



centroappunti.it

CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2587A

ANNO: 2025

A P P U N T I

STUDENTE: Donina Alessandro

MATERIA: Scienza e Tecnologia dei Materiali - Prof. Lombardi

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 STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI MATERIALI

A.A. 2024-2025



PROF. MARIANGELA LOMBARDI
di Alessandro Donina

Indice

1	Introduzione	1			
1.1	I Metalli	1		4.4.1	Porosità 38
1.2	Materiali Ceramici	2		4.4.2	Precipitati di una se- conda fase 39
1.3	Materie Plastiche e Polimerici	3			
1.4	Compositi	3	5	I diagrammi di stato	41
2	Densità e Modulo Elastico	4	5.1	Miscibilità totale allo stato L e S	42
2.1	Curve di Condon-Morse . . .	4	5.2	Immiscibilità totale allo stato S	48
2.2	Legami Chimici	5	5.3	Miscibilità parziale allo stato S	51
2.2.1	Legame Metallico . .	5	5.4	Composto Intermedio A_mB_n a fusione congruente	57
2.2.2	Legame Covalente . .	5	5.5	Composto Intermedio A_mB_n a fusione incongruente . . .	58
2.2.3	Legame Dipolo-Dipolo	5	5.6	Trasformazione Eutettoidica	58
2.3	Rigidezza	6	5.7	Diagramma di Stato Ferro- Cementite	59
2.3.1	Trazione Uniassiale .	7	6	Le curve $\sigma-\epsilon$	60
2.3.2	Compressione Uniassiale	9	6.1	Prove Statiche	60
2.4	Le Costanti Elastiche	11	6.1.1	Prove di Trazione per un Metallo	61
2.5	Energia Elastica	14	6.1.2	Prove di Trazione per Polimeri	62
2.6	Solidi Cristallini ed Amorfi .	14	6.1.3	Prove di Trazione per materiali Ceramici . .	63
2.7	Volume e Impacchettamento Atomico	15	6.1.4	Metalli: definizione ulteriore	64
2.7.1	Allotropia e Polimor- fismo	16	6.2	Prova a Compressione	67
2.8	Densità	17	6.3	Prove a Flessione	67
2.9	Mappa di Ashby	21	6.4	Durezza H	68
3	Reticoli Cristallini	22	7	Il ruolo dei difetti nella duttilità dei Metalli	71
3.1	Strutture Reticolari	22	7.1	Rafforzamento da soluzione solida	74
3.2	Indicizzazione delle Posizioni	25	7.2	Rafforzamento per disper- sione e per precipitazione . .	77
3.2.1	Indici di Miller	25	7.3	Rafforzamento da Bordi di Grano	79
3.3	Densità atomica	27	7.4	Incrudimento per deforma- zione plastica a freddo	82
4	Difetti dei materiali	28			
4.1	Difetti puntuali	28			
4.2	Difetti di linea: dislocazioni .	32			
4.2.1	Deformazione Elasti- ca vs Plastica	36			
4.3	Difetti di superficie: bordi di grano	37			
4.4	Difetti di volume (tridimen- sionali): porosità, inclusioni e precipitati	38			

8	Materiali Ceramici	88	11.4	Rafforzamento dei Polimeri .	131
8.1	Formatura	92	12	Proprietà termiche dei materiali	133
8.1.1	Pressatura	93	12.1	Dilatazione (espansione) termica	133
8.1.2	Estrusione	93	12.2	Capacità Termica	139
8.1.3	Colaggio	93	12.3	Conducibilità Termica	140
8.2	Sinterizzazione	95	12.4	Diffusività termica	143
9	Vetri	98	12.5	Resistenza agli sbalzi termici	143
9.1	Materie Prime	100	12.6	Temperatura massima di esercizio (o di esercizio massimo)	144
9.1.1	Formatori	100	13	Creep: lo scorrimento viscoso (a caldo)	145
9.1.2	Modificatori	101	13.1	Aspetti positivi del creep . . .	149
9.1.3	Ossidi Intermedi . . .	101	13.2	Perché avviene il Creep . . .	149
9.2	Produzione di oggetti vetrati	102	13.3	Rottura a Creep	151
9.2.1	Processo Float	103	14	Frattura e tenacità a frattura	152
9.2.2	La soffiatura	103	14.1	Prova per tenacità	152
9.2.3	La filatura	104	14.2	Resilienza	153
10	Materiali Polimerici	106	14.3	Modi di propagazione della cricca	159
10.1	Processo industriale	110	14.4	Teoria di Griffith	162
10.2	Variabili modificabili	110	14.5	Teoria di Orowan e Irwin . .	164
10.3	TI, TP ed Elastomeri	114	15	Carichi ciclici: la fatica nei materiali	166
10.4	Ripasso legami	116	15.1	Il problema della fatica . . .	168
10.5	Disposizione delle macromolecole nello spazio	116	15.2	Approcci diversi alla fatica . .	170
10.6	Cristallinità	117	15.2.1	Curve S-N o curve di Vöhler	171
10.6.1	Polimero Amorfo . .	117	15.3	Limite a fatica (E.L.) σ_e . . .	172
10.6.2	Polimero Semi-cristallino	118	15.4	Leggi empiriche di Coffin e Basquin	173
10.7	Temperatura di Utilizzo . . .	118	15.5	Approccio per componenti fessurati o strutture ad alto rischio	176
10.8	Riciclo dei materiali polimerici	120			
11	Il comportamento meccanico dei materiali polimerici	121			
11.1	Termoindurenti	121			
11.2	Termoplastici	123			
11.2.1	Viscoelasticità	129			
11.3	Elastomeri	131			

1 Introduzione

Materiale: qualsiasi solido in grado di svolgere almeno una determinata funzione. Una stessa funzione può essere svolta da due materiali.

