

La struttura in generale comprende:

- la struttura ATOMICA (come gli atomi interagiscono)
  - la struttura RETICOLARE (come gli atomi si sistemano)
  - la MICROSTRUTTURA (ciò che vedo con gli ingrandimenti)
- es. **Alluminia** ( $Al_2O_3$ ), materiale ceramico. Nell'immagine sono riportati tre alluminie con struttura diversa.

L'alluminia è:

- trasparente se è un MONOCRISTALLO (accresciuto in certe condizioni). Aumenta la trasparenza.
- traslucido se è un POLICRISTALLINO. Tra i vari grani vi sono i bordi di grano. Questi bordi sono zone di discontinuità che permettono la diffusione della luce riflessa.
- opaco se è un POLICRISTALLINO. Sono presenti dei pori, si ha una maggiore diffusione della luce riflessa e quindi una maggiore opacità.



In generale:

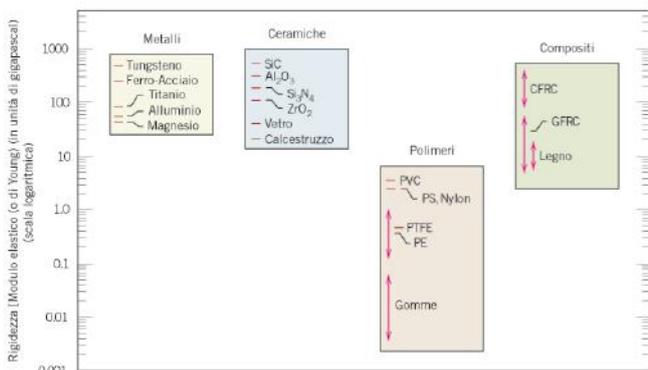
Processo di fabbricazione → struttura → proprietà → prestazioni

#### TIPI DI STRUTTURA

- CRISTALLINA: gli atomi sono sistemati in maniera ordinata. Metalli, ceramici
- AMORFA: struttura disordinata. Vetri, polimeri amorfi
- SEMICRISTALLINA: struttura amorfa o cristallina, a seconda delle zone. Polimeri semicristallini.

**b. RIGIDEZZA**

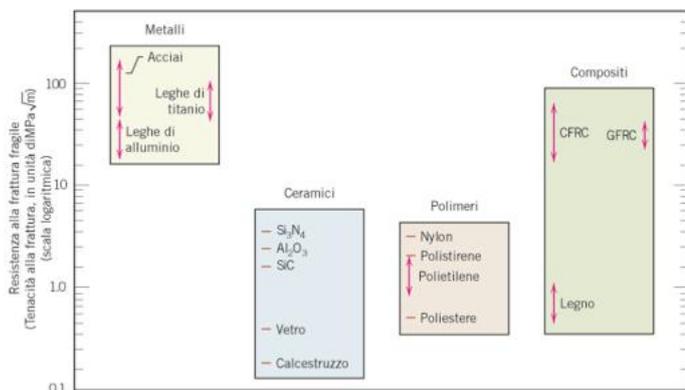
**Figura 1.4**  
Istogramma dei valori della rigidità (modulo elastico) a temperatura ambiente per alcuni metalli, ceramici, polimeri e compositi.



Metalli e ceramici si equivalgono per rigidità.

I ceramici sono relativamente rigidi e resistenti. Molto duri ma anche fragili. Isolanti di Q ed elettricità.

**c. TENACITÀ**



**Figura 1.6** Istogramma della resistenza alla frattura fragile (tenacità alla frattura) a temperatura ambiente per alcuni metalli, ceramici, polimeri e compositi. (Da *Engineering Materials I: An Introduction to Properties, Applications and Design*, third edition, M. F. Ashby e D. R. H. Jones, pagg. 177 e 178, Copyright 2005, su autorizzazione della Elsevier).

**LEGAMI ATOMICI - FORZE ED ENERGIE DI LEGAME**

Due atomi prima disposti a distanza infinita, vengono progressivamente avvicinati. Al diminuire della distanza ognuno esercita una forza sull'altro. Si tratta di forza sia attrattive (forze COULOMBIANE) che repulsive (arrivano dall'eccessiva sovrapposizione degli orbitali).

$$F_n = F_a + F_r$$

$F_n$  = risultante,  $F_a$  = forza attrattiva,  $F_r$  = repulsiva  
Punto di equilibrio = corrisponde alla distanza  $r_0$ .

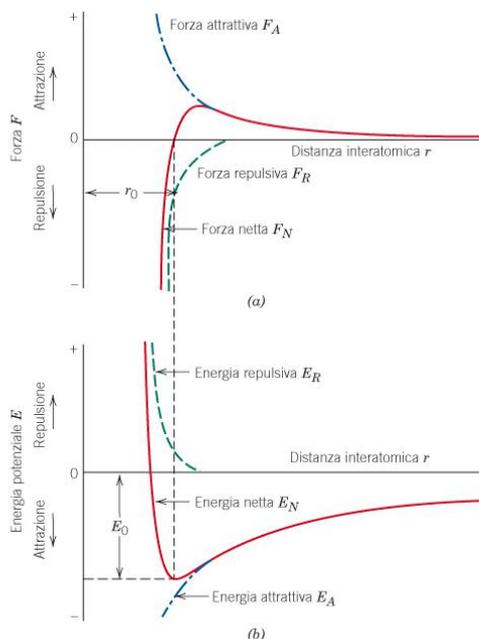
**ENERGIE**

$$E = \int F dr \quad E_n = E_a + E_r \quad E_0 = \text{energia di legame.}$$

$E_0$  = energia che dovrei fornire ai 2 atomi in modo da separarli e a portarli a distanza infinita.

Due contributi: attrattiva e repulsiva. Energia netta: linea rossa.

$r_0$  = punto di minimo



## CERAMICI

- Sono combinazioni di elementi metallici e non metallici (M + nM)
- Caratterizzati da legami misti (ionici o covalenti)
- Possono essere costituiti da organizzazioni ordinate di atomi (cristalli) oppure da strutture disordinate (vetri).

Esempi:

- La maggior parte delle sostanze minerali appartengono a questa categoria.
- Ceramiche tradizionali, soprattutto derivati dell'argilla (porcellane, gres, maioliche....),
- Cementi, calci,...
- Vetri (base silice: vetri da bottiglie, finestra, cristalli, Pyrex®,...)
- Ceramiche ingegneristiche (o avanzate o di alta tecnologia: ossidi, carburi, nitrucci, boruri, ...)

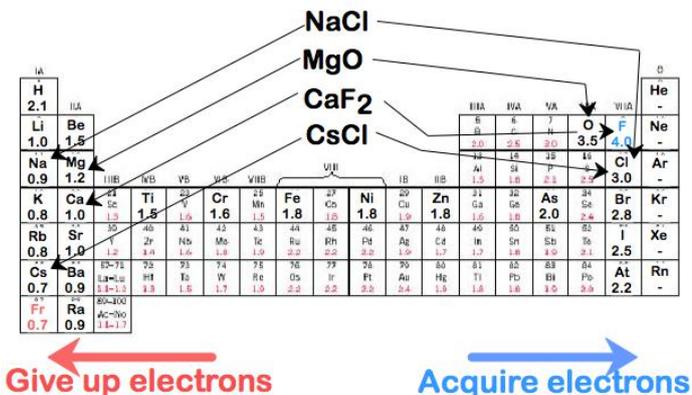
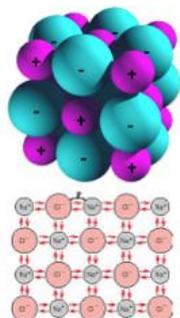
### Proprietà dei ceramiche

- fragili e difficilmente lavorabili
- rigidi
- elevata durezza
- isolanti elettrici (e termici)
- bassa dilatazione termica
- refrattari e resistenti ad alte temperature
- chimicamente inerti anche in ambienti aggressivi
- si preparano per sinterizzazione, non per fusione (eccetto i vetri)

### LEGAME IONICO

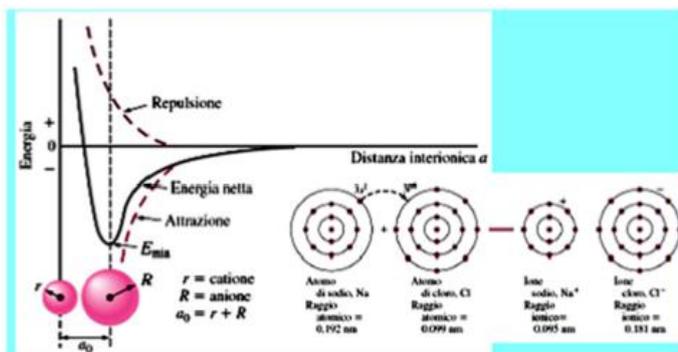
Esempi di legami ionici

**NB:** tipico legame dei ceramiche



Tra elemento metallico (M) e non metallico (nM): Il metallo cede un elettrone al non metallo. Si formano gli ioni M<sup>+</sup> ed nM<sup>-</sup>. Si crea una forza di attrazione di tipo coulombiano.

➤ Legame a-direzionale  
E' il legame più diffuso fra i ceramiche



### Forza di legame – temperatura di fusione

▷ La temperatura di fusione è direttamente proporzionale alla forza di legame.

T<sub>fus</sub>: Polimeri < (metalli,ceramici)

**Table 2.3 Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances**

Bonding Type	Substance	Bonding Energy		Melting Temperature (°C)
		kJ/mol (kcal/mol)	eV/Atom, Ion, Molecule	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
van der Waals	W	849 (203)	8.8	3410
	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
Hydrogen	Cl <sub>2</sub>	31 (7.4)	0.32	-101
	NH <sub>3</sub>	35 (8.4)	0.36	-78
	H <sub>2</sub> O	51 (12.2)	0.52	0

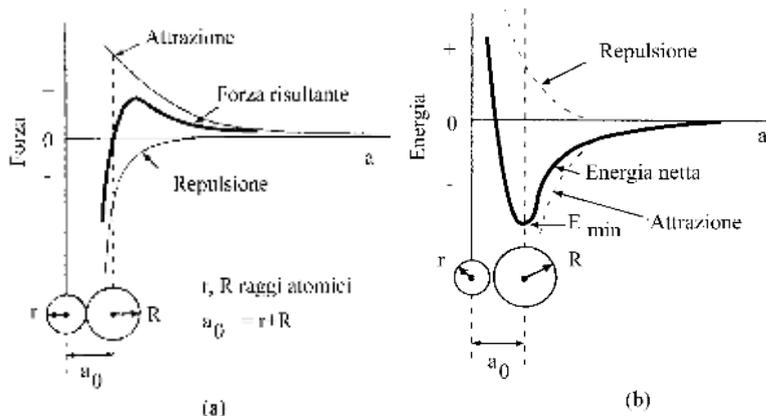
### CURVE DI CONDON - MORSE

Forza netta in funzione della distanza.

—> La forza è in funzione della distanza interatomica  
 —> l'energia potenziale è in funzione della distanza ?????

L'andamento delle curve è collegato alla:

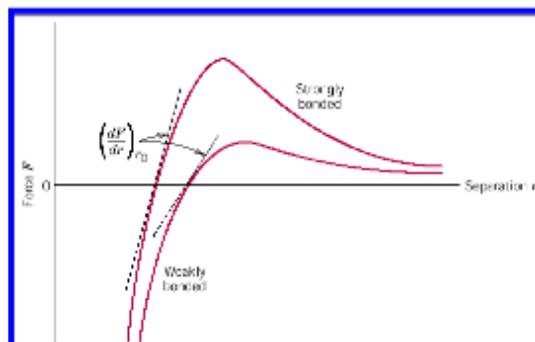
- RIGIDEZZA
- DILATAZIONE TERMICA  $\alpha$



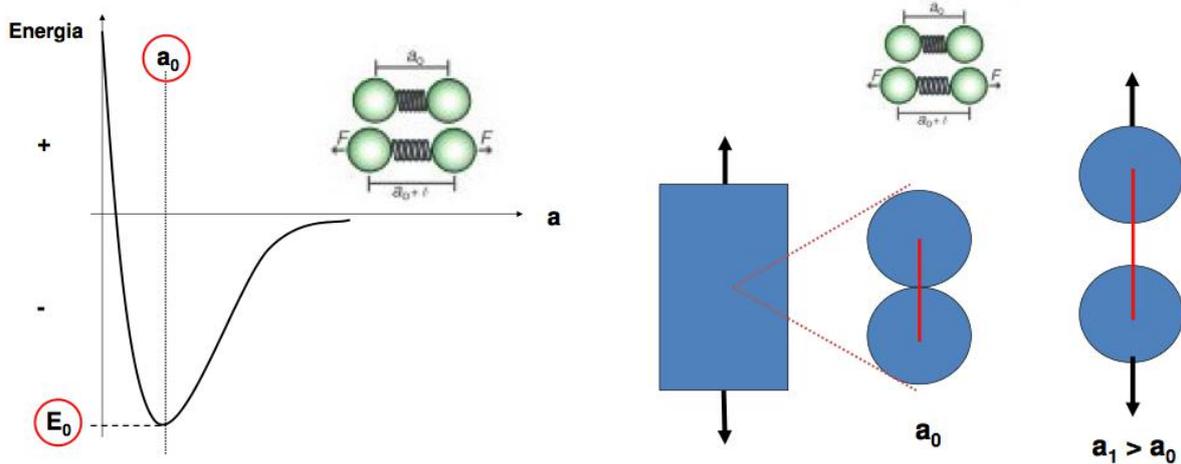
Parlando di rigidità, è necessario definire il MODULO ELASTICO (proporzionalità tra la forza e lo spostamento e indica la resistenza di un materiale sottoposto ad una forza).

Curva rossa sopra= legami forti  
 Curva rossa sotto = legami deboli

Il modulo elastico (E) è proporzionale alla pendenza della curva F-distanza interatomica alla distanza di equilibrio.



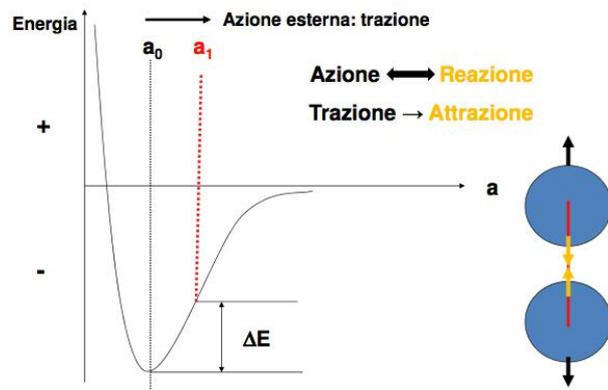
**DEFORMAZIONE - Curve di Condon-Morse (deformazioni ELASTICHE REVERSIBILI)  
TRAZIONE**



$a_0 = a_1 =$  distanza tra gli atomi del reticolo prima dello sforzo  
 $a_0 + l =$  distanza dopo lo sforzo unidirezionale

Ingrandisco il provino fino a vedere gli atomi. Noto che si ha un allontanamento tra questi.

$a_1 > a_0$   
 Il legame viene stirato, si ha un allontanamento tra gli atomi. Una volta terminato lo sforzo vi è la tendenza a tornare nelle condizioni di equilibrio — **ATTRAZIONE**



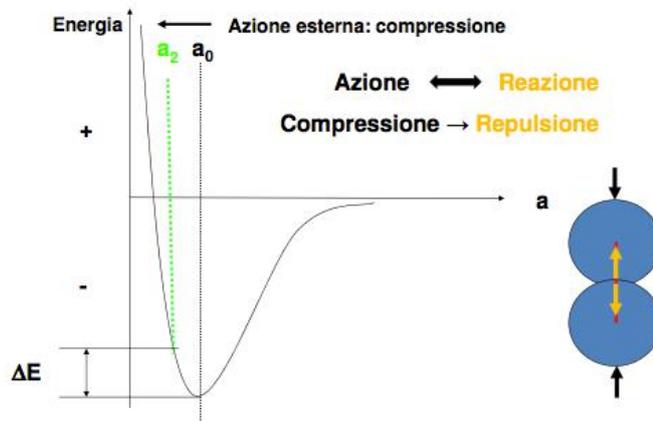
**COMPRESSIONE**

Gli atomi in questo caso vengono avvicinati. Si ha un sovrapposizione eccessiva della nuvola di elettroni.

$a_2 =$  nuova distanza dopo la compressione

$a_2 < a_0$

All'azione esterna risponde una forza di reazione causata dalla sovrapposizione della nuvola — **REPULSIONE**



Con queste curva e posizione in base alla distanza "a" si spiega la deformazione elastica che sottintende una reversibilità della reazione al cessare dell'azione esterna. Se il carica viene rimosso, l'energia di legame richiama gli atomi alle rispettive posizioni di partenza, ovvero quelle di equilibrio.

**CERAMICI AVANZATI / INNOVATIVI**

Sono materiali di sintesi di tipo ossifico e non ossidico, ad elevata densità. che trovano applicazioni di tipo strutturale (utensili da taglio, parti resistenti all'usura, scudi termici), o di tipo funzionale (elettroceramici).

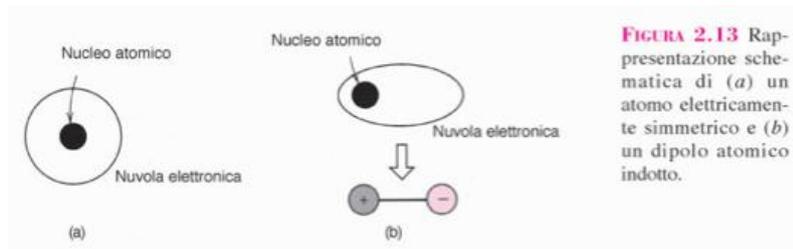
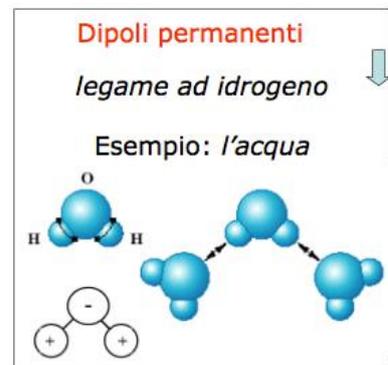
Electronics	Heating elements, dielectrics, substrates, semiconductors, insulators, transducers, lasers, hermetic seals, igniters
Aerospace and automotive	Reentry, radomes, turbine components, heat exchangers, emission control
Medical	Prosthetics, controls, orthodontic brackets
High-temperature structural	Kiln furniture, braze fixtures, advanced refractories
Nuclear	Fuels, controls
Technical	Laboratory ware
Miscellaneous	Cutting tools, wear-resistant components, armor, magnets, glass ceramics, single crystals, fiber optics

**LEGAMI SECONDARI**

Detti LEGAMI FISICI, risultano dalle interazioni tra i dipoli atomici o molecolari. Si tratta di legami molto DEBOLI (10 KJ/mol è l'ordine).

Non vi sono trasferimenti di elettroni.

Dipolo = separazione di cariche





es1. Resine rinforzate con fibre (matrice polimerica – rinforzo ceramico)

es2. Utensili da taglio (matrice metallica - rinforzo in ceramico)

—> unione sinergica (rapporto fra più elementi diversi per uno stesso scopo)

I compositi maggiormente diffusi in edilizia sono i **CFRP** (Carbon Fiber Reinforced Polymer), e sono:

- fibre lunghe di carbonio (elevati valori di resistenza a trazione e rigidità)
- matrice continua (resina epossidica o malte speciali)

Un materiale che combina alti valori di resistenza e rigidità con ottime caratteristiche di leggerezza, durabilità e versatilità, ideale per applicazioni veloci e non invasive sia su strutture in calcestruzzo armato che su murature storiche.