Ci sono 3 famiglie di materiali:

- **Metalli**, come Fe, Al, Cu e le loro leghe, come acciai, ghise, ... ;
- **Ceramici**, i quali contengono vetri e si dividono in:
 - Ceramiche *Tradizionali*, come calcestruzzo, mattoni, ... ;
 - Ceramiche *Termiche* o *Ingegneristiche*, nati negli anni '60 per rispondere a nuove esigenze, come la creazione di protesi ossee.
- **Polimeri ed Elastomeri.**

Nella valutazione del materiale bisogna considerare pregi e difetti di questi.

Esistono poi i materiali **compositi**, che nascono dall'unione di più materiali aumentando i pregi e cercando di limitarne i difetti.

La principale distinzione viene fatta tra materiali **naturali** (l'uomo non interviene nella loro formazione e sono di origine geologica, come rocce e argille, o chimica, come cellulosa o carbone) e **sintetici** (l'uomo interviene nella loro formazione trattando minerali, ceramici o materie plastiche).

N.B. I sottogruppi vengono indicati con dei codici numerici (chiamati *serie*) nelle quale possiamo distinguere una serie di *membri*.

Oltre alle proprietà della categoria, vanno aggiunte proprietà relative alla lavorazione del materiale (che influenza rendimento, affidabilità, durata). È quindi necessario valutare quale lavorazione permette di avvicinarci alle proprietà necessarie.

Abbiamo due tipi di processo:

- **Primario**, dove la lavorazione impartisce una forma. Un esempio è la colata, lo stampaggio, la deformazione, il metodo a polveri e tecnologie innovative (ad es. l'elettroformatura);
- **Secondario**, nel quale vengono modificate localmente/superficialmente/in alcune zone le caratteristiche meccaniche, termiche, a cui segue un trattamento primario.

1.1 I Metalli

I metalli hanno un numero variabile di elettroni di valenza delocalizzati. Sono composti da atomi di natura metallica che si distribuiscono in strutture ordinate.

Distinguiamo i *metalli puri* (es. solo Fe), e le *leghe* (all'interno del solido vi sono più elementi). Nelle leghe possiamo avere solo atomi metallici o anche metalli e non metalli (es. Fe + C = Ghisa o Acciaio, nel primo ho più carbonio, nel secondo più ferro).

Le caratteristiche generali dei metalli sono:

1.3 Materie Plastiche e Polimerici

Sono materiali *organici*. Gli atomi non si distribuiscono in una struttura a reticolo ma lungo catene molecolari. Di solito il carbonio C, che può formare fino a 4 legami, ne forma 2 con altri atomi di carbonio per formare la catena, mentre gli altri due vengono sfruttati per legarsi con altri atomi (ovvero monomeri che si ripetono lungo la molecola).

IMPORTANTE: gli atomi di carbonio formano *legami covalenti forti*, mentre le catene possono legarsi tra loro con *legami deboli*, con quelli di *Van der Waals* o a *Idrogeno*.

Possono dividersi in tre sotto-categorie:

- TP → Duttili, deformazione plastica irreversibile anche estesa prima della rottura;
- TI → Fragili, deformazione elastica reversibile;
- Elastomeri / Gomme → estesa deformazione elastica reversibile prima della rottura.

Le caratteristiche sono:

- BASSA DENSITÀ;
- FACILMENTE DEFORMABILI ED ECONOMICI;
- BASSA TEMPERATURA DI DECOMPOSIZIONE/FUSIONE;
- RICICLABILI (fondendoli e cambiandone la forma, sono classificati in ordine decrescente da 1 a 7 come riciclabilità);
- ALTA REATTIVITÀ CHIMICA.

1.4 Compositi

Sono il risultato della combinazione di più materiali. Sono composti da:

- **Matrice:** componente che rappresenta il materiale che racchiude il rinforzo e che gli trasferisce gli stimoli esterni;
- **Rinforzo:** parte esterna, che ricopre.

A seconda della composizione abbiamo CMC (Ceramic Matrix Composite), MMC (Metal Matrix Composite), PMC (Polymer Matrix Composite), GFRP (Glass-Fiber-Reinforced Polymer) e CFRP (Carbon-Fiber-Reinforced Polymer). Possiamo avere fibre di Carbonio, Vetro o Aramidiche (Kevlar®). In base alle necessità scelgo la struttura più adatta.

Un composito naturale è il legno, con una matrice in lignina e rinforzo di cellulosa. La vetroresina è invece un composto sintetico.

Le caratteristiche sono:

- ELEVATA RESISTENZA a trazione delle fibre di vetro, intrinsecamente fragili;
- NOTEVOLE DUTTILITÀ e FLESSIBILITÀ del materiale polimerico.

Si conferisce alla matrice polimerica la capacità di sopportare i carichi richiesti ad un materiale strutturale.

2.2 Legami Chimici

Distinguiamo i legami chimici in Legami Forti (Covalente, Ionico e Metallico) e Legami Deboli (tratteremo solo il legame dipolo-dipolo).

2.2.1 Legame Metallico

Nel legame metallico gli atomi *metallici* condividono gli elettroni creando una nube di elettroni. I cationi condividono questi elettroni, liberi di muoversi, senza alcuna direzione e posizione particolare → LEGAME ADIREZIONALE.

Le proprietà del legame si riflettono sulle proprietà dei materiali metallici:

- Medio-alta RIGIDEZZA;
- Medio-alta RESISTENZA A ROTTURA;
- Medio-alta TEMPERATURA DI FUSIONE: più è forte il legame, più è necessaria energia per romperlo;
- Bassa DILATAZIONE TERMICA: il legame tiene gli atomi più uniti tra loro;
- Essendo ADIREZIONALE è permessa la DUTTILITÀ;
- Essendovi elettroni LIBERI i metalli sono OTTIMI CONDUTTORI di calore ed elettricità.

2.2.2 Legame Covalente

Gli atomi sono posizionati in direzioni ben precise: il legame si forma in una *direzione ben precisa*, con gli elettroni non liberi di muoversi → abbiamo un legame DIREZIONALE. Inoltre è in legame MOLTO FORTE, il più forte in assoluto.

Le proprietà del legame si riflettono su quelle dei materiali *ceramici*, composti unicamente da legami covalenti:

- A causa dell'elevata ENERGIA DI LEGAME si ha ALTA RIGIDEZZA, RESISTENZA A ROTTURA, TEMPERATURE DI FUSIONE più alte di quelle dei metalli e BASSISSIMA DILATAZIONE TERMICA;
- La direzionalità porta FRAGILITÀ, opposta alla duttilità dei metalli;
- Gli elettroni NON liberi rendono i materiali ceramici ISOLANTI, ovvero PESSIMI CONDUTTORI termici ed elettrici.

2.2.3 Legame Dipolo-Dipolo

I legami dipolo-dipolo sono caratteristici dei Polimeri, in quanto intervengono tra due catene polimeriche:

- *Fragile*: il materiale si rompe sotto azioni esterne di entità contenuta, è dunque *poco resistente*;
- *Brittle*: il materiale può essere soggetto *unicamente a deformazione elastica* → in italiano si dice "comportamento fragile".

Ad esempio il diamante è brittle e non fragile, il vetro delle bottiglie è sia brittle che fragile.

Applicando una forza, il materiale *oppone resistenza* che cresce fino alla rottura del materiale stesso: questa resistenza *dipende dai legami* che tengono uniti gli atomi e ci rimanda all'energia di legame.

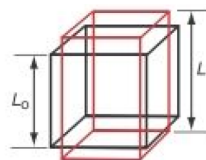
RIGIDEZZA: capacità di reagire alle sollecitazioni esterne con una deformazione elastica.

Dipende da un parametro matematico, chiamato *Modulo di Young*. Riprendiamo le Curve di Condon-Morse (pagina 5). Immaginiamo di tirare il materiale: internamente questo si riflette come una forza che va a allontanare gli atomi dalla condizione ideale, generando un ΔE . Ciò porta gli atomi a generare forze attrattive volte a far riavvicinare gli atomi. Un ragionamento simile può essere fatto sotto effetto dello schiacciamento: gli atomi tendono ad allontanarsi sotto effetto della forza repulsiva. In entrambi i casi, rimuovendo la forza esterna gli atomi tornano al punto di equilibrio a_0 .

Questo permette di giustificare la *deformazione elastica*: le curve di C-M giustificano SO-LAMENTE la deformazione elastica (proprietà di tutti i materiali), spiegandone le cause a livello microscopico.

2.3.1 Trazione Uniassiale

Consideriamo la seguente situazione:



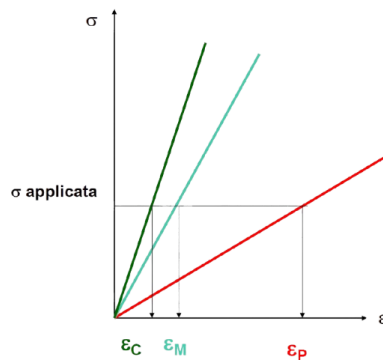
Sotto un'azione esterna, ovvero una forza a trazione uniassiale rispetto all'area del provino. Macroscopicamente il materiale cambierà forma, passando da essere un cubo di lato L_0 a un parallelepipedo di lato L : si quantifica il cambiamento di forma come $\Delta L = L - L_0$, ovvero un allungamento.

Nel momento in cui vogliamo ripetere l'esperimento e ottenere gli stessi risultati, bisogna riportare sia forza che lunghezze. Diventa necessario quindi definire una grandezza relativa al materiale e non al caso specifico.