La SCELTA DI UN MATERIALE DIPENDE DA MOLTEPLICI FATTORI

- Proprietà volute
- Disponibilità del/degli elementi costituenti
- Costo per estrarre/produrre/lavorare il materiale
- Facilità di lavorazione
- Compatibilità con l'ambiente e con gli altri materiali



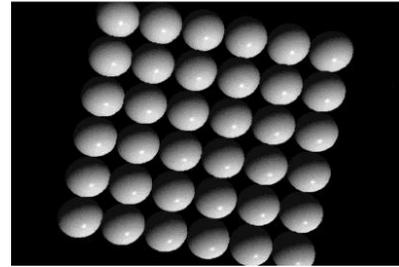
es. Coca-Cola in plastica, vetro e alluminio. Ognuno di questi in formato diverso. Questa diversificazione dipende dai motivi elencati prima.

## STRUTTURA CRISTALLINA

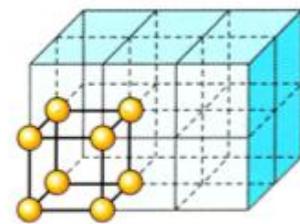
Nei materiali cristallini (mono o policristallini) gli atomi (metalli), o gli ioni (ceramici), o le molecole (polimeri) sono sistemati ordinatamente in posizioni geometriche ben definite dalle rispettive celle.

Tra atomi, o ioni, o molecole si esercitano forze attrattive o repulsive tali da farli accostare ad una distanza di EQUILIBRIO (DISTANZA DI LEGAME).

“Un materiale cristallino è caratterizzato da una disposizione ordinata di atomi (es. metalli), o ioni (es. ceramici) o molecole (es. polimeri)”



Vi è un numero molto vasto di possibili strutture cristalline, tutte caratterizzate dalla presenza di ordine a lungo raggio. Risulta molto conveniente descrivere le strutture cristalline come la ripetizione della più piccola unità ordinata ripetitiva, che viene chiamata: **cella unitaria**.



**Figura 1.19**  
Disposizione cristallina tridimensionale.

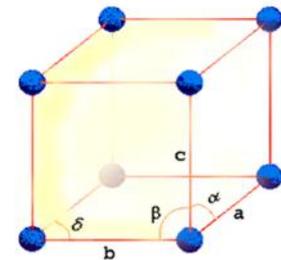
### CELLE CRISTALLINE

**a,b,c** parametri di cella reticolari  
 **$\alpha, \beta, \gamma$**  angoli di cella

definiti i parametri e gli angoli di cella, e' possibile conoscere la struttura di un qualsiasi materiale cristallino

**NB:** a,b,c valgono circa 0,1-0,26 nm a T ambiente e in assenza di forze applicate dall'esterno  
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.

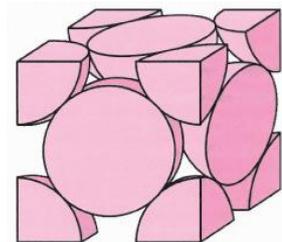


### CELLA UNITARIA

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

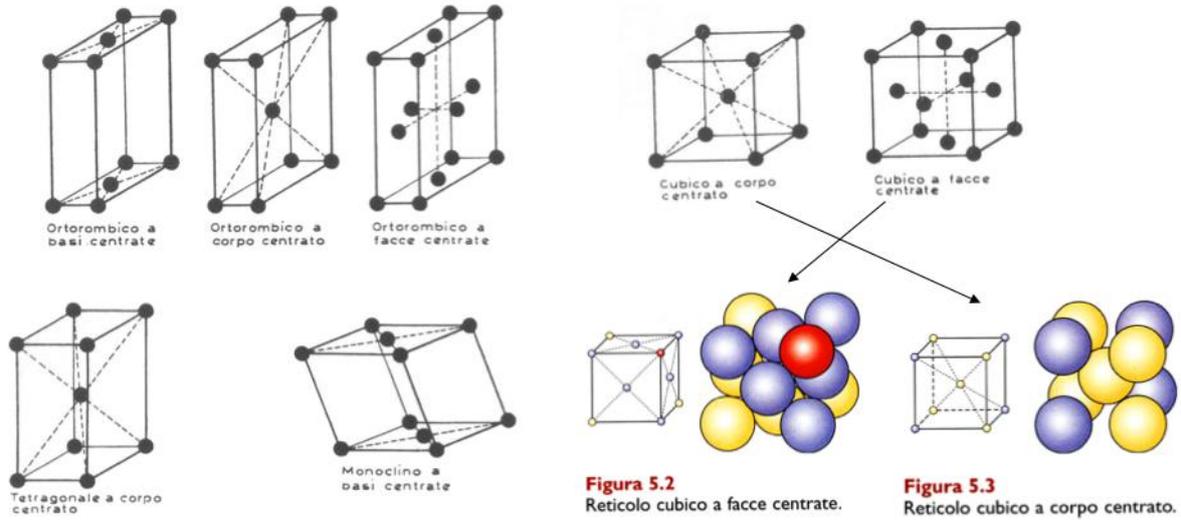
La distanza minima fra due atomi uguali è pari al diametro.

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  
Le celle unitarie formano il reticolo.



### SISTEMI CRISTALLINI (reticoli di Bravais)

Accanto alle sette celle elementari primitive ne esistono altre sette che contengono i costituenti anche al centro delle celle o al centro delle facce. In totale i reticoli di riferimento sono dunque quattordici (7+7) e sono detti reticoli di Bravais.



### Materiali MONOCRISTALLINI

Materiali a singolo cristallo — gli atomi sono perfettamente ordinati secondo una ripetizione periodica per tutto il solido senza interruzione.

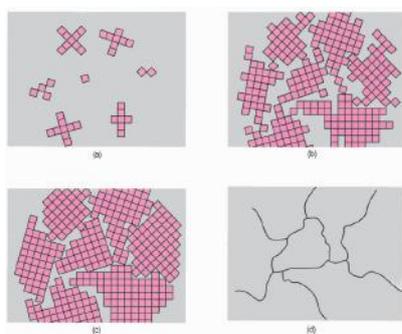
Le celle cristalline sono tutte orientate allo stesso modo per formare un monocristallo

Esempi: silicio per microelettronica, LiNbO<sub>3</sub> x laser , superlega x pale di turbine,

### Materiali POLICRISTALLINI

Gran parte dei solidi 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, ceramiche)

Crescita dei grani cristallini



**Tabella 3.1 Raggi atomici e strutture cristalline di 16 metalli**

Metallo	Struttura cristallina <sup>a</sup>	Raggio atomico <sup>b</sup> (nm)	Metallo	Struttura cristallina	Raggio atomico (nm)
Alluminio	cfc	0,1431	Oro	cfc	0,1442
Argento	cfc	0,1445	Piombo	cfc	0,1750
Cadmio	es.c	0,1490	Platino	cfc	0,1387
Cobalto	es.c	0,1253	Rame	cfc	0,1278
Cromo	ccc	0,1249	Tantalio	ccc	0,1430
Ferro ( $\alpha$ )	ccc	0,1241	Titanio ( $\alpha$ )	es.c	0,1445
Molibdeno	ccc	0,1363	Tungsteno	ccc	0,1371
Nichel	cfc	0,1246	Zinco	es.c	0,1332

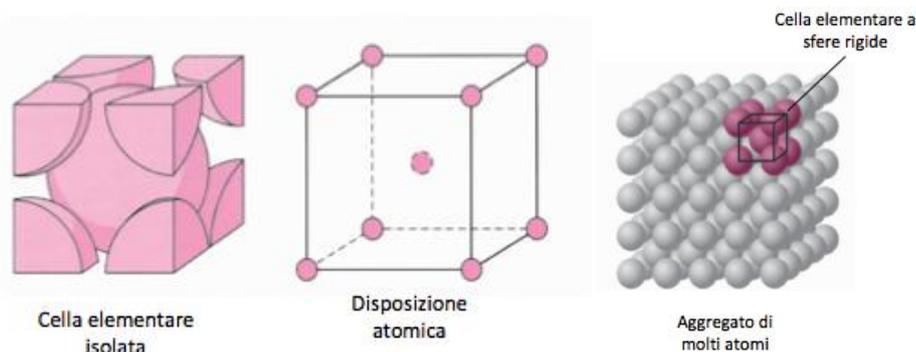
<sup>a</sup> cfc = cubica a facce centrate; es.c = esagonale compatta; ccc = cubica a corpo centrato.

<sup>b</sup> Un nanometro (nm) equivale a  $10^{-9}$  m; per convertire i nm in angstrom (Å), moltiplicare per 10 il valore espresso in nanometri.

### ► LA STRUTTURA CRISTALLINA CUBICA A CORPO CENTRATO - CCC

Si tratta di una cella unitaria cubica nella quale vi è un atomo centrale, mentre gli altri atomi sono disposti ai vertici del cubo.

Es: cromo, ferro, molibdeno, tungsteno.



Nella struttura cubica a corpo centrato è presente un atomo centrale che conta per 1 e 8 atomi su ciascuno degli 8 vertici che contano per 1/8; in totale ci sono in media:

$$1 \cdot 1 + 8 \cdot 1/8 = 2 \text{ (atomi per cella)}$$

#### Numero di coordinazione

Gli atomi (ioni, molecole) non sono addensati allo stesso modo in tutti i reticoli cristallini. Si definisce **numero di coordinazione** il numero di atomi a contatto con un atomo preso come riferimento.

Nella CCC l'atomo centrale (come tutti gli altri) è a contatto con gli otto atomi che si trovano sui vertici; il numero di coordinazione vale pertanto 8.

#### Fattore di compattazione atomica (FCA)

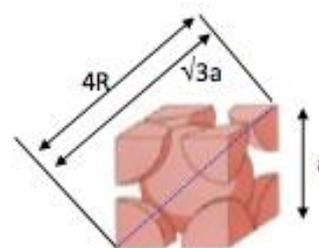
Nella struttura CCC che contiene due atomi di raggio  $r$  per cella di costante reticolare  $a$ , si definisce FCA dato dal rapporto tra il volume degli atomi nella cella elementare, pari a  $2 \cdot 4/3\pi r^3$ , e il volume della cella elementare  $a^3$ .

Nella cella CCC gli atomi sono a contatto lungo la diagonale del cubo che è costituita da 4 raggi atomici; è cioè

$$4r = a\sqrt{3}, \text{ ovvero } a = 4r/\sqrt{3};$$

sostituendo si ha:

$$FCA = 2 \cdot 4/3\pi r^3 / (4r/\sqrt{3})^3 = 0,68.$$

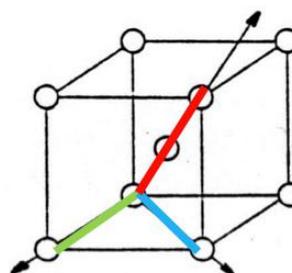


Il 68% del volume della cella è occupato dagli atomi e il 32 % da siti vuoti.

### Direzioni cristallografiche

In ogni cristallo è facile individuare filari di atomi lungo i quali gli atomi si susseguono con regolarità. Lo stesso atomo fa parte di più filari lungo i quali si ritrova distanziato in modo diverso dagli altri atomi.

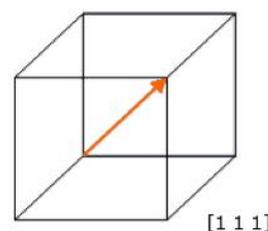
Es. in una struttura CCC gli atomi si susseguono a una distanza  $a$  lungo gli spigoli del cubo; a una distanza  $a\sqrt{2}$  lungo le diagonali delle facce; a una distanza  $a\sqrt{3}/2$  lungo le diagonali della cella. Lungo quest'ultima direzione gli atomi sono a contatto; essa è dunque una direzione compatta.



#### ◆ Indicizzazione direzioni cristallografiche

Gli indici sono genericamente indicati con le lettere  $u, v, w$  e scritti tra parentesi quadre.

Es. partendo dall'origine delle coordinate, lungo la direzione evidenziata si incontra il punto di coordinate  $1, 1, 1$ . La direzione ha la seguente indicizzazione:  $[111]$ .



Nell'ambito di un cristallo vi sono delle direzioni equivalenti, nel senso che lungo di esse gli atomi si susseguono alla stessa distanza.

Sono esempi di questo tipo le tre direzioni degli assi cristallografici  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  e le tre a queste opposte  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[00\bar{1}]$  con gli indici negativi soprasssegnati.

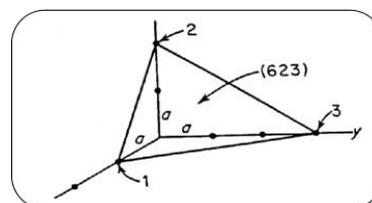
► famiglia di direzioni che viene indicizzata come  $\langle 100 \rangle$ .

#### ◆ Indicizzazione piani cristallografici

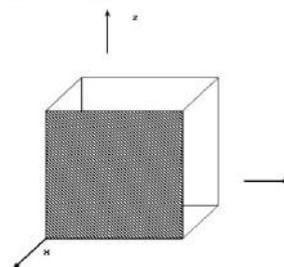
Questa situazione di anisotropia dei piani rende necessario definire un criterio per descrivere i piani cristallografici. Questo criterio è detto indicizzazione dei piani cristallografici.

Un piano cristallografico si indicizza attribuendogli degli indici, genericamente indicati con le lettere  $h, k, l$ , ottenuti valutando le intersezioni dei piani con gli assi cristallografici, effettuando il reciproco dei tre numeri trovati e trasformando, se del caso, i tre numeri nella più piccola terna di numeri interi.

Es. le intersezioni fra il piano segnato e gli assi  $x, y, z$  sono rispettivamente  $1, 3, 2$ ; i loro reciproci valgono  $1/1, 1/3, 1/2$ ; passando alla terna di numeri interi si hanno i valori  $6, 2, 3$ . Il piano ha quindi come indici i numeri  $6, 2$  e  $3$ . Essi vengono scritti tra parentesi tonde:  $(623)$ .



Es2. nella figura le intersezioni del piano segnato e gli assi  $x, y, z$  sono rispettivamente  $1, \infty, \infty$ ; i reciproci valgono:  $1/1, 1/\infty, 1/\infty$  ovvero  $1, 0, 0$ ; il piano ha dunque indicizzazione  $(100)$ .

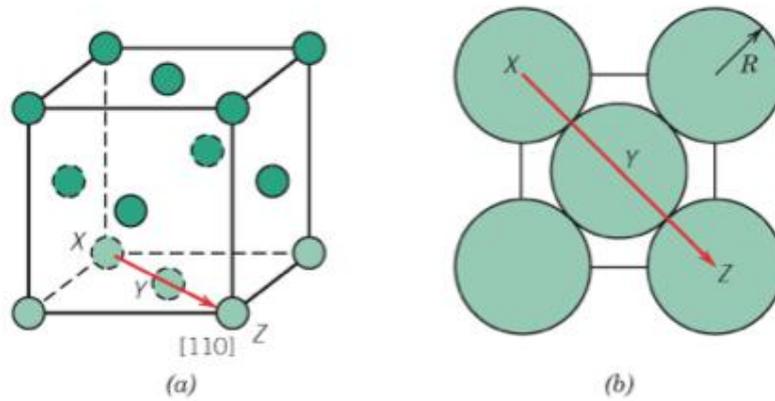


Nell'ambito di un cristallo vi sono dei piani equivalenti, ad esempio quelli corrispondenti alle facce di una struttura cubica dove gli atomi hanno lo stesso addensamento. I loro indici sono  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(00\bar{1})$ .

• Questi sei piani cristallograficamente equivalenti costituiscono una famiglia di piani che viene complessivamente indicizzata come  $\{100\}$ .

### DENSITA' LINEARE

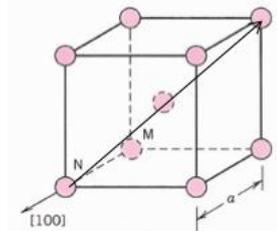
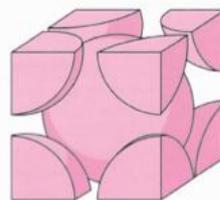
Rapporto tra il numero di diametri atomici intersecati dalla linea considerata e la lunghezza della linea stessa.



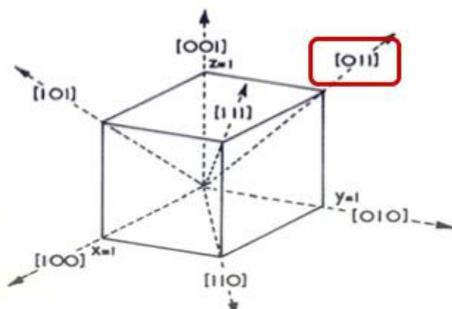
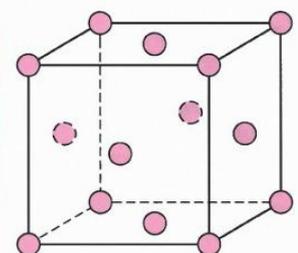
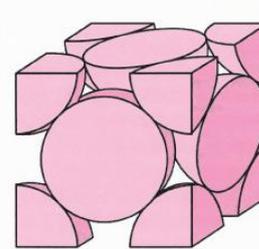
**Figura 3.13** (a) Cellula unitaria cfc nella rappresentazione a sfere ridotte, con indicazione della direzione  $[110]$ . (b) Rappresentazione del piano individuato dalla faccia inferiore della cellula unitaria cfc riportata in (a), sul quale viene mostrata la spaziatura atomica lungo la direzione  $[110]$ , passante per gli atomi individuati dalle lettere X, Y e Z.

Appartenenza alla cella unitaria lungo il vettore direzionale  $[110]$  è di 2 atomi; la lunghezza del vettore direzione è  $4R$  allora la densità lineare per CFC è  $2\text{atomi}/4R$ .

Direzione a più alto impacchettamento nel reticolo CCC è la diagonale del cubo



LA DIAGONALE DELLE FACCE DEL CUBO E' LA DIREZIONE A PIU' ALTO IMPACCAMENTO PER IL CFC. E' UNA DIREZIONE A MASSIMO IMPACCAMENTO

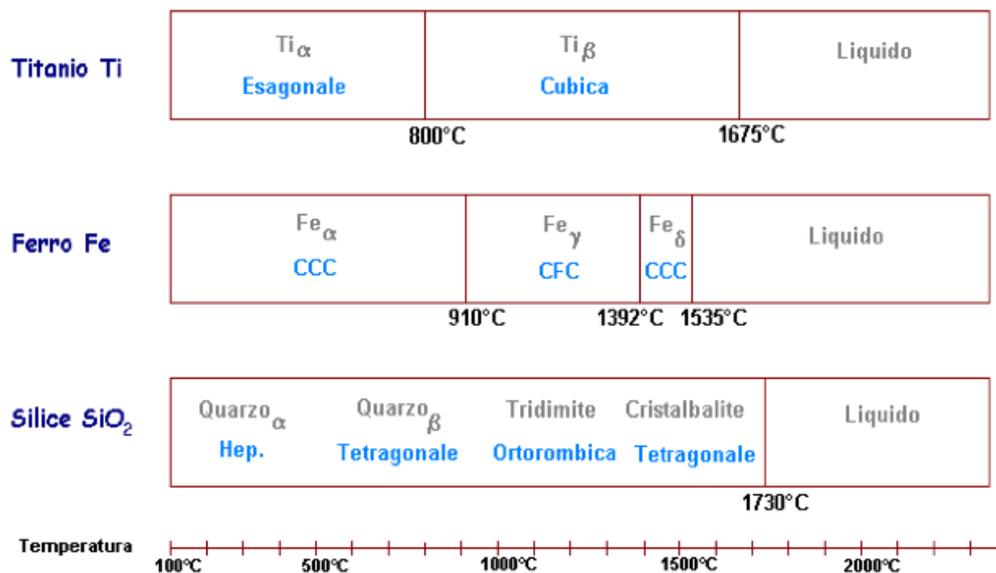


## POLIMORFISMO

E' 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....).

Le trasformazioni allotropiche comportano una variazione di volume che porta alla formazione di stress residuo nel materiale, che possono indurre fratture nei materiali fragili.



## SPAZI INTERSTIZIALI

### SPAZI VUOTI

Gli atomi non occupano tutto il volume delle celle unitarie. Restano quindi degli spazi.