Definiamo innanzitutto la *Sollecitazione, Sforzo o Stress*:

$$\sigma = \frac{F}{A}, [\sigma] = \frac{N}{mm^2} = MPa = 10^6 Pa$$

Ciò si riflette pure nelle curve sforzo-deformazione:



In particolare si può dire che:

- Ceramici: alta rigidezza \leftrightarrow bassa deformazione;
- Metallici: buona rigidezza \leftrightarrow media deformazione;
- Polimeri: bassa rigidezza \leftrightarrow alta deformazione.

Essenzialmente la Curva di C-M giustifica il *perché*, mentre la curva di sforzo-deformazione spiega *come*.

Osserviamo che il Modulo di Young E , oltre a dipendere dal rapporto tra sforzo e deformazione secondo la legge di Hooke, è legato pure a rigidezza di legame s e distanza di legame a_0 :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{s}{a_0}$$

- Legame *Covalente* $\rightarrow s$ è alto $\rightarrow 200 < E < 1000$;
- Legame *Metallico* $\rightarrow s$ è più basso $\rightarrow 60 < E < 300$;
- Legame *Ionico* $\rightarrow s$ è molto basso $\rightarrow 32 < E < 96$.

Il *diamante* ha legami covalenti C–C puri ed $E = 1000\text{GPa}$. *Polimeri* come gomma e PVC hanno un E al di sotto dell'unità.

2.3.2 Compressione Uniassiale

Partiremo dall'ambito macroscopico per giungere al microscopico.

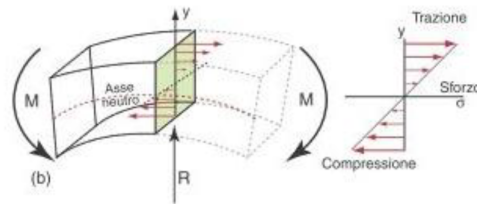
In questa situazione la sollecitazione (*compressione*) sarà pari a:

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

Mentre la deformazione avrà sempre lo stesso valore

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Serve una trattazione differente pure per la pressione, che include trazione e compressione: il profilo è soggetto a due sollecitazioni, che in un punto si annullano.



2.4 Le Costanti Elastiche

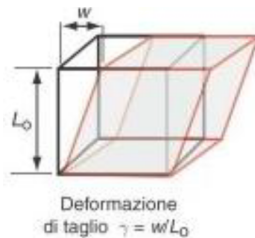
Come già visto, la *trazione/compressione* è descritta dalla *Legge di Hooke* e quindi dal *Modulo di Young E*.

Nel caso di *Sollecitazioni di Taglio* abbiamo:

$$\tau = \frac{F_{\parallel}}{A}$$

La risposta del materiale è quella di deformarsi facendo scorrere la parte superiore del cubo. Si osserva una deformazione γ tale che:

$$\tan \gamma = \frac{w}{L_0} \approx \gamma$$



Vi è una correlazione diretta tra Sollecitazione di Taglio e Deformazione di Taglio data dal *Modulo di Taglio G* tale che $\tau = G\gamma$, descritta dalla seguente curva:



- ISOTROPO: ha una proprietà il cui valore è *indipendente* dalla direzione lungo la quale si misura;
- ANISOTROPO: la proprietà ha un valore che *dipende* dalla direzione in cui la si misura.

Poisson afferma che se una delle due deformazioni è positiva, l'altra è negativa:

- Deformazione per trazione (positiva) → la sezione si riduce (negativa);
- Deformazione per compressione (negativa) → la sezione aumenta (positiva).

Infatti si ha che $\nu > 0$. Ragioniamo per assurdo: consideriamo $\nu = 0.5$ (deformazione trasversale metà della longitudinale) in un materiale isotropo.

Essendo il materiale isotropo, $|\varepsilon_x| = \frac{1}{2}\varepsilon$ e $|\varepsilon_y| = \frac{1}{2}\varepsilon \Rightarrow |\varepsilon_x| + |\varepsilon_y| = |\varepsilon|$. Ciò significa che abbiamo la stessa variazione di dimensione lungo x, y e z quindi il volume resta costante.

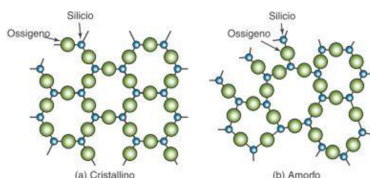
In realtà questa condizione non si verifica in quanto il volume varia. Se consideriamo $\nu < 0.5$ (ad esempio $\nu = 0.25$) osserviamo che $|\varepsilon_x| = \frac{1}{4}\varepsilon$ e $|\varepsilon_y| = \frac{1}{4}\varepsilon \Rightarrow |\varepsilon_x| + |\varepsilon_y| \neq |\varepsilon|$, quindi ne modifichiamo il volume.

Pochissimi materiali arrivano ad avere $\nu = 0.5$, come alcune gomme naturali. la maggior parte dei materiali hanno $\nu < 0.5$, modificando quindi il proprio volume. In particolare nei Metalli $0.28 < \nu < 0.45$ mentre i Ceramici hanno valori ancor più basso. Ciò è dovuto al reticolo di legami che, sottoposti a sollecitazione, inevitabilmente modificano i legami trasversali poiché viene modificato l'angolo del legame.

Spesso le proprietà meccaniche più facili da trovare sono il *Modulo di Young* e il *Coefficiente di Poisson*, mentre il modulo di taglio e il modulo di elasticità cubica sono definiti per mezzo di questi:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

Quarzo e vetro sono entrambi composti da SiO_2 ma cambia la disposizione degli atomi: il vetro è amorfo, mentre il quarzo è cristallino.



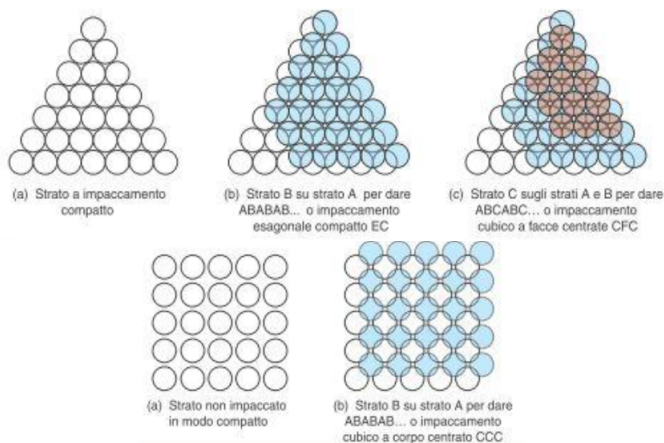
Nei reticoli cristallini la luce non riesce ad attraversare il materiale perché incontra troppi atomi che interferiscono sul suo cammino: la trasparenza è quindi una proprietà dovuta unicamente alla disposizione degli atomi.

Consideriamo il caso di un singolo reticolo cristallo, definito *monocristallo*: lo stesso ordine si ripete in tutta il volume. Il materiale risulta essere anisotropo.

In un solido amorfo, invece, le proprietà sono uguali in tutte le direzioni, rendendolo un materiale isotropo.

2.7 Volume e Impacchettamento Atomico

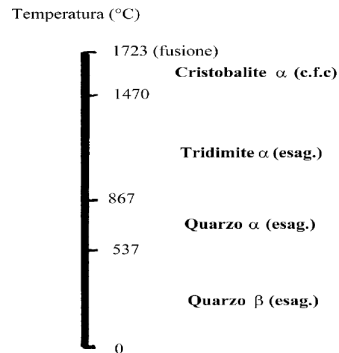
Immaginiamo due atomi che vanno a posizionarsi secondo la curva di Condon-Morse per creare un legame. In una dimensione gli atomi vanno a posizionarsi l'uno accanto all'altro, in due dimensioni gli atomi vanno a posizionarsi in file adiacenti per riempire il piano, sovrapponendo direttamente gli atomi o cercando di riempire gli spazi vuoti. In tre dimensioni abbiamo diverse disposizioni:



Esistono **7 sistemi cristallini** che si estendono in **14 reticoli cristallini** (in quanto si aggruppano le strutture semplici) nei quali gli atomi si dispongono ai vertici, a meno di alcune eccezioni (facce centrate, corpo centrato, base centrata, ecc...).

- *Cristobalite* $\alpha \rightarrow$ C.F.C., $1470^{\circ}\text{C} < T < 1723^{\circ}\text{C}$;

Poi a $T = 1723^{\circ}\text{C}$ avviene la fusione. Nei primi tre la differenza sta nella dimensione della cella.



2.8 Densità

La densità è definita come il rapporto tra massa e volume:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \left[\frac{g}{cm^3} \right] \text{ o } \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

Dipende dal *peso atomico* e dal *F.I.A.*.

Nei **metalli** osserviamo pesi atomici elevati (a causa della posizione nella tavola periodica degli elementi metallici) e F.I.A. elevati, che portano a densità elevate ($3 < \rho < 20 \text{ g/cm}^3$).

Nei **ceramici** la presenza di atomi non metallici rende necessaria la creazione di legami covalenti, noti per la loro direzionalità. Questa proprietà rende il F.I.A. vincolato alle geometrie e generalmente minore, inoltre il peso atomico risulta essere più basso rispetto che nei metalli. Le densità sono dunque minori che nei metalli ($2 < \rho < 6 \text{ g/cm}^3$).

Nei **polimeri** non abbiamo una struttura reticolare, quindi gli atomi si dispongono in maniera disordinata portando a F.I.A. bassi, mentre gli atomi che compongono le molecole (C, H, O, N, S) hanno pesi atomici minori: segue che la densità dei polimeri è molto bassa ($\rho < 1$).

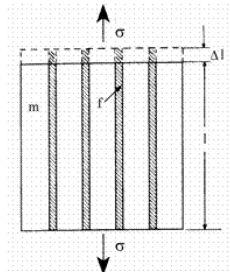
Per quanto riguarda i **compositi** dobbiamo tener conto dei materiali usati in fase di creazione. Analizziamoli meglio.