## INTERSTIZI OTTAEDRICI E TETRAEDRICI

### Spazi interstiziali

Spazi vuoti che si vanno a formare tra gli atomi del reticolo cristallino.

Gli spazi interstiziali possono essere di due diversi tipi:

### TETRAEDRICI OTTAEDRICI

**Metalli:** Gli interstizi possono servire alla locazione di atomi di piccolo diametro (soluzioni solide interstiziali) o per permettere l'arrangiamento reciproco tra atomi di grandezze diverse (soluzioni solide sostituzionali).

**Ceramics:** I siti interstiziali vengono occupati da parte di piccoli ioni. Dalla diversa posizione degli ioni all'interno degli spazi interstiziali derivano importanti strutture (corindone, fluorite)

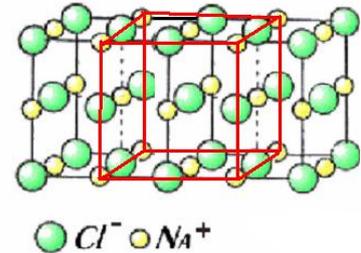
## STRUTTURE DEI MATERIALI CERAMICI IONICI

### STRUTTURE CRISTALLINE DEI CERAMICI

- Rispetto ai metalli maggiore varietà di strutture cristalline.
- Parametri di cella maggiori ➤ repulsione fra ioni ➤ densità inferiori
- Piani reticolari a maggiore distanza e minore impacchettamento ➤ **influenza sulla proprietà meccaniche**

### STRUTTURA DEL TIPO CLORURO DI SODIO

- 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.
- Materiale di interesse tecnologico con questa struttura : nitruro di Ti (utensili)



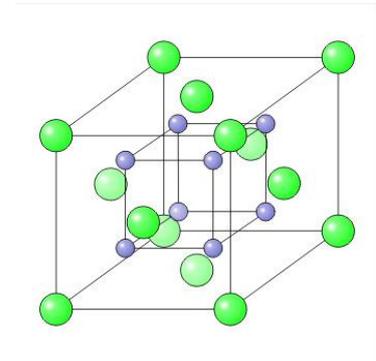
### ZIRCONIA (ossido di zirconio)

Nella ZIRCONIA ( $ZrO_2$ ), che possiede tale struttura possono essere create molte vacanze di ossigeno. Tali vacanze diventano mobili ad alta temperatura e permettono quindi un flusso di ioni ossigeno che genera un campo elettrico. Tale proprietà può essere usata nella Sonda LAMBDA.

La struttura della Zirconia:

Ossigeno ➤ **Blu**

Zirconio ➤ **Verde**



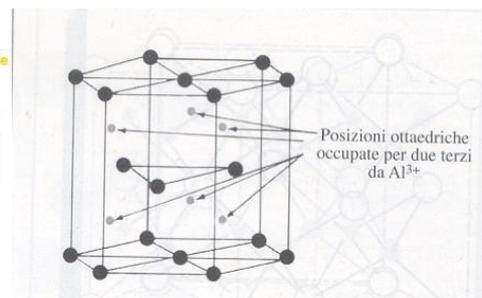
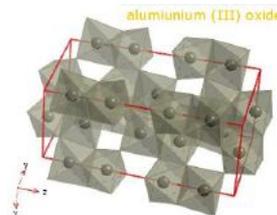
### OSSIDI DEL TIPO $Me_2O_3$

$Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$

Struttura cristallina  $\approx$  esagonale.

Esempio: ALLUMINA (ossido di alluminio)  $Al_2O_3$

Gli ioni  $Al^{+++}$  occupano due terzi degli interstizi ottaedrici.

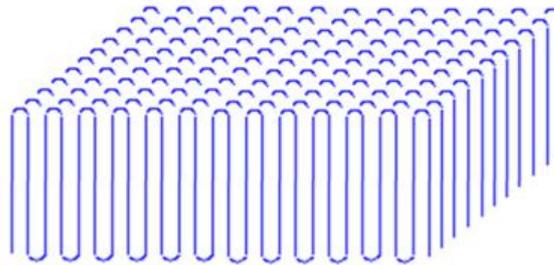
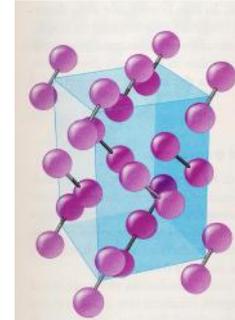


## STRUTTURE DEI SOLIDI MOLECOLARI (POLIMERI): SOLIDI SEMICRISTALLINI

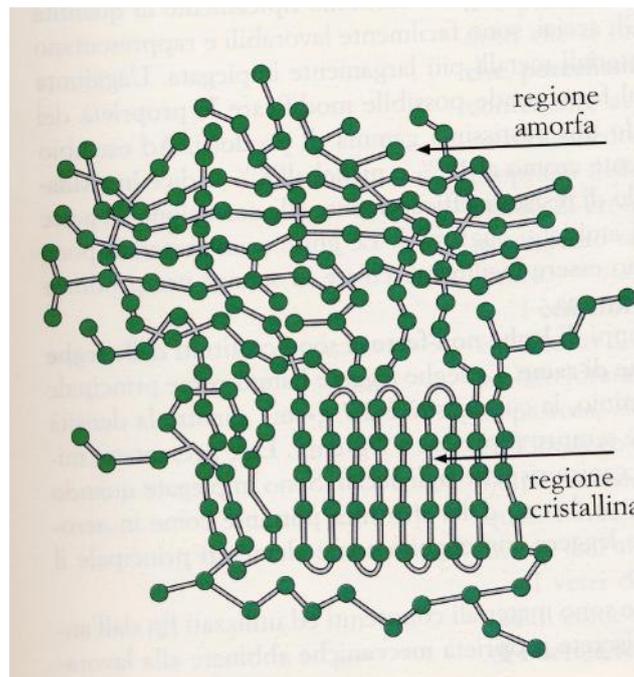
Possono essere costituiti da molecole di pochi atomi o macromolecole. POLIMERI (solidi macromolecolari) sono macromolecole legate da interazioni deboli. Possono avere struttura amorfa, cristallina o parzialmente cristallina.

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

Parametri reticolari alti ► bassa densità



**They can fold, and they can stack. A stack of polymer chains folded back on themselves like this is called a *lamella*.**



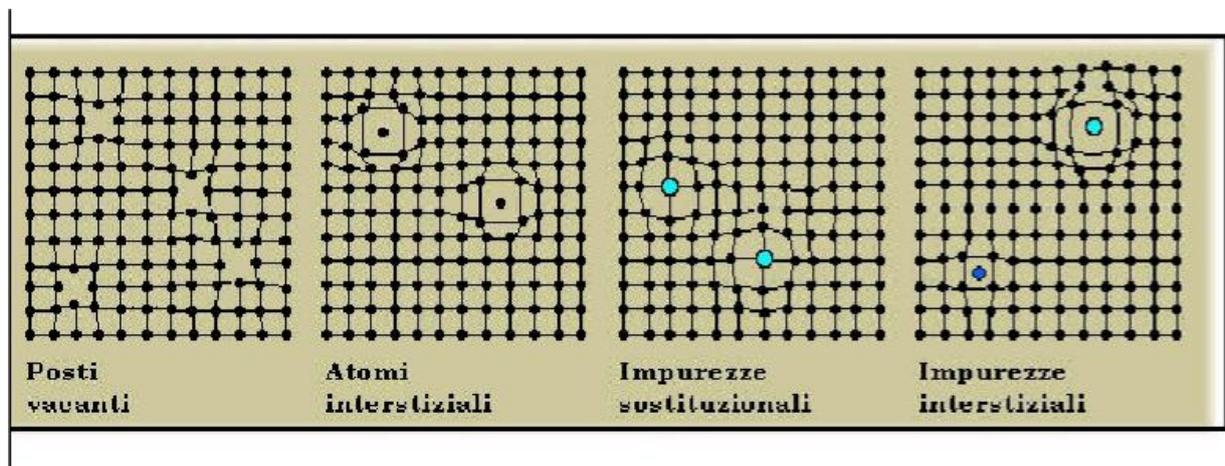
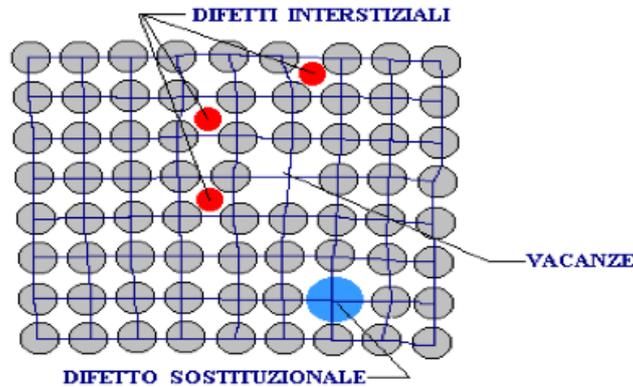
## DIFETTI PUNTI FORMI

Questo tipo di difetto prevede:

- la mancanza di un atomo nel reticolo (**vacanza**)
- la presenza di un atomo più piccolo in posizione interstiziale (**interstiziale**)
- un atomo diverso che sostituisce un atomo proprio del reticolo (**sostituzionali**)

Difetti delle dimensioni di un atomo.

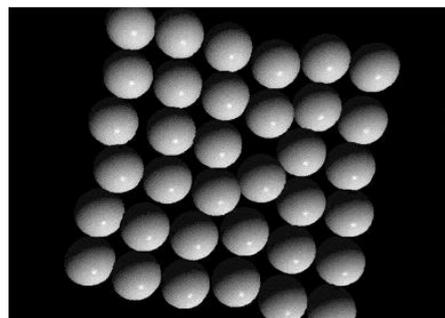
Una porzione di cristallo di un centinaio di raggi atomici nell'intorno del difetto è perturbata.



TUTTI QUESTI DIFETTI RETICOLARI INDUCONO UNA FORTE PERTURBAZIONE NEL CRISTALLO  
 GLI ATOMI INTORNO AL DIFETTO RETICOLARE SONO SPOSTATI DALLE LORO POSIZIONI DI EQUILIBRIO

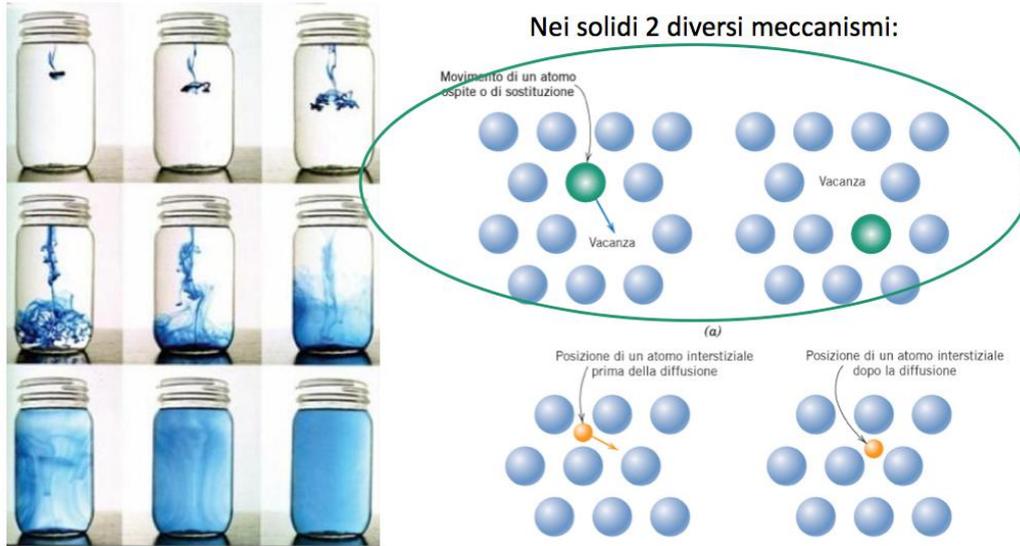
### ➤ VACANZA

Le vacanze si formano in prossimità delle superfici dei cristalli dove si trovano atomi meno vincolati rispetto a quelli interni e che possono abbandonare la loro posizione per portarsi verso l'esterno lasciando al loro posto una vacanza.



**Diffusione allo stato solido**

Diffusione = meccanismo con cui la materia è trasportata attraverso la materia



**Prima legge di FICK**

(diffusione in condizioni stazionarie)

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

$J_x$  = flusso atomico (quantità di materia che fluisce nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie) nella direzione x a causa del gradiente di concentrazione  $dC/dx$

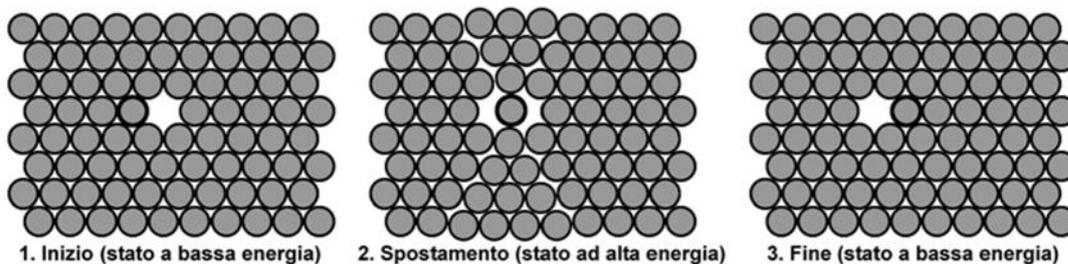
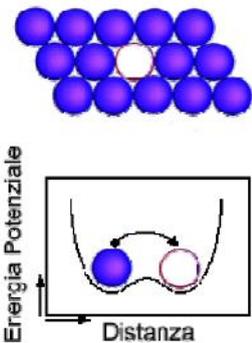
Coefficiente di diffusione diffusività [ $m^2/s$ ]

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Q = energia di attivazione del moto atomico (dei difetti, vacanze o interstiziali)

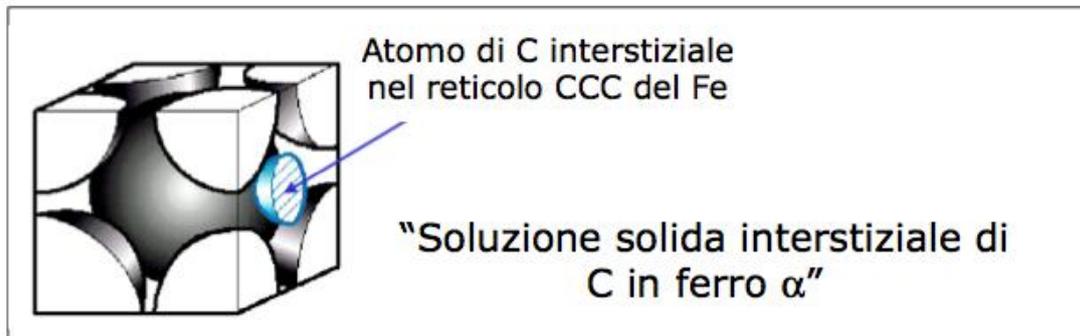
Gli atomi si muovono da un sito atomico ad un altro se le vibrazioni termiche consentono di superare  $E_n$  attivazione

*Schema di diffusione sostituzionale*



### Leghe interstiziali Fe-C

L'introduzione nel reticolo del Fe di atomi di carbonio in posizione interstiziale aumenta le proprietà meccaniche del ferro (max %C pari a 2% ( $\gamma$ ) o 0.02% ( $\alpha$ )).



L'introduzione di un atomo interstiziale causa nel cristallo uno stress ed una perturbazione (gli atomi nell'intorno dell'atomo interstiziale sono spostati rispetto alle loro posizioni di equilibrio). Il reticolo è tensionato anche in assenza di forze esterne.

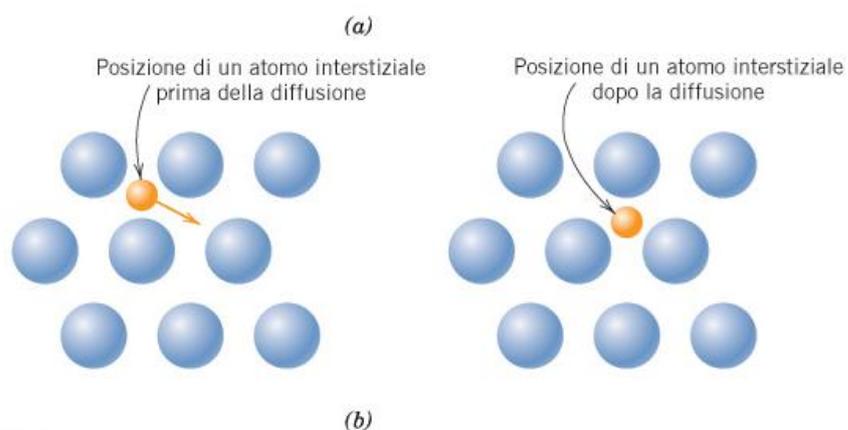
Il cristallo può sopportare solo una quantità limitata di stress interno e distorsione =>

Le soluzioni solide interstiziali non possono essere ottenute per tutte le composizioni =>

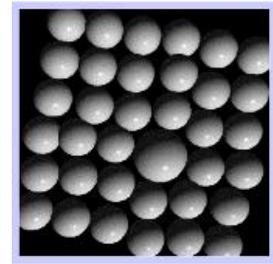
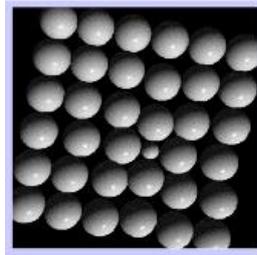
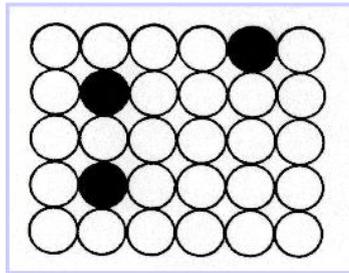
C'è un limite di solubilità dell'atomo interstiziale in ciascun reticolo e questo limite è correlato al livello massimo di stress che può essere accettato dal cristallo

Gli atomi interstiziali si muovono senza spostare atomi della matrice. Il meccanismo è efficiente se le dimensioni degli atomi che diffondono sono modeste.

La probabilità di movimenti atomici interstiziali è maggiore che per la diffusione per vacanze

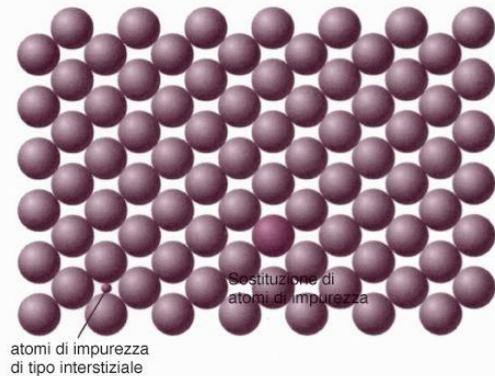


Le soluzioni solide per sostituzione si hanno quando gli atomi o gli ioni di una specie sostituiscono quelli della specie originaria.



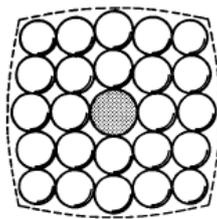
Le soluzioni solide sostituzionali sono molto più frequenti. In esse la struttura cristallina del solvente A non viene modificata dalla sostituzione di atomi A con atomi del soluto B.

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

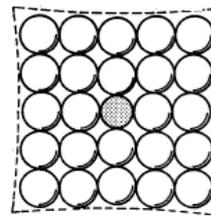


### Local stress in substitutional solid solution

Compressione



Trazione

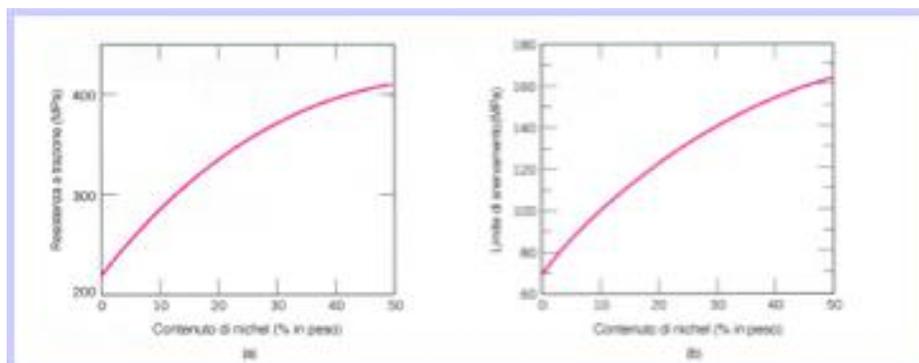


### RAFFORZAMENTO PER SOLUZIONE SOLIDA

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

Il reticolo risulta DISTORTO, presenta dei campi tensionali (forze che tendono a riportare gli atomi in posizione di equilibrio) che si oppongono alla deformazione plastica (ossia si oppongono al movimento delle dislocazioni, vedi dopo): incremento del carico di snervamento.

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



## DIFETTI LINEARI

Perché studiare le dislocazioni?

► La presenza di questi difetti spiega la deformazione plastica dei materiali.

Dislocazioni

- **A spigolo**
- **A vite**
- **Complesse**

Carico critico di taglio

Dislocazioni e rafforzamento dei materiali

- Dislocazioni e bordi di grano
- Dislocazioni e atomi di soluto
- Dislocazioni e seconde fasi

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!



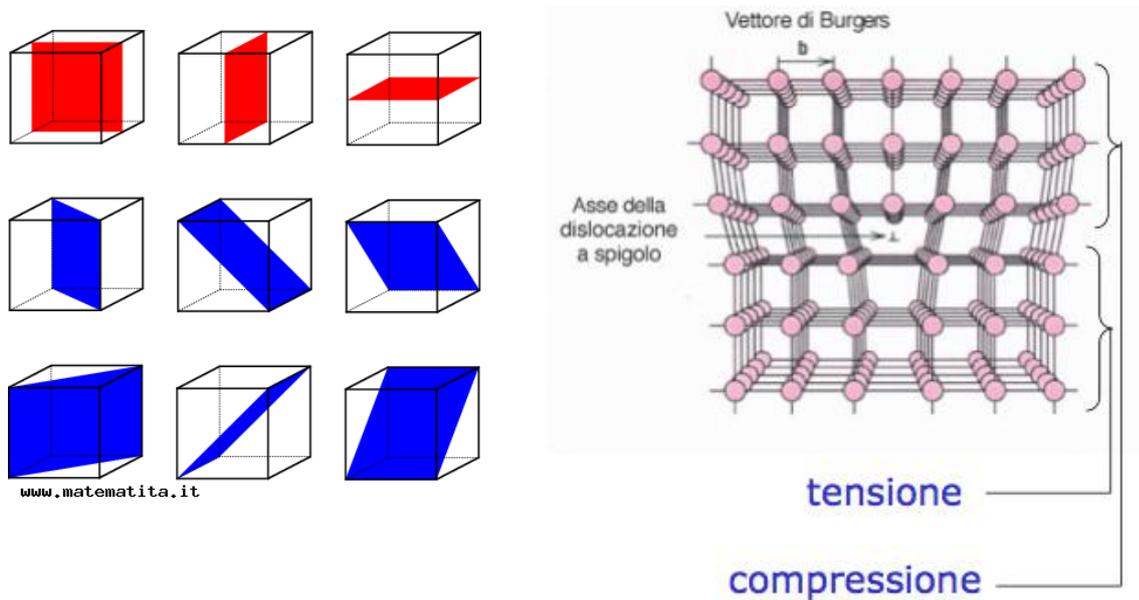
**FIGURA 4.6**

Micrografia al microscopio elettronico a trasmissione di una lega di titanio in cui le linee scure sono dislocazioni.  $51450\times$  (Per gentile concessione di M.R. Plichta, Michigan Technological University.)

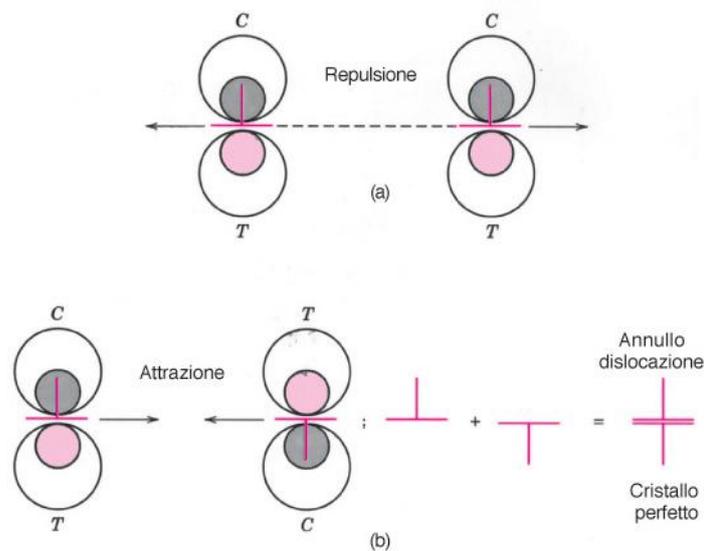
Le dislocazioni appaiono come linee scure perché gli elettroni del fascio trasmesso sono **deviati irregolarmente** dalle posizioni atomiche irregolari in corrispondenza delle dislocazioni.

Le dislocazioni possono essere orientate in molti modi rispetto al reticolo cristallino: la linea di dislocazione ed il vettore di Burgers definiscono l'orientamento, rispetto al reticolo cristallino, dell'emi-piano in più che costituisce la dislocazione

Si crea una regione di sforzi di compressione ed una regione di sforzi di trazione. Aumenta l'energia interna del sistema.



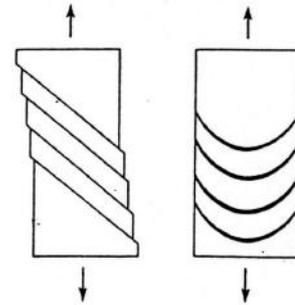
Dislocazioni con lo stesso verso si respingono con verso opposto si attraggono e si annichiliscono. Una similitudine sono le particelle cariche elettrone e lacuna.



## MECCANICA DELLE DISLOCAZIONI (ELEMENTI INTRODUTTIVI)

Se si sottopone a una sollecitazione a trazione un monocristallo opportunamente orientato si possono osservare i seguenti effetti:

Il cristallo si deforma permanentemente suddividendosi in porzioni non deformate spostate l'una rispetto all'altra.



### MOTO DELLE DISLOCAZIONI E DEFORMAZIONE PLASTICA

Il moto delle dislocazioni ha inizio superato il carico di snervamento, ed ad esso si deve la deformazione plastica di un materiale. A livello atomico la deformazione plastica si presenta come una successione di slittamenti nel cristallo

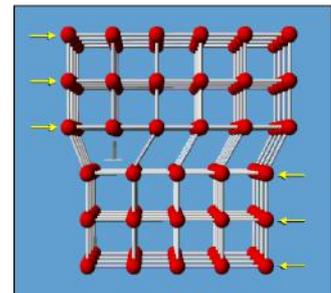
### SCORRIMENTO DEGLI ATOMI IN UN CRISTALLO

1. Possibile modello atomico per scorrimento blocco di atomi in un cristallo perfetto



2. In realtà, data la presenza delle dislocazioni

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



### RIASSUMENDO: LO SCORRIMENTO DEGLI ATOMI IN UN CRISTALLO

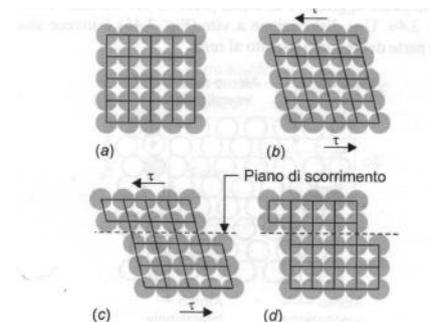
Applico sforzo di taglio, la deformazione avviene per scorrimento di una porzione del cristallo rispetto al resto:

(b) Deformazione elastica

(c) Se  $\tau$  raggiunge valori suffic. alti ho scorrimento

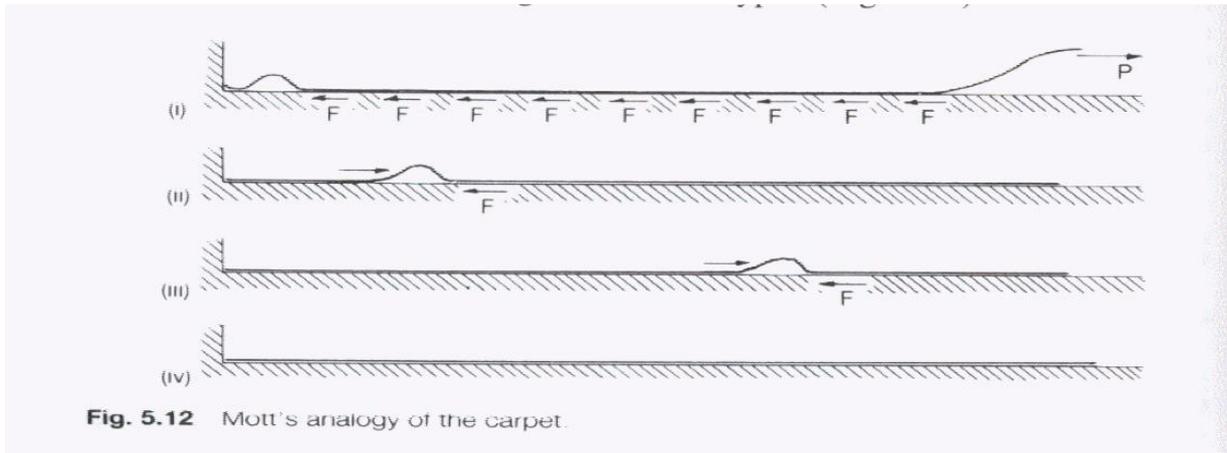
(d) Materiale recupera solo la def elastica

In presenza di dislocazioni, la def. avviene per scorrimento progressivo delle dislocazioni che comporta una rottura limitata di legami atomici



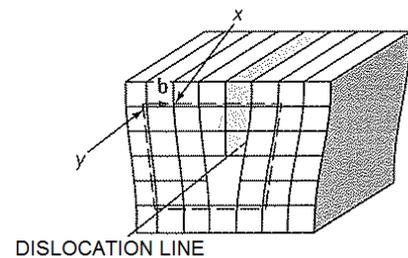
Il movimento di una piega di un tappeto.

È difficile far scivolare un grosso tappeto tirandolo da un capo, per l'attrito con il pavimento. Ma formando una piega (ossia un punto che non ha legami con il terreno, cioè una dislocazione) il tappeto può essere mosso attraverso una graduale traslazione della piega stessa applicando un carico piuttosto basso.

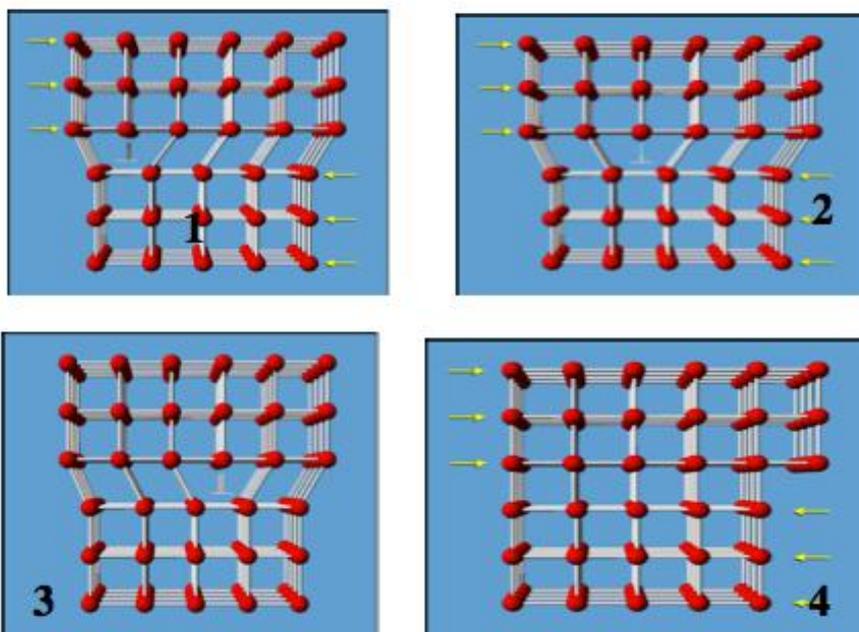


### MOVIMENTO DELLE DISLOCAZIONI

**DISLOCAZIONI A SPIGOLO:** la dislocazione si muove sul piano individuato dal vettore di Burgers e dalla linea di dislocazione, nella direzione del vettore di Burgers.

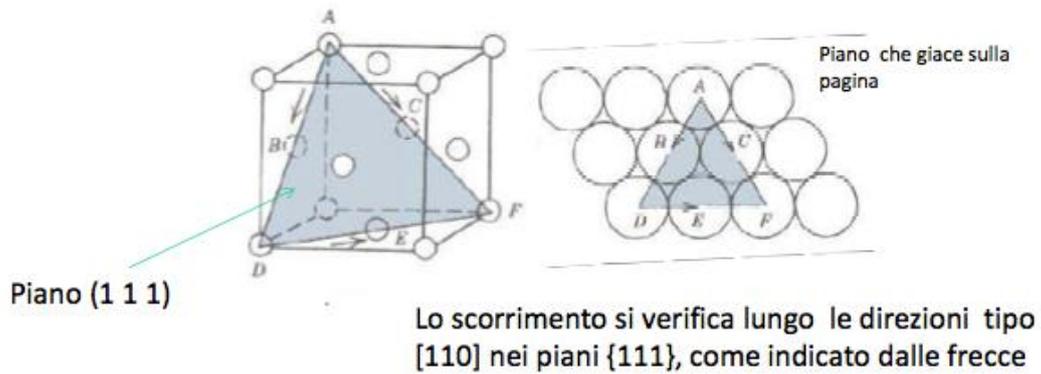


Molte dislocazioni possono muoversi insieme lungo il piano di scorrimento sommando i propri effetti e producendo sulla superficie del cristallo una linea di scorrimento visibile

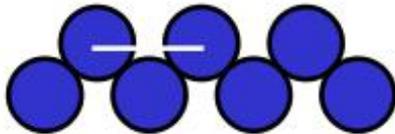


Affinché una dislocazione si possa muovere occorre che il carico applicato abbia sul piano di scorrimento e nella direzione di scorrimento una componente di taglio superiore a un valore denominato carico critico di taglio.

## Piani compatti

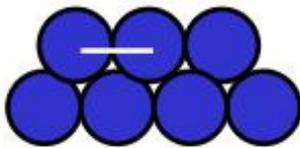


Nel sistema CFC che ha n° di coordinazione 12 esistono 4 piani compatti della famiglia {111} in ciascuno dei quali sono presenti 3 direzioni compatte [110]; i sistemi equivalenti compatti di scorrimento sono pertanto  $4 \cdot 3 = 12$



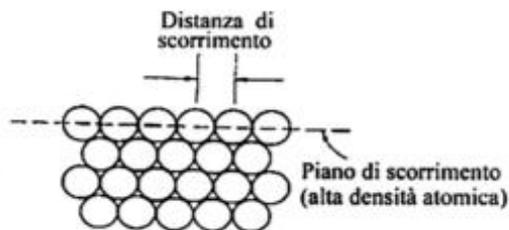
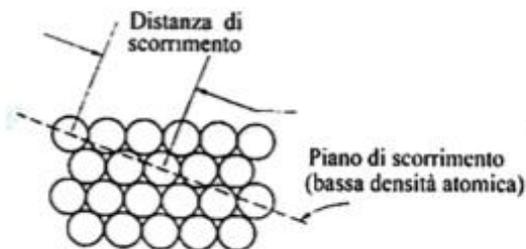
### PIANO A BASSO IMPACCHETTAMENTO

Lo spostamento di un passo atomico di una dislocazione richiede **più energia**.



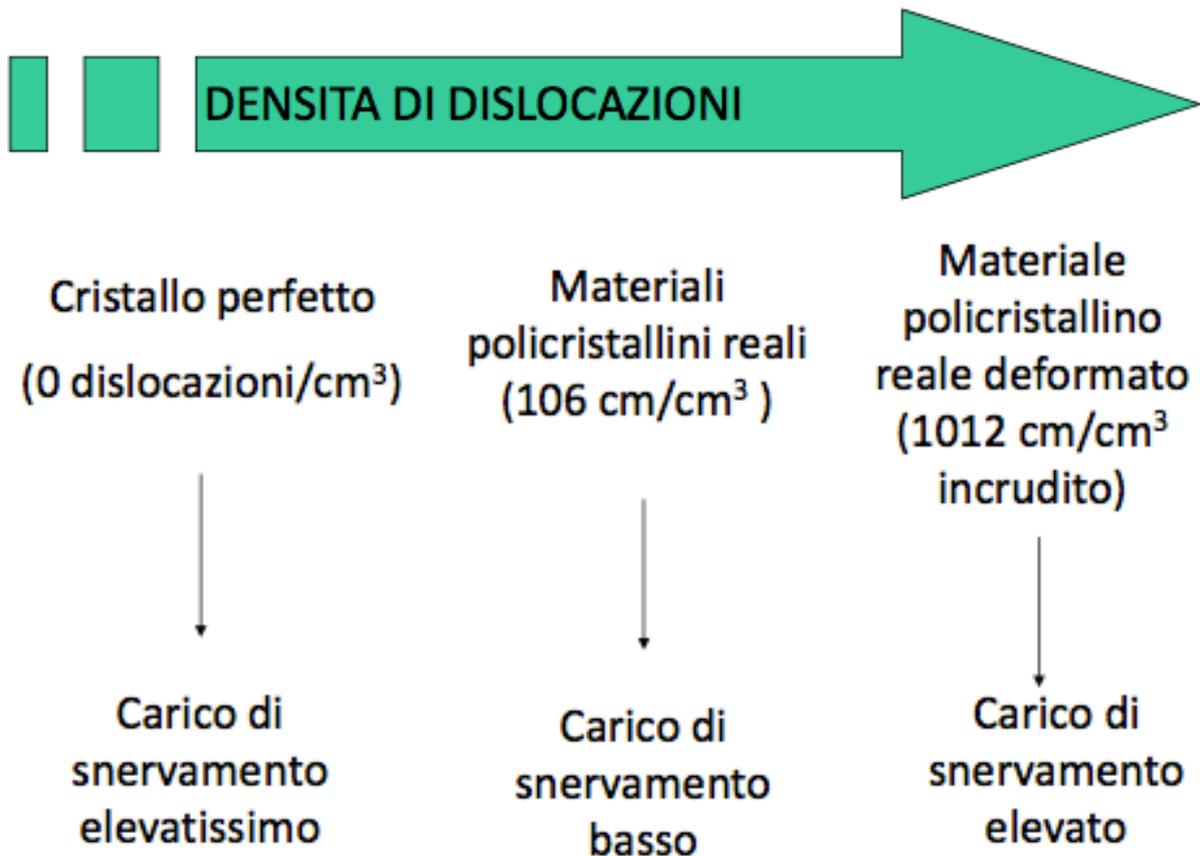
### PIANO AD ELEVATO IMPACCHETTAMENTO

Lo spostamento di un passo atomico di una dislocazione richiede **meno energia**

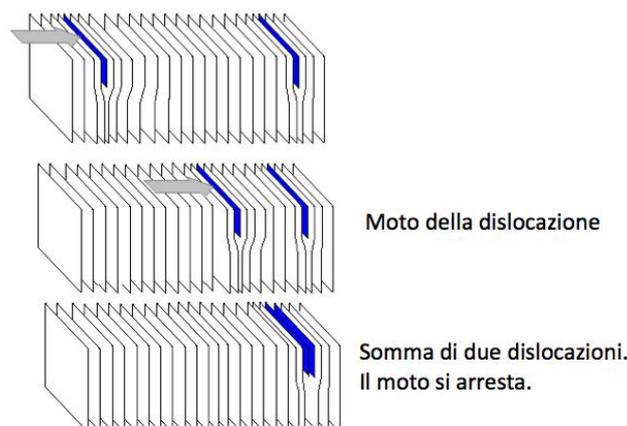


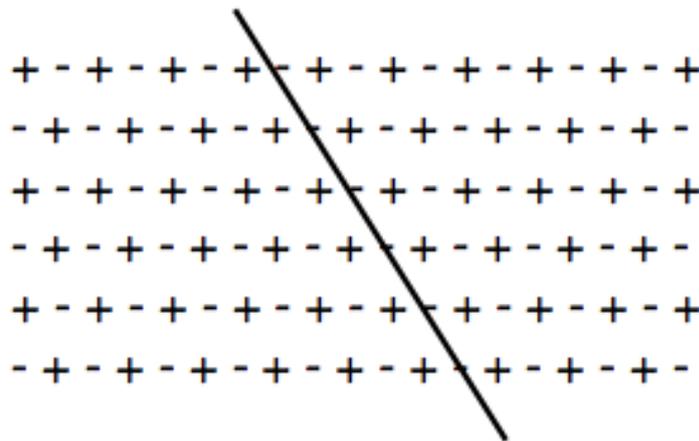
Il fenomeno può essere generalizzato nel senso che un meccanismo analogo viene attivato tutte le volte che una dislocazione incontra degli ostacoli. Questi ostacoli possono anche essere altre dislocazioni. Un carico applicato può provocare un aumento delle dislocazioni che nel loro movimento per generare deformazioni vengono ostacolate da altre dislocazioni, ovvero richiedono che aumenti il carico applicato per proseguire nella deformazione.