Innanzitutto distinguiamo proprietà:

- *Intrinseche* \rightarrow proprie del materiale, dipende dagli atomi che lo compongono, dai legami che si creano e dalla loro disposizione. Non sono modificabili a meno che vengano inseriti in un composito o si creino delle schiume.
- *Estrinseche* \rightarrow dipendono da come le varie porzioni del reticolo possono andare ad occupare l'intero volume, ovvero dipendono dalla microstruttura. Possono dunque essere modificate.

Lo stesso vale per il modulo elastico, con la differenza che il tutto dipende da come si sollecita il materiale:

- Sollecitazione *parallela alle fibre*:



La deformazione subita dalle fibre e dalla matrice è identica: siamo quindi in condizioni di *isodeformazione* e la sollecitazione viene distribuita in base alla frazione in volume:

$$\sigma = f_f \sigma_f + f_m \sigma_m$$

Di conseguenza la legge di Hooke apparirà nel seguente modo:

$$\sigma = f_f E_f \varepsilon + (1 - f_f) E_m \varepsilon$$

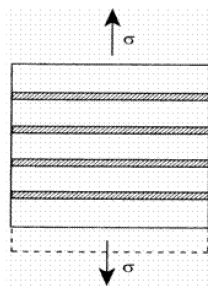
Ricordando che la ε è uguale per matrice e fibra (deformazione fibra = deformazione matrice).

Possiamo quindi ricavare il modulo elastico:

$$E_{composito} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = f_f E_f + (1 - f_f) E_m$$

Ovvero la media pesata dei moduli elastici dei componenti.

- Sollecitazione *perpendicolare alle fibre*:

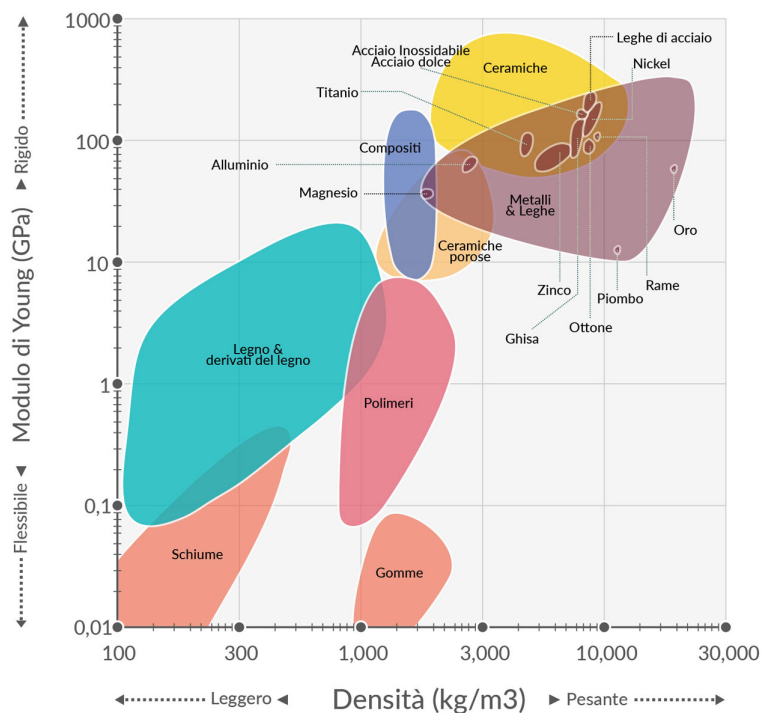


In questo caso siamo in condizioni di *isosollecitazione* in quanto la stessa sollecitazione è subita da fibre e matrice, le quali hanno però una risposta diversa in termini di deformazione.

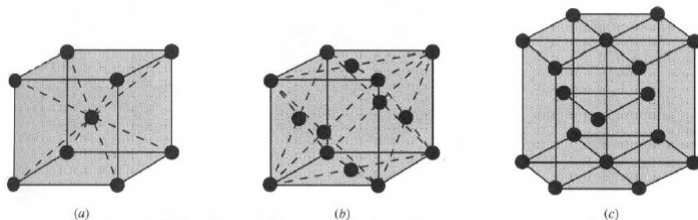
$$\varepsilon_{composito} = f_f \varepsilon_f + (1 - f_f) \varepsilon_m$$

2.9 Mappa di Ashby

Le proprietà dei materiali possono essere confrontate mediante un grafico chiamato *Mappa di Ashby*. Questi grafici, creati grazie a un software, hanno sugli assi le due proprietà. I materiali sono raffigurati da delle bolle che rappresentano un gruppo di dati relativi a dei prodotti commerciali. Di seguito un esempio.



Le celle elementari si dividono in 14 tipologie, denominate *Celle Elementari di Bravis*. Il 90% degli elementi metallici solidifica in 3: (a) Cubica a Corpo Centrato, (b) Cubica a Facce Centrate, (c) Esagonale compatto.



La disposizione avviene su piani cristallini per ottimizzare lo spazio. La struttura cubica a corpo centrato, ad esempio, è quella che presenta impaccettamento maggiore, risultando la più stabile dal punto di vista termodinamico essendo la struttura cristallina a più bassa energia cristallina.