### DENSITÀ DI DISLOCAZIONI

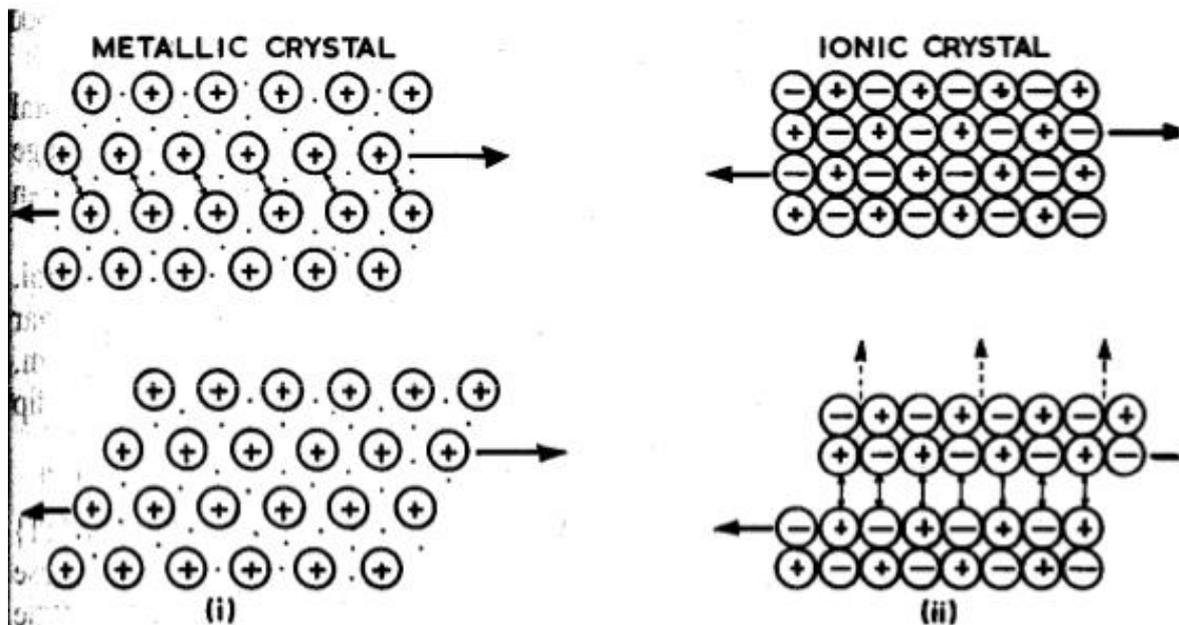


### MOTO DELLE DISLOCAZIONI A SPIGOLO





Slittamento secondo un piano preferenziale: scorrimento possibile e non catastrofico.  
 Il numero di questi piani e direzioni è limitato  
 I solidi ionici sono materiali fragili.



**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. Inoltre i reticoli ionici sono poco densi, non ci sono piani ad elevata densità atomica, hanno parametri reticolari alti: tutti fattori che sfavoriscono il movimento delle dislocazioni. I solidi ionici sono materiali fragili.

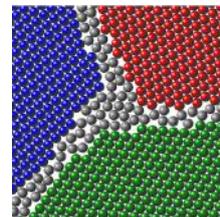
## DIFETTI DI AREA

### • LA SUPERFICIE

La superficie stessa è un difetto poiché gli atomi che ne fanno parte hanno numero di coordinazione inferiore agli altri e sono più reattivi avendo dei legami liberi. (es.: i fenomeni di ossidazione e corrosione sono superficiali)

### • BORDI DI GRANO

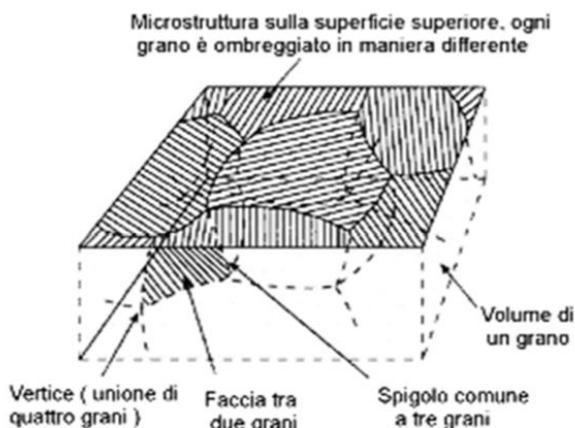
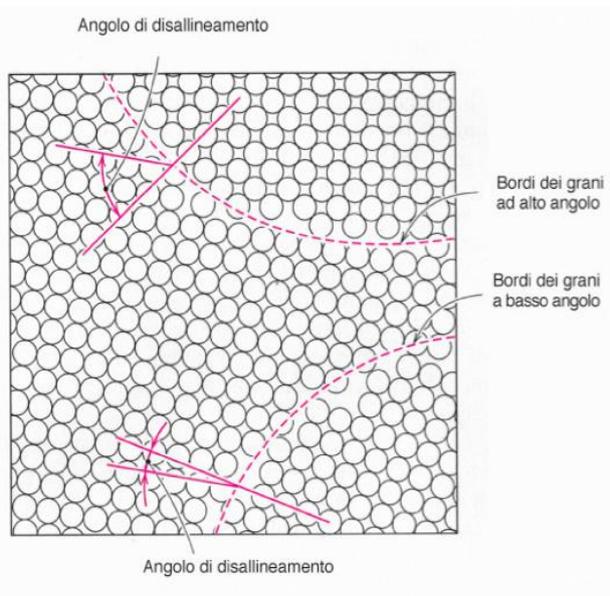
Nei materiali policristallini sono presenti dei grani. All'interfaccia fra grano e grano, sono presenti atomi legati fra loro da legami distorti. Tali interfacce si chiamano Bordi Di Grano (BDG) e sono difetti.



A seconda del disallineamento dei piani atomici (della stessa famiglia) tra grani adiacenti, possiamo distinguere i bordi di grano a basso (disallineamento inferiore a 15°) e ad alto angolo (disallineamento superiore).

I bordi di grano sono regioni di 2-5 diametri atomici, dove non esiste ordine cristallino e due grani adiacenti si adattano l'un l'altro.

I bordi di grano sono visualizzati sotto forma di linee che rappresentano l'intersezione delle superfici che delimitano i grani con il piano sotto osservazione; ma sono superfici (i grani sono 3D!)



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;

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;

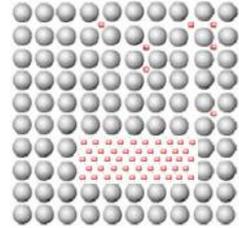
I bordi di grano sono il luogo in cui hanno inizio i processi di ricristallizzazione durante la ricottura di materiali deformati a freddo.

## DIFETTI DI VOLUME

Difetto di volume microscopico: **SECONDA FASE**

Inserire elementi in lega oltre il limite di solubilità Formazione di una seconda fase

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



### DIFETTI DI VOLUME MACROSCOPICI

Questi difetti sono perlopiù deleteri.

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

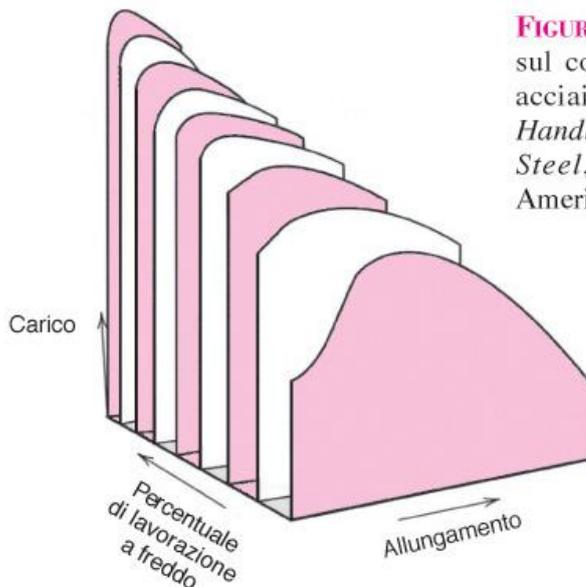
**CRICCHE DI FRATTURA** ► Possono influenzare in modo notevole le proprietà meccaniche

### SFRUTTIAMO 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 - AUMENTO DEL CARICO DI SNERVAMENTO** (inizio della deformazione plastica a carichi più elevati)

### 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. Bardes, Editor, American Society for Metals, 1978, p. 221.)

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

## DIAGRAMMI DI STATO

### Perché studiare i diagrammi di stato?

I diagrammi di stato permettono di prevedere le strutture e le caratteristiche dei materiali ottenibili in seguito a trattamenti termici (ad es. solidificazione).

Permettono di prevedere il comportamento dei materiali al variare della temperatura (es. trasformazioni di fase, formazione di composti intermedi, formazione di fase liquida, ...)

### Che cos'è una fase?

Una fase è una porzione percettibile di materia fisicamente e chimicamente omogenea (unica struttura cristallografica, composizione chimica omogenea, unico stato di aggregazione), separabile dalle altre fasi con soli mezzi fisici.

es. Acqua solida e acqua liquida rappresentano due fasi diverse.

Una singola fase ha in ogni sua parte un identico comportamento se sottoposta a sollecitazioni fisiche o chimiche

- Può essere costituita da più di un componente (ad esempio nelle soluzioni solide, fasi e composti intermedi)
- E' d'altro canto possibile che un elemento o un composto diano luogo a due fasi diverse (esempio banale è dato da un bicchiere contenente acqua liquida e ghiaccio a 0°C)

Un diagramma di stato è un grafico nel quale vengono descritte quante e quali fasi di un sistema sono presenti al variare dei parametri intensivi (pressione, temperatura, composizione) del sistema stesso.

I diagrammi di stato sono di solito validi in condizioni di equilibrio termodinamico raggiunto; essi si possono dunque costruire, oltre che sperimentalmente (passando per trasformazioni lente), anche sfruttando la condizione di equilibrio termodinamico data dal minimo dell'energia libera (o funzione di Gibbs:  $G = H - TS$ )

Nei sistemi a un solo componente le variabili prese in considerazione sono la temperatura e la pressione.

► Nei sistemi a due componenti si assumono come variabili la temperatura e la composizione. Si considerano cioè solo le fasi condensate (liquide o solide) e non la fase vapore; la pressione non viene ritenuta influente.

I diagrammi di stato sono molto utili per diverse applicazioni, ad esempio grazie ad essi si può:

- Determinare il numero e il tipo di fasi al variare di temperature e composizioni;
- Calcolare le quantità relative delle fasi presenti in un equilibrio;
- Determinare la solubilità massima, in condizioni di equilibrio, di un componente in un altro;
- Conoscere la temperatura di fusione delle varie fasi;
- Determinare la temperatura a cui avviene la precipitazione di un componente di una miscela.

Per la comprensione dei diagrammi di stato occorre fare riferimento alla regola delle fasi (o regola di Gibbs).

### Regola delle fasi di Gibbs

► La VARIANZA di un sistema è definita come il numero di parametri intensivi (pressione, temperatura e composizione) che si possono variare a piacere senza cambiare il numero delle fasi del sistema.

► La varianza costituisce dunque il numero di gradi di libertà di un sistema in date condizioni.

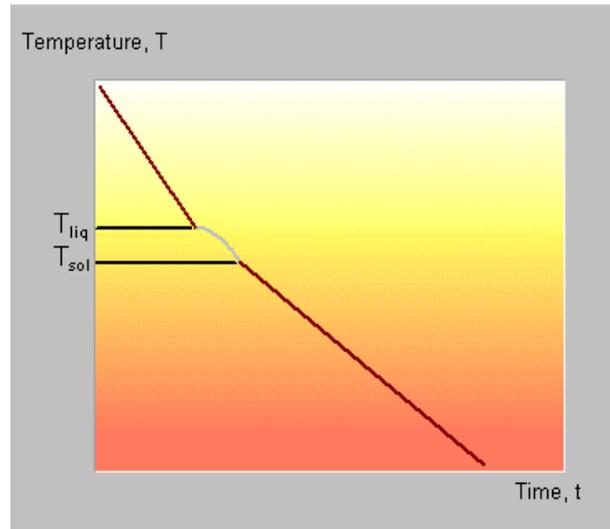
► Il grado di varianza,  $V$ , è il numero di variabili chimiche o fisiche di cui occorre stabilire il valore per definire esattamente il sistema.

## Diagrammi di stato binari

### Completa miscibilità allo stato liquido e solido

$T_{liq}$ : inizia la nucleazione della fase solida  
 $T_{sol}$ : sparisce l'ultima goccia di fase liquida

$T_{liq} < T < T_{sol}$  : COESISTONO LA FASE LIQUIDA E QUELLA SOLIDA



Con due componenti allo stato L, la curva è simile a quella di una sola componente. Dopo che si forma la fase S si ha una variazione della temperatura (T) rispetto al tempo (t) (questo dura fino alla T di solido). Da qui si ha di nuovo un andamento simile a quello di prima.

**THERMAL ANALYSIS** **Two-Component Systems ( 2 )**

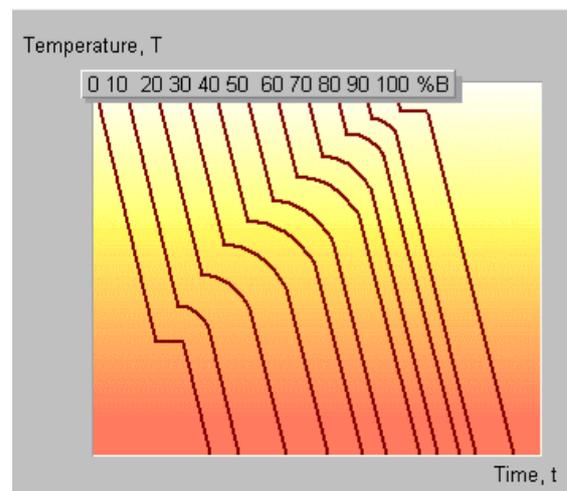
We can no longer refer to a unique 'melting temperature' for this system. Instead, we must define two different temperatures,  $T_{sol}$  and  $T_{liq}$ .

Between  $T_{liq}$  and  $T_{sol}$ , there exists a mixture of liquid and solid. If the temperature is held in this range, the two phases will remain in **equilibrium** together indefinitely.

### Valutazione sperimentale diagrammi stato

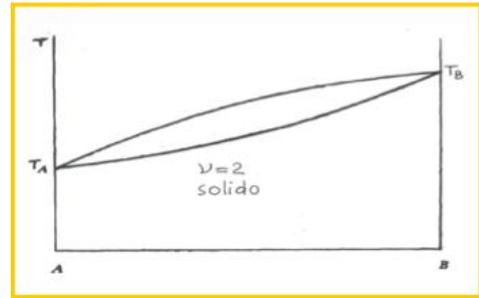
- Analisi termica due componenti: curve raffreddamento varie miscele (variaz. T nel t).
- Completa miscibilità allo stato solido e liquido

La temperatura diminuisce con velocità minore in quanto una parte del calore sottratto è recuperato sotto forma di calore di solidificazione della fase solida. 2 FASI: liq+sol.

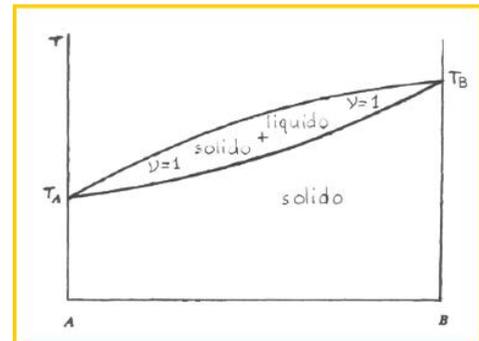


L'area inferiore corrisponde al sistema solido costituito da una soluzione di B in A o di A in B; anche in questo caso il grado di varianza è uguale a 2 e per definire il sistema occorre precisare

- la temperatura
- la composizione della fase solida.



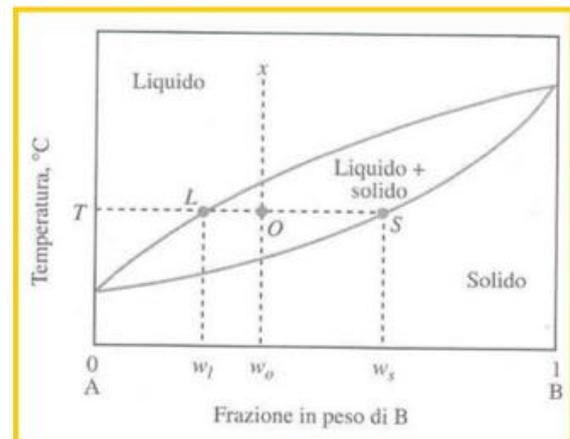
Nell'area intermedia sono presenti due fasi: quella liquida e quella solida; il grado di varianza vale:  $v=2+1-2=1$ . Per definire il sistema basta o la composizione o la temperatura.



### Regola dell'orizzontale e composizione delle fasi

La regola dell'orizzontale permette di trovare le composizioni delle due fasi in equilibrio all'interno di una zona bifasica; esse si leggono sull'ascissa di un diagramma di stato.

► Dopo aver tracciato l'isoterma vengono individuati due punti, uno sulla curva del liquido ed uno sulla curva del solido, tracciando, poi, partendo da questi due punti, due linee verticali vengono individuati altri due punti sull'asse delle ascisse: i due punti sono quelli contrassegnati nel diagramma dalle lettere x ed y; la x rappresenta la composizione del liquido mentre la y rappresenta la composizione del solido in equilibrio con il liquido.