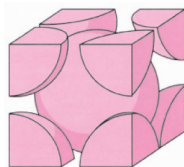
Analizziamoli nel dettaglio.

Cubico a Corpo Centrato, C.C.C.

Troviamo 1 atomo nei vertici del cubo (che fornisce al cubo $1/8$ di atomo $\Rightarrow 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$) e uno al centro del cubo. Per ogni cella avremo quindi 2 atomi. Il raggio atomico e il lato della cella seguono la seguente relazione:

$$\sqrt{3}a = 4R \Rightarrow a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

La struttura è la seguente:



Calcoliamo il fattore di impaccettamento atomico F.I.A.:

$$\text{F.I.A.} = \frac{n_{\text{atomi}} \cdot V_{\text{atomo}}}{V_{\text{cella}}} = \frac{2 \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{a^3} = \frac{8.37R^3}{12.32R^3} \approx 0.68$$

Lo spazio è molto ridotto.

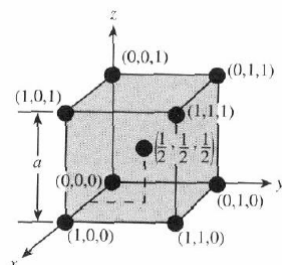
Cubico a Facce Centrate C.F.C. o F.C.C.

Troviamo 1 atomo nei vertici del cubo (che fornisce al cubo $1/8$ di atomo $\Rightarrow 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$) e uno al centro di ogni faccia (metà atomo su sei facce $\Rightarrow 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$). Avremo quindi 4 atomi per ogni cella. Il raggio atomico e il lato della cella seguono la seguente relazione:

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

3.2 Indicizzazione delle Posizioni

Si può indicare la posizione degli atomi mediante un sistema in 3 dimensioni:



In particolare:

$$\begin{cases} x = \text{uscente dal piano} \\ y = \text{orizzontale} \\ z = \text{verticale} \end{cases}$$

Le coordinate di ogni atomo vengono indicate con quelle cartesiane tra parentesi tonde e separate da virgole. Ad esempio $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, ecc...

Spesso nei reticoli cristallini è necessario far riferimento a specifiche *direzioni* che indicano l'orientazione cristallografica. Per farlo si usano gli stessi assi usati per l'indicizzazione.

Per indicare graficamente la direzione in un reticolo si traccia una retta tra il punto di partenza e quello di arrivo. Se il punto di partenza NON è l'origine degli assi si trasla l'origine stessa. Le direzioni negative si indicano con una barra sull'indice.

Convenzionalmente gli indici delle direzioni sono racchiusi tra parentesi quadre senza separazioni di alcun tipo, ad esempio $[u\ v\ w]$. Le coordinate sono indicate da numeri interi, non frazionari.

Vettori paralleli hanno lo stesso indice di riflessione.

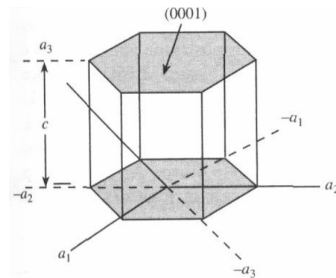
Direzioni cristallograficamente equivalenti presentano atomi alla stessa distanza lungo ogni direzione.

3.2.1 Indici di Miller

Consideriamo un piano che non passa per l'origine:

1. Determino le intersezioni tra il piano e gli assi cristallografici;
2. Faccio i reciproci delle intersezioni, se queste sono frazionarie;
3. Normalizzo e frazioni agli interi più piccoli.

Nel caso trattassimo un reticolo esagonale, servirebbero 4 indici di Miller (a_1, a_2, a_3 per la base e $h = c$ per l'altezza).



3.3 Densità atomica

- **Densità atomica lineare:** presa una direzione, è il rapporto tra numero di diametri atomici intersecati dalla linea considerata e la lunghezza della linea stessa:

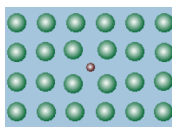
$$\rho_e = \frac{\text{numero atomi intersecati}}{\text{lunghezza linea}}$$

- **Densità atomica planare:** preso un piano, è il rapporto tra area occupata dagli atomi i cui centri sono tagliati dall'area in esame e l'area selezionata:

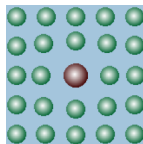
$$\rho_p = \frac{\text{numero atomi selezionati}}{\text{area selezionata}}$$

- **Densità atomica volumetrica:**

$$\rho_v = \frac{\text{massa cella elementare}}{\text{volume cella elementare}}$$



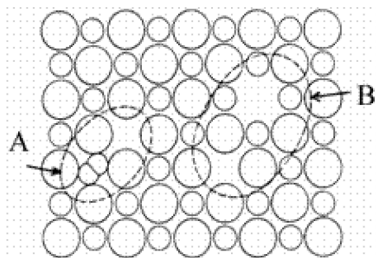
- **Sostituzionale:** Presenza di un atomo diverso che sostituisce un atomo nel reticolo.