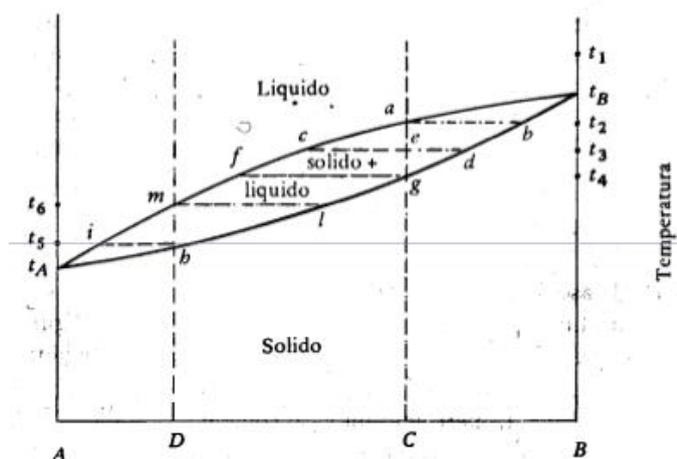


### Legge della leva

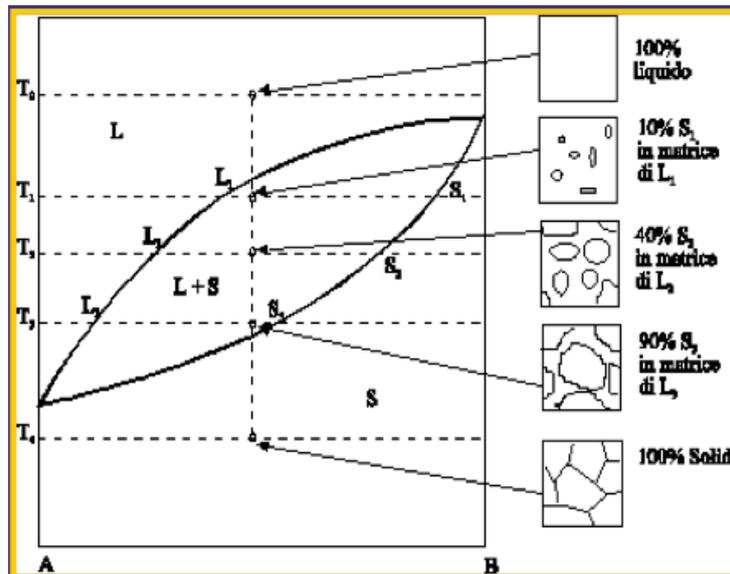
► Le percentuali in peso relative delle fasi in una qualsiasi regione bifasica di un diagramma di stato di equilibrio, possono essere calcolate utilizzando la legge della leva

$$\% \text{liquido} = \frac{ed}{cd} 100$$

$$\% \text{solido} = \frac{ce}{cd} 100$$



Riepilogo esempio:



- Solidificazione ⇒ attraversamento del sistema bifasico ⇒ continue modifiche delle composizioni delle fasi liquida e solida.
- Raffreddamento molto lento ⇒ situazioni di equilibrio.
- T0 ⇒ stato liquido.
- T1 ⇒ formazione di cristalli di soluzione solida in una matrice di liquido.
- T2 ⇒ i cristalli aumentano in volume ed il liquido diminuisce
- T3 ⇒ sempre più fase solida
- T4 ⇒ 100% di fase solida.

La fase solida è una soluzione solida sostituzionale ► influenza su proprietà del materiale.

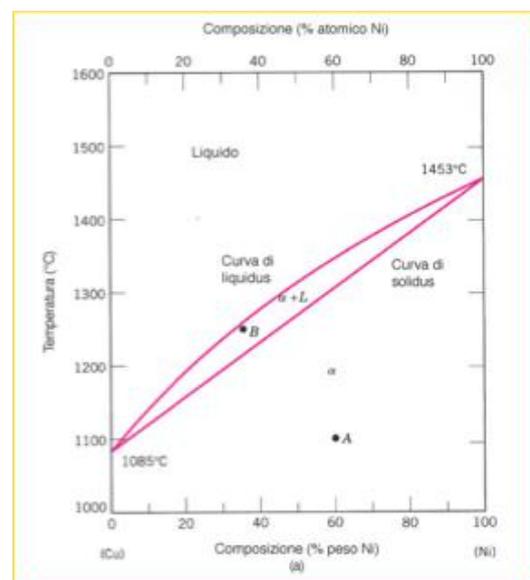
### Esempio di diagramma di stato a completa miscibilità: Cu-Ni

Cu e Ni sono CFC, raggio atomico e elettronegatività molto simili e uguale valenza.

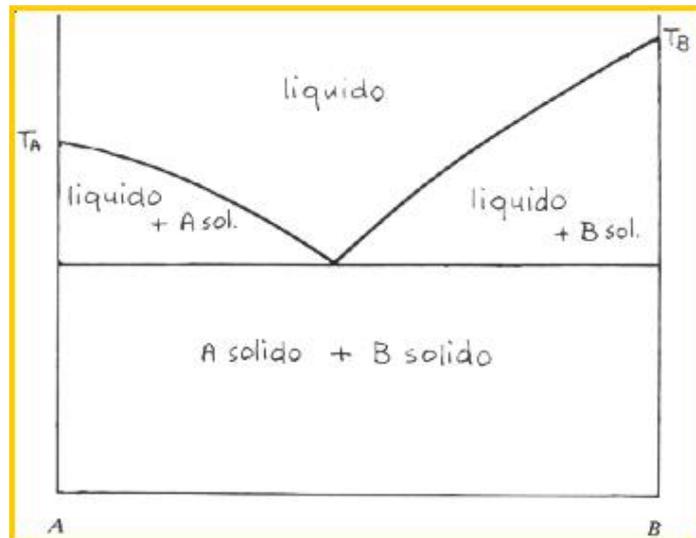
Numero fasi presenti:

60 Ni-40%Cu T 1100° 1 fase (soluzione solida  $\alpha$ )  
(Punto A)

35%Ni-65%Cu T 1250°C due fasi ( $\alpha + \text{liq.}$ ) (Punto B)



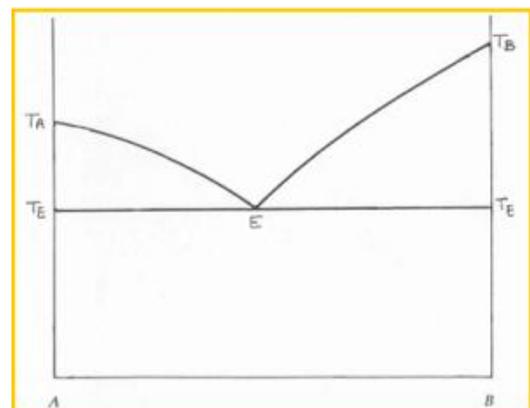
Il diagramma di stato è mostrato nella figura ed è costituito da tre campi bifasici e da un campo monofasico



### Eutettico

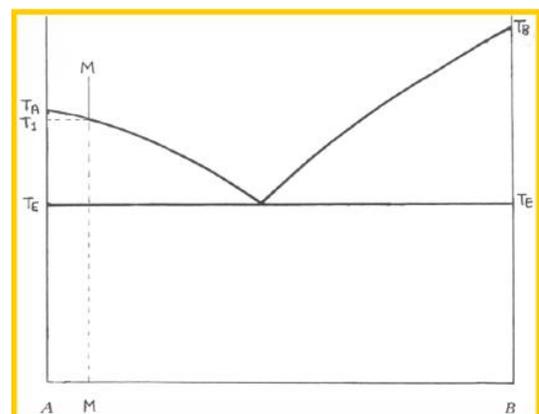
Il diagramma è caratterizzato dalla presenza di un eutettico di composizione E e da una temperatura eutettica  $T_E$ .

Tutti i solidi iniziano, al riscaldamento, a fondere alla temperatura  $T_E$ ; tutti i liquidi, al raffreddamento, concludono la solidificazione a  $T_E$ .



### Solidificazione. Esempio

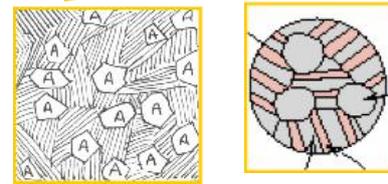
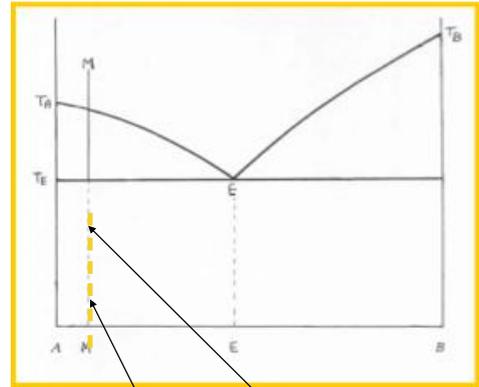
Se si raffredda un liquido di composizione M si osserva alla temperatura  $T_1$  la formazione del primo cristallo di A puro.



$$\%B = \frac{AM}{AB} \times 100$$

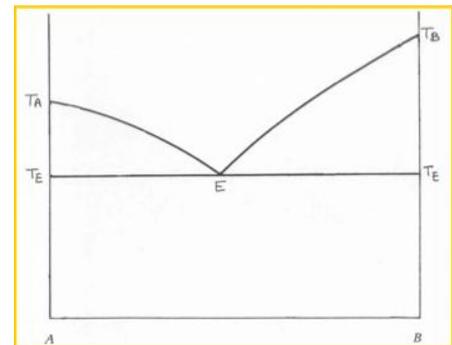
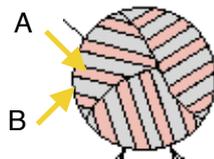
Alla fine della solidificazione il sistema è costituito da grossi cristalli di A di deposizione primaria inglobati nella fine struttura eutettica. A  $T < T_E$  nel sistema varia solo la temperatura (composizione fasi e percentuali relative fasi sono costanti).

La fase solida costituita da A puro si trova sotto forma di cristalli di deposizione primaria e sotto forma di minuti cristalli nella miscela eutettica (A+B puro).

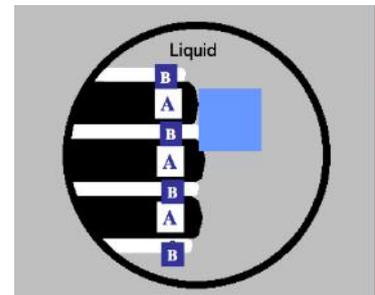


### Solidificazione. Esempio: composizione eutettica

Se si raffredda un liquido di composizione E si osserva che rimane tale fino a  $T_E$  quando si trasforma a temperatura costante in un solido eutettico bifasico costituito da un miscuglio di piccoli cristalli di A e di B.

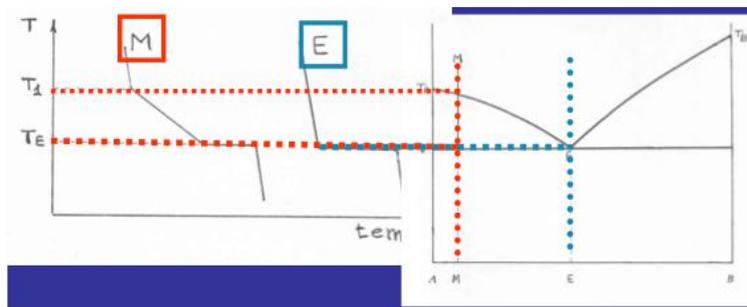


La formazione di un cristallo di A comporta la formazione, nel suo intorno, di un liquido ricco in B. Come conseguenza vicino al cristallo di A nucleerà un cristallo di B. Nell'intorno del cristallo di B si formerà un liquido ricco in A. Come conseguenza vicino a B nucleerà un cristallo di A.



### Curve di analisi termica

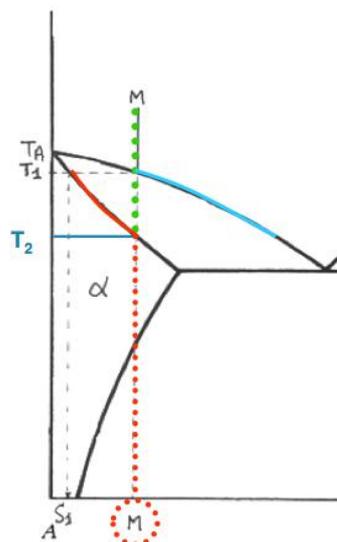
Nella figura sono mostrate le curve di analisi termica per un liquido di composizione M e per un liquido di composizione E.



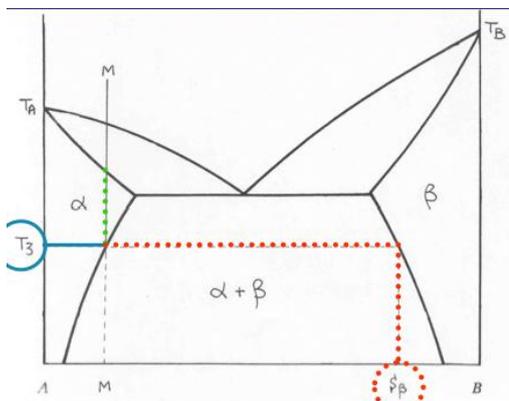
La solidificazione termina alla temperatura  $T_2$  allorché tutto il liquido si è trasformato in una soluzione solida  $\alpha$  di composizione  $M$ .

Durante la solidificazione, la composizione della fase  $T_2$  liquida e della soluzione solida  $\alpha$  cambiano in continuazione con la  $T$  lungo le curve indicate.

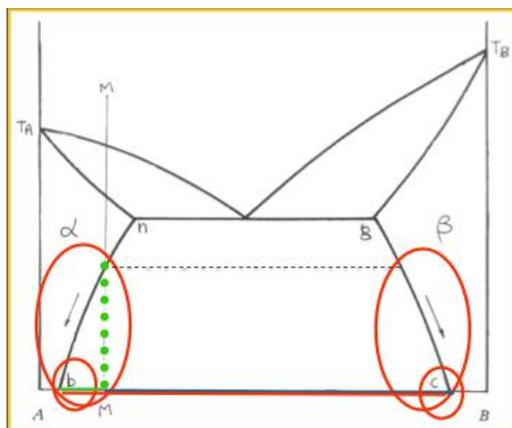
Passo dalla TE senza che ci sia un liquido di composizione eutettica e quindi la trasformazione eutettica NON AVVIENE



La soluzione solida  $\alpha$  continua a raffreddarsi finché, alla temperatura  $T_3$ , diventa soprassatura rispetto al componente B. Viene allora separato un primo cristallo di soluzione solida  $\beta$  di composizione  $S\beta$ .



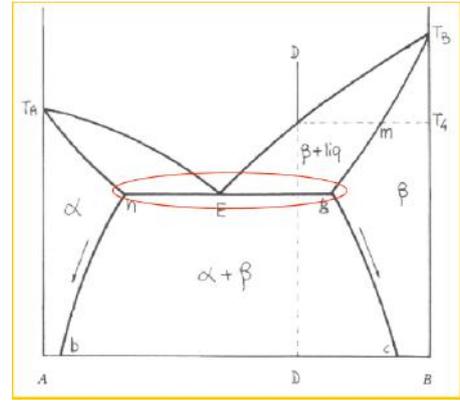
Al diminuire della temperatura la composizione delle fasi  $\alpha$  e  $\beta$  varia lungo le linee di solubilità  $nb$  e  $gc$ .



Alla temperatura dell'ascissa la composizione della fase  $\alpha$  è data dal punto  $b$  e la percentuale della fase  $\alpha$  è data da  $Mc/bc \cdot 100$ . Alla temperatura dell'ascissa la composizione della fase  $\beta$  è data dal punto  $c$  e la percentuale della fase  $\beta$  è data da  $bM/bc \cdot 100$ .

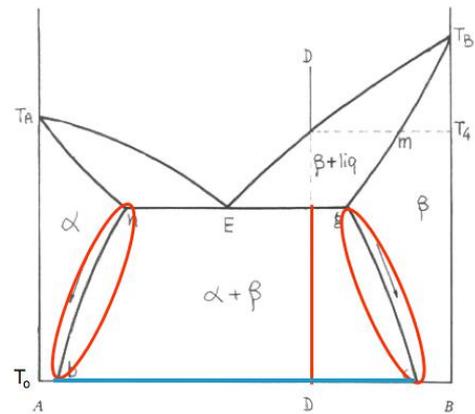
Scienze dei materiali - schemi

Alla temperatura eutettica,  $T_E$ , dal liquido di composizione  $E$  si separano contemporaneamente, a temperatura costante, cristalli minuti di  $\alpha$  e di  $\beta$ , di composizione rispettivamente  $n$  e  $g$ .

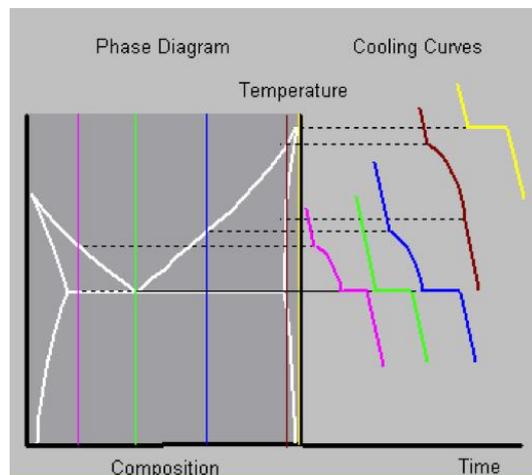


Conclusa la trasformazione eutettica le fasi  $\alpha$  (eutettica) e  $\beta$  (eutettica e di deposizione primaria) cambiano la composizione lungo le linee  $nb$  e  $gc$ .

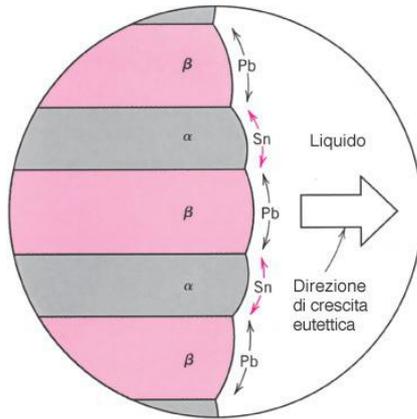
A  $T_0$  è presente la fase  $\alpha$ , nella percentuale  $Dc/bc \cdot 100$  e la fase  $\beta$ , nella percentuale  $bD/bc \cdot 100$ .



Analisi termica dds a solubilità parziale allo stato solido (trasformazione eutettica)



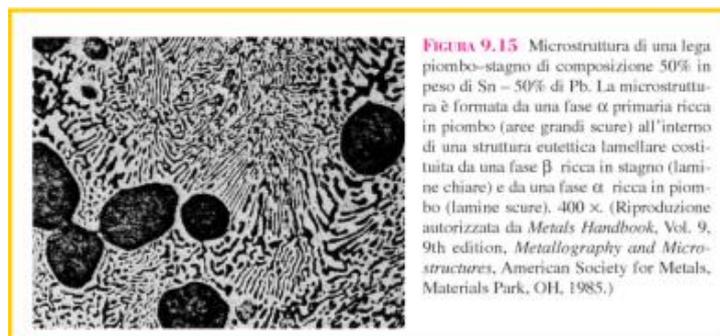
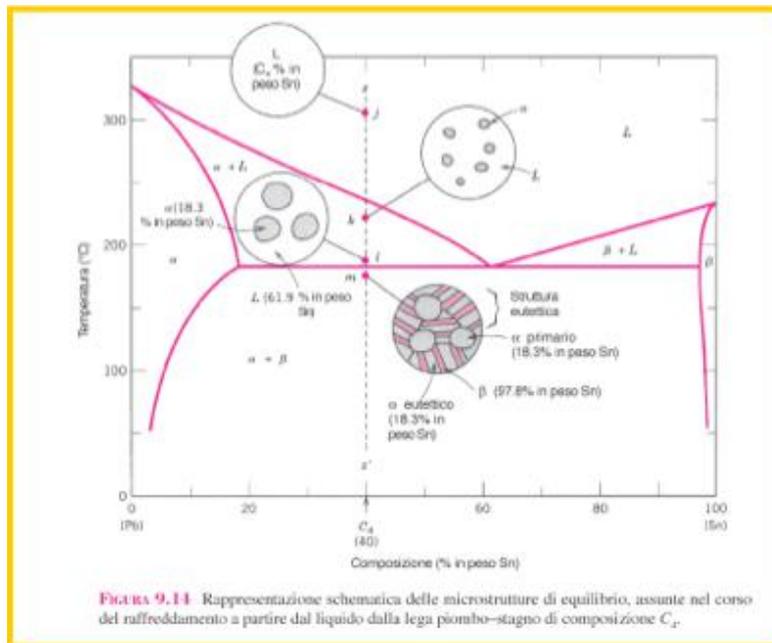
Crescita di lamine  $\alpha$  e  $\beta$  all'interno della fase liquida.  
Morfologia a lamelle facilita la diffusione (distanze brevi)



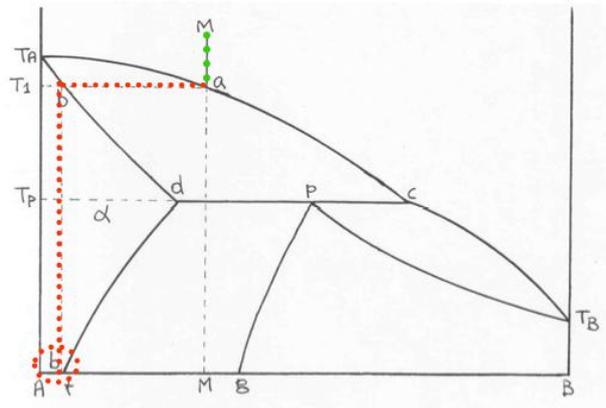
**FIGURA 9.13** Rappresentazione schematica della formazione della struttura eutettica per sistema piombo-stagno. Le direzioni della diffusione degli atomi di stagno e di piombo vengono indicate dalle frecce colorata e nera, rispettivamente.

### Composizione ipoeutettica

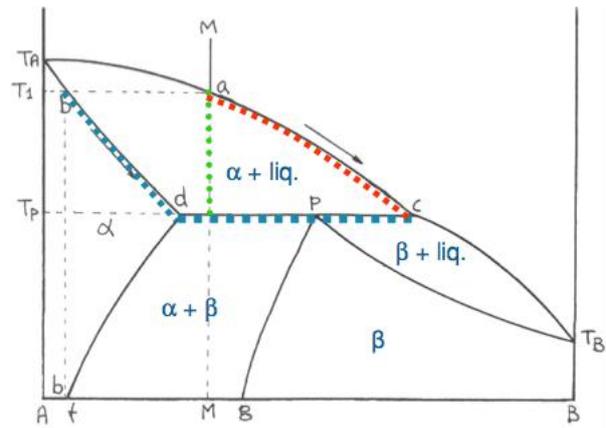
Applicando la regola della leva in modo opportuno è possibile calcolare la % di  $\alpha$  primario e di  $\alpha$  eutettico.



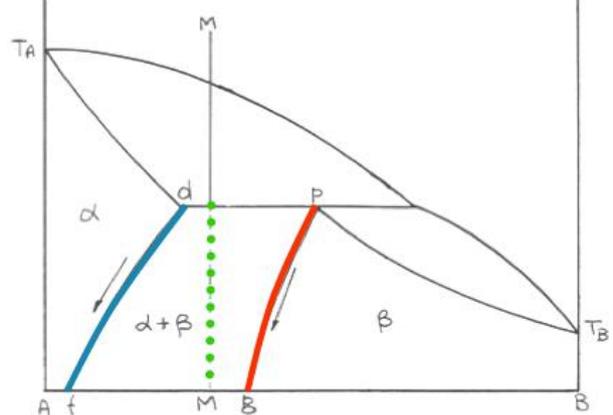
Se si raffredda un liquido di composizione M alla temperatura T<sub>1</sub> si separa il primo cristallo di α di composizione b.



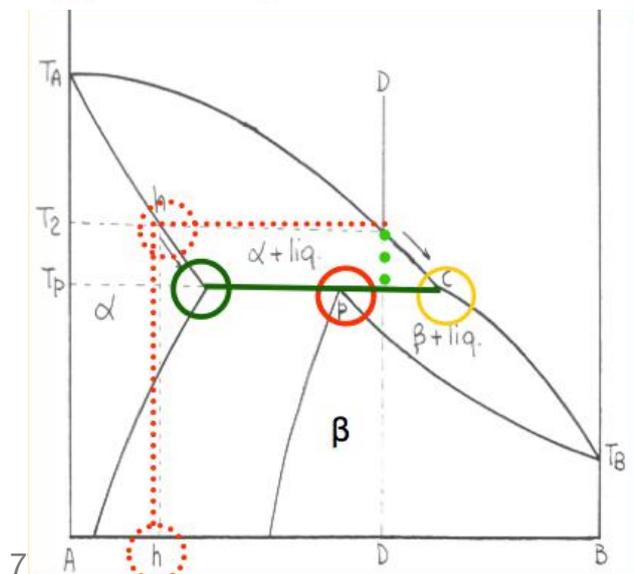
Fra T<sub>1</sub> e T<sub>p</sub> la composizione del solido α e del liquido variano lungo le linee bd e ac. A T<sub>p</sub> ha luogo la trasformazione peritettica nel corso della quale tutto il liquido c reagisce con parte di α (di composizione d) per dare la soluzione solida β di composizione p.



Scomparsa l'ultima goccia di liquido la temperatura riprende a scendere e le composizioni delle fasi α e β variano lungo le linee df e pg. Alla temperatura dell'ascissa la percentuale di fase α è data da  $Mg/fg \cdot 100$  e la percentuale della fase β è data da  $fM/fg \cdot 100$ .



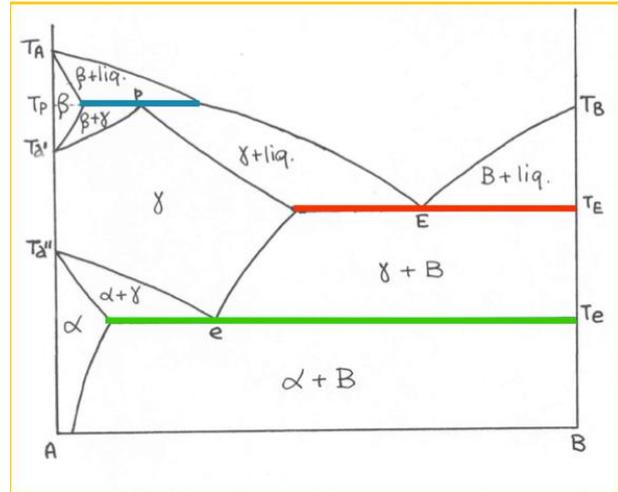
Se si raffredda un liquido di composizione D si separa per primo alla temperatura T<sub>2</sub> un cristallo di fase α di composizione h. Alla temperatura T<sub>p</sub> tutta la fase α reagisce con parte del liquido c per dare la fase β di composizione peritettica p.



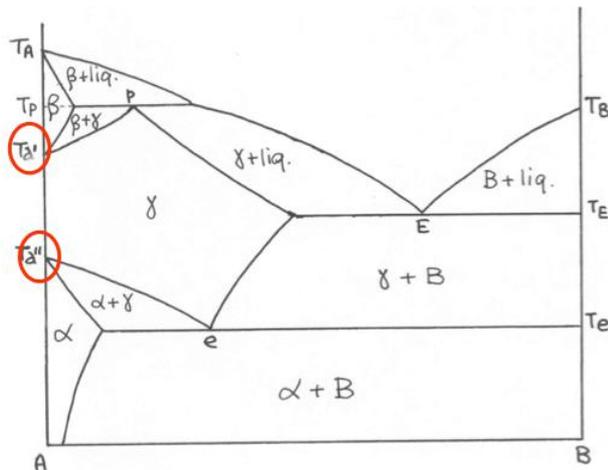
### Esempio di diagramma complesso

Viene riportato nella figura un diagramma di stato binario definito complesso in quanto comprende alcune delle trasformazioni semplici considerate in precedenza.

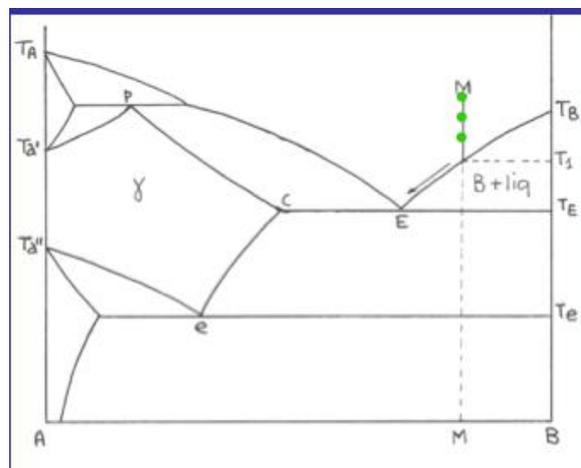
Sono presenti una trasformazione peritettica ad alta temperatura, una trasformazione eutettica a media temperatura e una trasformazione eutettoidica a bassa temperatura.



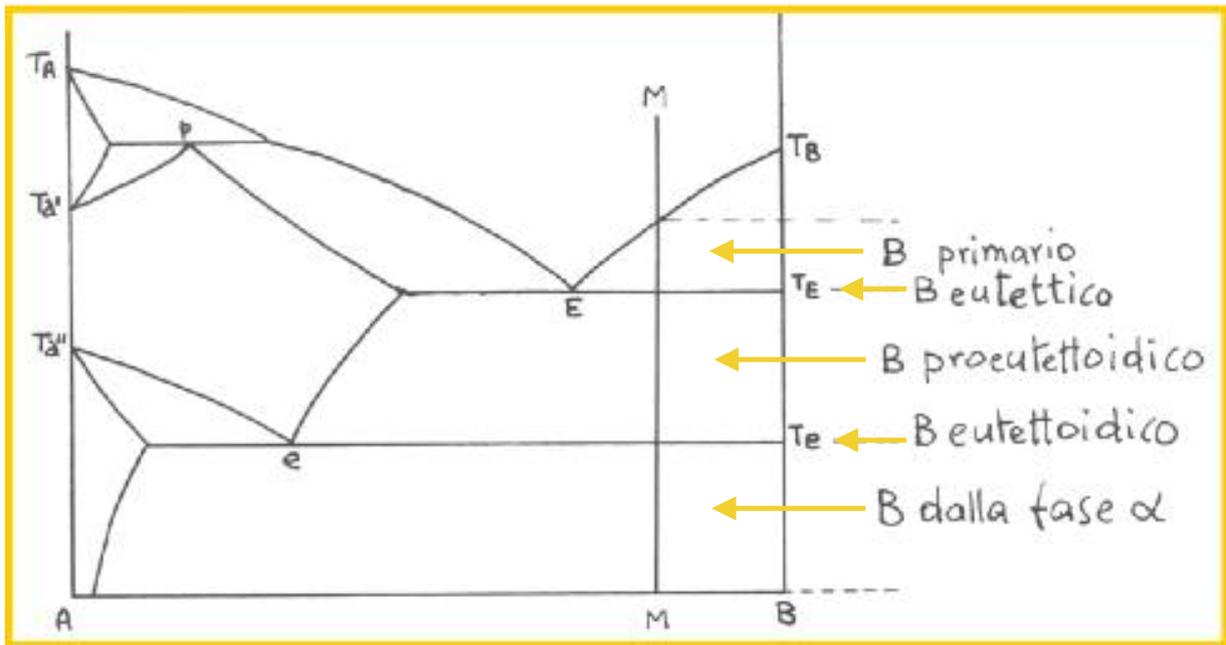
Il componente A presenta due trasformazioni polimorfiche rispettivamente alle temperature  $T_a'$  e  $T_a''$ .



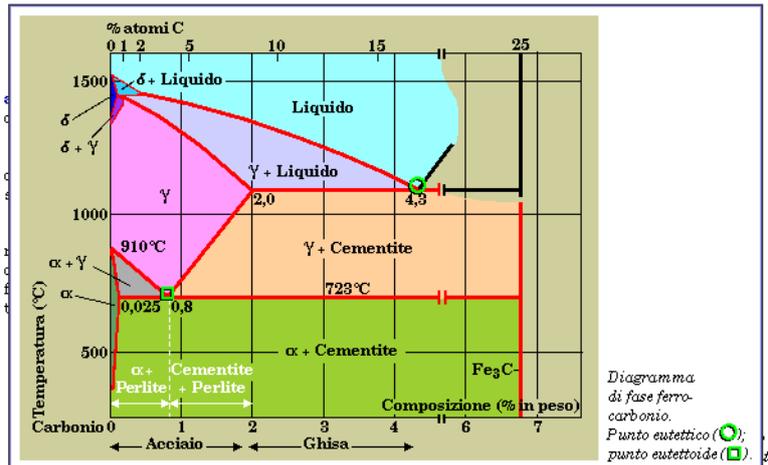
Se si raffredda un liquido di composizione M si osserva, alla temperatura  $T_1$ , l'inizio della deposizione primaria di cristalli di B puro. Tale deposizione prosegue fino alla temperatura eutettica  $T_E$ .



Nel raffreddamento del liquido di composizione M si sono formati cristalli di B di differente tipologia: primario, eutettico, proeutettoidico, eutettoidico, dalla fase  $\alpha$ .



### Diagramma Fe-Fe<sub>3</sub>C

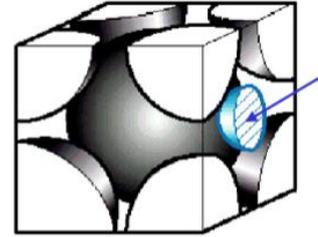


Nome della reazione	Equazione	Diagramma di stato caratteristico
Eutettico	$L \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \alpha + \beta$	
Eutettoide	$\alpha \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta + \gamma$	
Peritettico	$\alpha + L \xrightarrow{\text{raffreddamento}} \beta$	
Perittetoide	$\alpha + \beta \xrightarrow{\text{raffreddamento}}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

In generale il ferro presenta 3 fasi solide:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$

### FERRITE ( $\alpha$ )

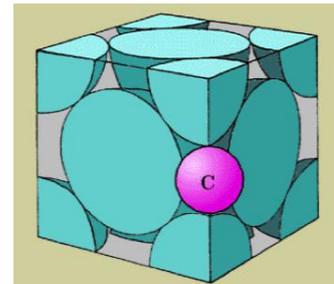
La fase  $\alpha$  è **STABILE** alle basse temperature (temperatura ambiente), ha una struttura cubica a corpo centrato (**BCC**); nella sua cella c'è poco spazio per gli interstiziali di carbonio, quindi la solubilità è modesta; raggiunge il massimo di 0,03% a 723°C. La fase  $\alpha$  è dunque ferro quasi **PURO**; è **DUTTILE**, quindi inadatta alle applicazioni strutturali. Questa fase è detta anche ferrite ed è **FERROMAGNETICA** (fino a 769°C) ma non ha a che fare con le ferriti magnetiche.



Struttura bcc della fase  $\alpha$

### AUSTENITE ( $\gamma$ )

Anche la fase  $\gamma$  ha una struttura BCC e anche in essa il C è quasi insolubile (0,1% a 1492°C è la solubilità massima). La fase  $\gamma$  è stabile solo a TEMPERATURE molto ALTE, fino alla temperatura di fusione del ferro puro ( $T_m = 1530^\circ\text{C}$ )



Struttura fcc della fase  $\gamma$

La fase stabile a temperature intermedie è la  $\gamma$ , detta austenite. La sua struttura è cubica a facce centrate (FCC); nella cella c'è più spazio per il carbonio interstiziale, per questa la solubilità del C nell'austenite è maggiore. La solubilità massima, a 1130°C, è di quasi 2% (in peso).

### CEMENTITE ( $\beta$ )

Ferro e carbonio formano anche un composto intermetallico, il carburo di ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), o cementite, molto duro e fragile; il C è presente per il 6,67% in peso. Quando l'acciaio fuso viene lasciato raffreddare, il C in eccesso non esce dalla soluzione come il carbonio puro, ma la maggior parte degli atomi di C si lega a tre atomi di Fe e si forma cementite. La cementite si forma nella reazione EUTETTICA e in quella EUTETTOIDE ed è sempre presente nella lega Fe-C.

Dalla quantità, dimensione e forma della fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  dipendono le proprietà meccaniche delle leghe ferrose. Dalla reazione eutettoide si ottiene una struttura a lamelle alternate di cementite e di ferro  $\alpha$ , note come perlite, raffigurate a lato. La spaziatura tra le lamelle dipende dalla velocità di raffreddamento ed è dell'ordine di  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  mm.

La perlite è uno dei costituenti dell'acciaio.

Fu osservata per la prima volta da H. Sorby intorno al 1860 al microscopio metallografico e deve il suo nome al fatto che, in luce obliqua, appare iridescente come la madreperla.

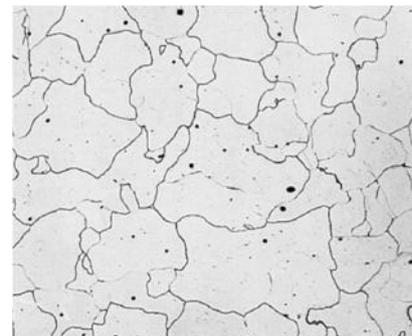
### Microstruttura di una lega

**Sistema monofasico** → "omogeneo"

**Sistema multifasico** → "eterogeneo" o "miscela"

La microstruttura è la struttura del materiale ad una scala di grandezza fra 0.001 e 1000  $\mu\text{m}$ . E' caratterizzata dal numero di fasi presenti, dalla loro quantità relativa e dal modo in cui sono disposte.

Microstruttura della ferrite  $\alpha$  (lega Fe-C): si tratta di un'unica → fase policristallina. Topografia superficiale uniforme, ed eccezione dei bordi di grano.



**Le trasformazioni di fase principali** (punti critici) nello stato solido sono:

$\delta \Rightarrow \gamma$  punto critico A4 (1400 °C)

$\gamma \Rightarrow \alpha$  punto critico A3 (912 °C Fe puro - 912-727°C acciai)

$\gamma \Rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ : eutettoide punto critico A1 (727 °C)

### TRASFORMAZIONI DI FASE

- Trasf. **PERITETTICA** (a 1493°C, C=0,15%)  $\delta + \text{liq} \Leftrightarrow \gamma$
- Trasf. **EUTETTICA** (a 1147°C, C =4,3%)  $\text{Liq.} \Leftrightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$
- Trasf. **EUTETTOIDICA** (a 727°C, C=0,8%)  $\gamma \Leftrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$

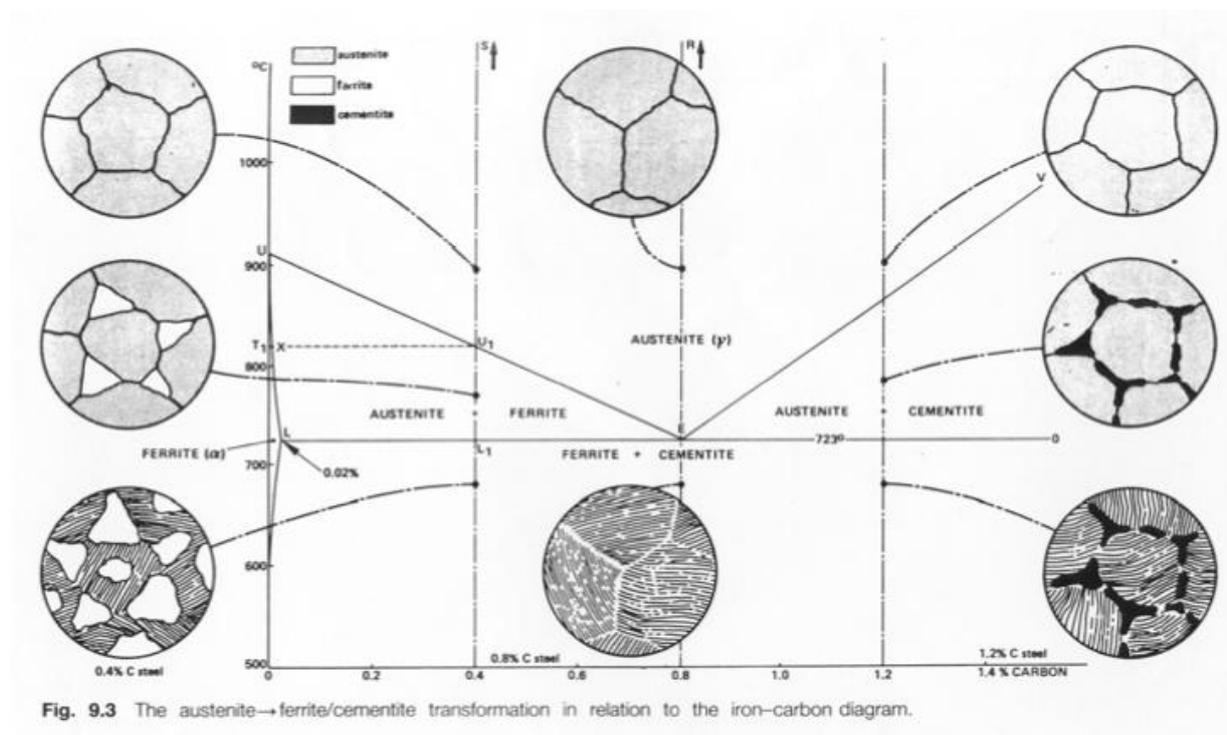
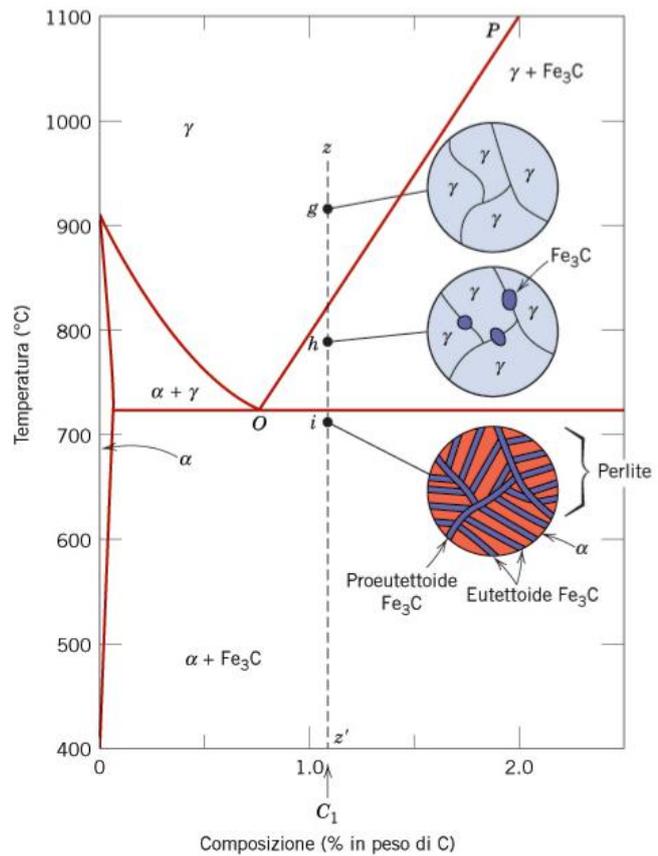
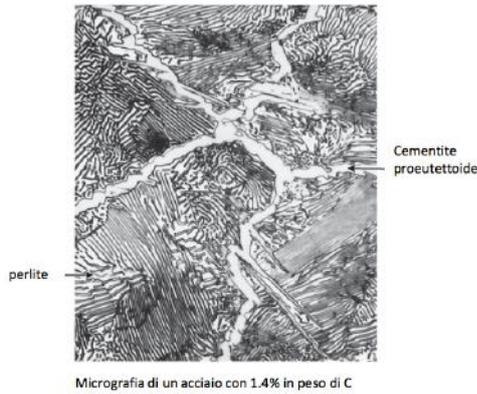


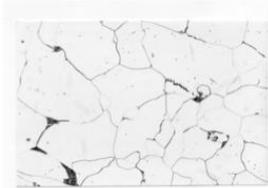
Fig. 9.3 The austenite→ferrite/cementite transformation in relation to the iron-carbon diagram.

### Acciai ipereutetoidici

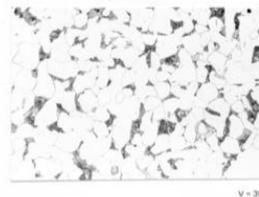
Fra 1147 e 723 °C a seconda della composizione, dal ferro  $\gamma$  segrega progressivamente cementite  $\Rightarrow$  si forma una rete di cementite a bordo grano alla temperatura eutettoidica l'austenite residua (con  $C=0.76\%$ ) si trasforma in perlite



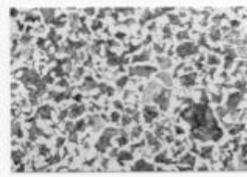
### Acciai al carbonio: microstruttura



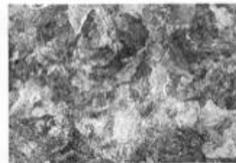
**C 0.036%**  
 Acciaio ipoeutetico  
 (%C poco superiore alla solubilità della ferrite)  
 (350x)



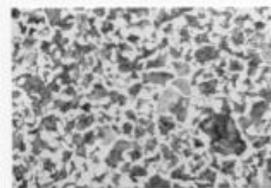
**C 0.21%**  
 Acciaio ipoeutetico  
 (ferrite+poca perlite)  
 (350x)



**C 0.46%**  
 Acciaio ipoeutetico  
 (ferrite+perlite circa 50%)  
 (350x)



**C 0.85%**  
 Acciaio eutetico  
 (tutta perlite)  
 (350x)



**C 0.46%**  
 Acciaio ipoeutetico  
 (ferrite+perlite circa 50%)  
 (350x)

## CENNI DIAGRAMMI TTT E CTT

Dal punto di vista industriale è molto importante conoscere le CINETICHE di trasformazione di fase, soprattutto nel caso di trasformazioni invariati. Si utilizzano due diversi diagrammi denominati:

- TTT (tempo-temperatura-trasformazione) in cui si raffredda rapidamente il materiale fino alla T di trasformazione e poi lo si mantiene a questa T misurando la velocità di trasformazione (servono molti esperimenti per ricavare il diagramma: es. studio microstrutture)
- CCT (continuous cooling transformation): si misura il grado di trasformazione in funzione del tempo per T continuamente decrescenti (situazione reale a livello industriale)

Enorme importanza pratica in metallurgia

## Trasformazioni di fase

I materiali le subiscono durante la lavorazione ed esse contribuiscono a modificare la microstruttura

Possono portare a modificare le composizioni delle fasi presenti ed il loro numero (microstruttura finale in genere è formata da 2 fasi)

Il progredire della trasformazione di fase può essere suddiviso in NUCLEAZIONE e CRESCITA

La trasformazione si può completare solo se la crescita delle particelle delle nuove fasi è in grado di procedere fino a che non si raggiunge la frazione di equilibrio

Lo stadio di crescita di una particella della nuova fase inizia quando la dimensione del nucleo supera il valore critico ( $r^*$ )

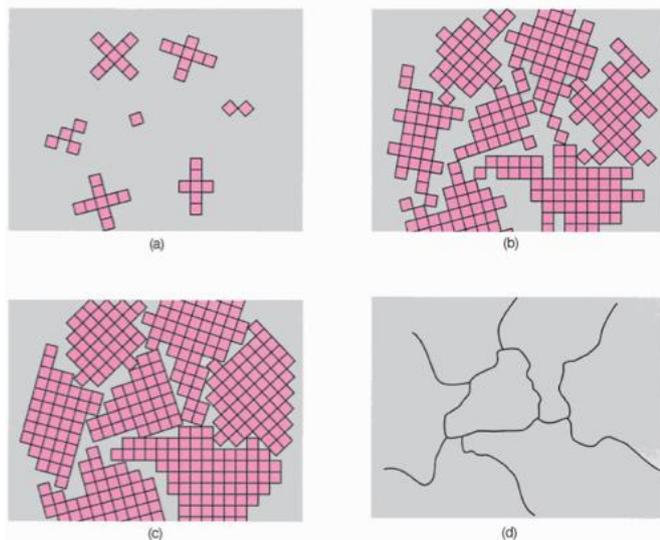
## Crescita

Dopo la formazione di nuclei stabili, questi nuclei si ACCRESCONO. L'accrescimento avviene per aggiunta di atomi o molecole all'interfaccia (DIFFUSIONE)

☞ Diagrammi schematici dei vari stadi

nella solidificazione di un materiale policristallino; i quadratini rappresentano le celle unitarie.

- Piccoli nuclei di cristalliti
- Crescita dei cristalliti; vengono anche mostrati alcuni grani che sono tra loro adiacenti
- Al completamento della solidificazione, si sono formati grani di forma irregolare
- La struttura dei grani come appare al microscopio; le linee scure sono i bordi di grano



## CAMBIAMENTI MICROSTRUTTURALI E DI PROPRIETA' DELLE LEGHE Fe-C

### La cinetica delle reazioni allo stato solido

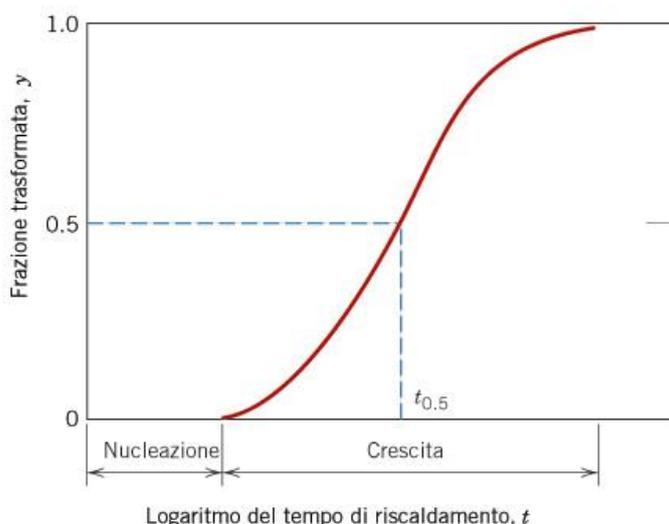
**NB:** la velocità di trasformazione è un elemento importante nel trattamento termico dei materiali

La maggior parte delle trasformazioni allo stato solido non avviene istantaneamente → ridistribuzioni degli atomi (regolate dalla diffusione, fenomeno dipendente dal tempo) e aumento di energia associato alla formazione di interfacce fra la fase di origine e la nuova fase

La dipendenza della velocità dal tempo è la cinetica della reazione. Indagini cinetiche misurano il decorso della reazione in funzione del tempo ad una T mantenuta costante

Riporto i dati su un diagramma come frazione di materiale trasformato in funzione del log del tempo.

La frazione di trasformazione  $y = 1 - \exp(-kt^n)$



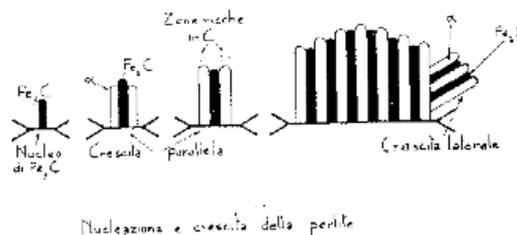
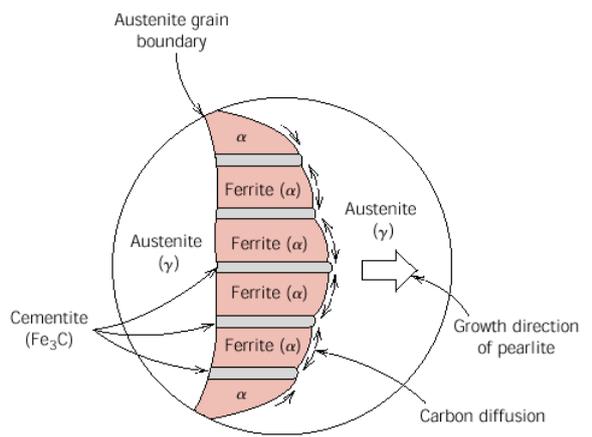
**Figura 10.10** Andamento della frazione di materiale trasformata in funzione del logaritmo del tempo, tipico per diverse trasformazioni allo stato solido a temperatura costante.

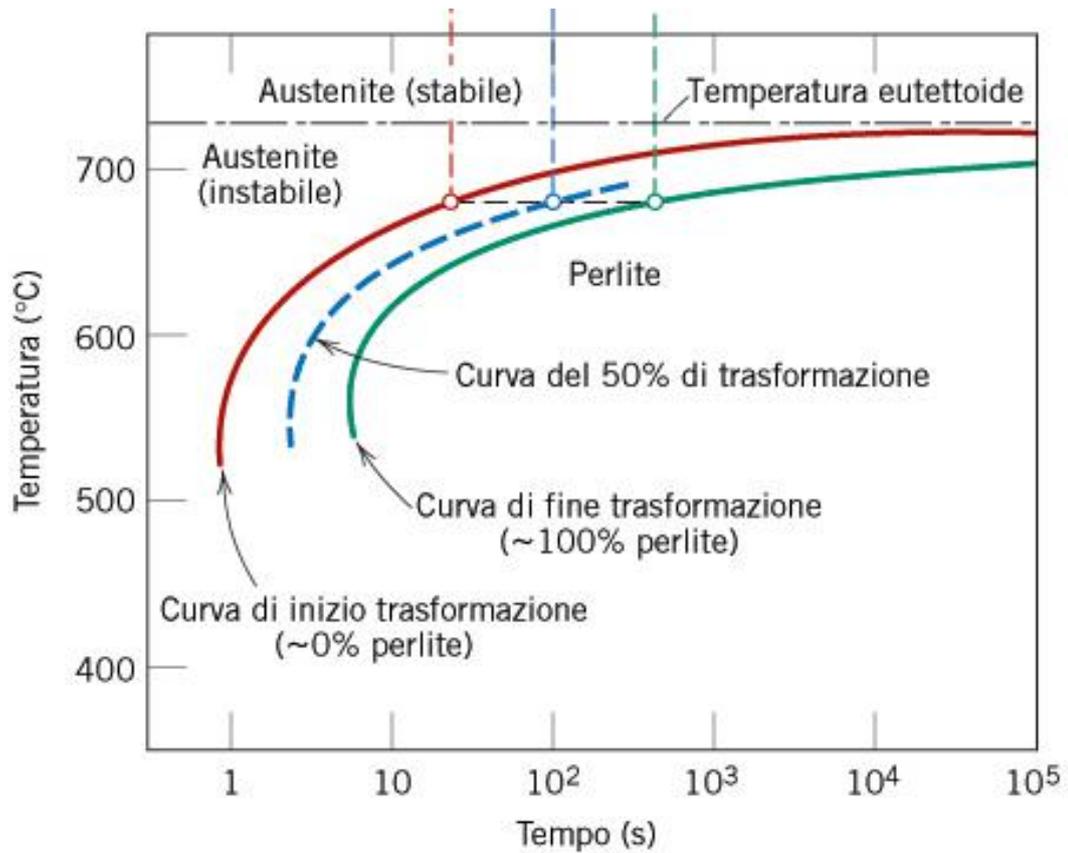
**LEGGE DI AVRAMI:** k e t sono due costanti indipendenti dal tempo per quella determinata trasformazione

### Diagrammi di trasformazione isoterma (Tempo-Temperatura- Trasformazione; TTT)

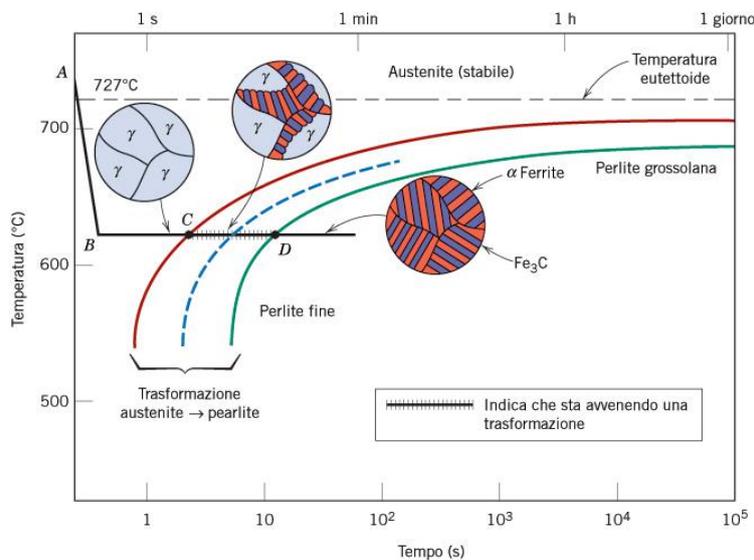
Reazione euttettoidea: fondamentale per lo sviluppo della microstruttura degli acciai

$\gamma$  (0.76%C) →  $\alpha$  (0.022%C) +  $Fe_3C$  (6.7%C)  
Affinché gli atomi di carbonio possano segregarsi selettivamente nella cementite è necessaria la diffusione. La direzione della diffusione del carbonio è indicata dalle frecce





$v = \frac{1}{t_{0.5}}$  Per il tratto di diagramma riportato  $v$  aumenta con il grado di sottoraffreddamento. In questo campo di temperature (540°-727°C) la velocità di trasformazione  $v$  è regolata dalla velocità di nucleazione della perlite che sta aumentando al diminuire della  $T$ .



**Diagramma di trasformazione isoterma (TTT) per una lega EUTETTOIDE ferro-carbonio**

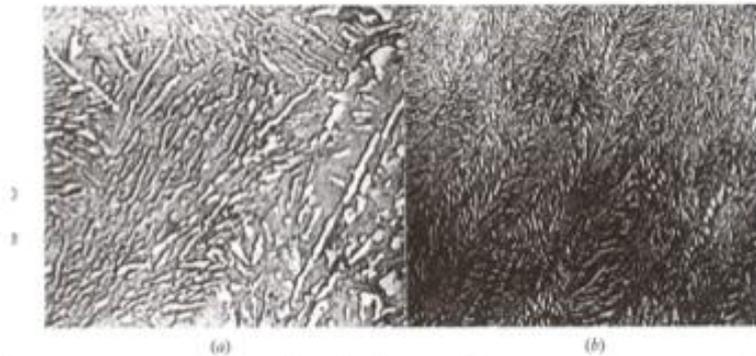
Curva TTT per una lega eutettoide ferro- carbonio, con una curva di trattamento termico (ABCD sovrapposta)

## ALTRI COSTITUENTI MICROSTRUTTURALI: BAINITE

$T < 550-540^{\circ}\text{C}$

Prodotto di trasformazione dell'austenite: struttura eutettoidica non lamellare ferrite + cementite.

Microstruttura fine (SEM/TEM)



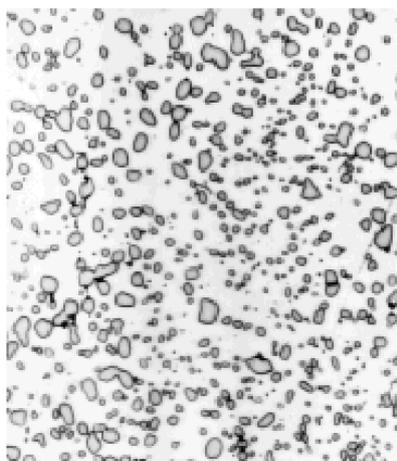
Temperatura di trasformazione (a) > (b)

Bainite superiore (a): aghi di ferrite che contengono aghetti di cementite

Bainite inferiore (b): particelle cementite più fini (ho minor possibilità di diffusione atomi C: si formano particelle più piccole)

## ALTRI COSTITUENTI MICROSTRUTTURALI: PERLITE GLOBULARE (O SFEROIDITE)

Se un acciaio avente microstruttura perlitica o bainitica viene riscaldato a  $T$  poco inferiore a quella dell'eutettoide per un periodo di tempo sufficientemente lungo (es.  $700^{\circ}\text{C}$  18-24 ore)  $\rightarrow$  perlite globulare o sferoidite.



**FIGURE 11.10** Photomicrograph of a steel having a spheroidite microstructure. The small particles are cementite; the continuous phase is  $\alpha$  ferrite. 1000 $\times$ . (Copyright 1971 by United States Steel Corporation.)

Forza motrice di questa trasformazione: diminuzione dell'area superficiale di confine fra la ferrite e la cementite. La cinetica di questa trasformazione non è compresa nei diagrammi TTT