A causa della variazione delle distanze di legame che vi sono fra gli atomi che compongono il materiale, si creano dei piani distorti: ciò è dovuto al fatto che si generano dei buchi tra due atomi che portano alla generazione di forze di tipo attrattivo che fanno distorcere i piani. Superata la *Prima Cintura* (ovvero i primi atomi adiacenti al buco), l'effetto di questa flessione svanisce quasi totalmente. In particolare ciò accade per vacanze e sostituzione con atomi più piccoli, creando zone di trazione. Viceversa, con interstizi, soluti interstiziali o sostituzionali più grandi, si genera l'effetto opposto con zone di compressione.

Nei cristalli ionici (formati da legami ionici) si osservano due tipologie di difetti puntuali: *fenomeni di vacanza o difetti auto-interstiziali*. In particolare analizziamo:

- a) *Difetti di Frenkel*: è una coppia vacanza-interstiziale, dove uno ione (in genere un catione) si sposta da una posizione regolare ad una interstiziale.
- b) *Difetti di Schottky*: è doppia vacanza, di uno ione positivo e uno negativo, mantenendo però l'equilibrio di cariche. Sono i più probabili.

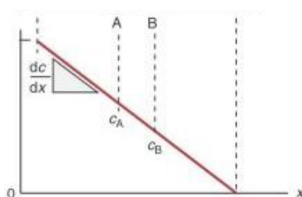


Le conseguenze dei difetti puntuali sono:

1. Creazioni di soluzioni solide (leghe)

Abbiamo un solvente (presente in maggior parte) e un soluto (il componente minoritario). Possono essere di tipo:

- Sostituzionale (SSS): valgono le *regole di Hume-Rothery* (servono a definire la miscibilità allo stato solido). Le regole sono:
 - Stessa valenza;



Alcune conseguenze della diffusione allo stato solido sono:

- **Cementazione (o carburazione)** degli acciai:
Se vogliamo un acciaio con delle proprietà dettate dalla quantità di carbonio (con un determinato grado di duttilità) ma con una superficie più rigida (quindi più ricca di carbonio) lo si pone in una camera di CO_2 , spingendo all'interno atomi di C.
- **Densificazione (o sinterizzazione)** dei ceramici:
I ceramici si formano in dimensioni molto piccole con una serie di vuoti. Se vogliamo ridurne il volume di spazio vuoto allora si scalda il materiale: gli atomi occuperanno gli spazi vuoti creando cristalli di dimensioni maggiori.

NON CONFONDIAMO SOLUBILITÀ (quantità) e DIFFUSIVITÀ (velocità).

Il caso più importante che possiamo osservare è quello del *Ferro*.

In termini di *diffusività*, quella del Fe FCC è minore di quella del Fe CCC. Ciò è dovuto al F.I.A. pari a 0.68 per il CCC e a 0.74 per il FCC: il CCC ha più spazi vuoti rispetto al FCC, ovvero è meno compatto e ha atomi di carbonio più liberi di muoversi.

In termini di *solubilità*, si osserva un comportamento opposto. La solubilità del C nel Fe FCC è maggiore rispetto a quella nel Fe CCC. Gli acciai difatti sono soluzioni solide interstiziali, in cui gli atomi di carbonio si muovono negli interstizi del ferro. Ciò è collegato alle dimensioni degli atomi interstiziali. Osserviamo che:

- $r_C = 0.077 \text{ nm}$;
- $r_{\text{interstizi}}^{\text{CCC}} = 0.019 \text{ nm} \rightarrow$ abbiamo più vuoti ma più piccoli in quanto sono tra una faccia e l'altra;
- $r_{\text{interstizi}}^{\text{FCC}} = 0.053 \text{ nm} \rightarrow$ abbiamo un vuoto al centro del cubo, quindi più grande ma in minore quantità.

Si può calcolare il rapporto tra i raggi, che per il CCC è circa 4 mentre per il FCC è circa 1.5:

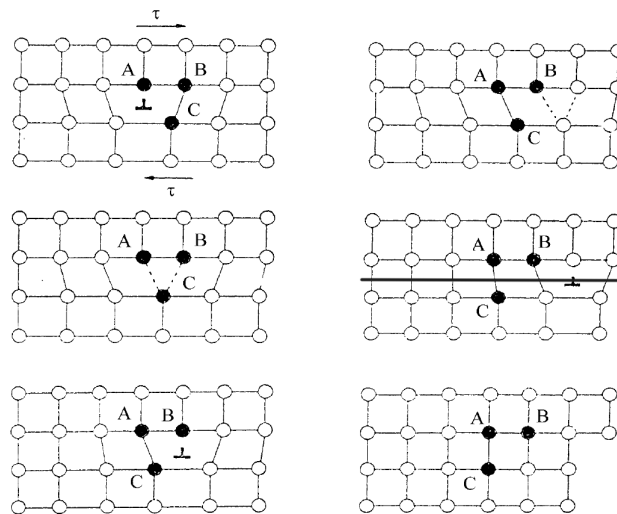
- L'atomo di C entra e sta meglio in un interstizio che abbia le sue dimensioni;
- Sta meglio nel FCC nonostante gli atomi introno siano sottoposti a una compressione locale tollerabile;
- Nel CCC, data la differenza tra i raggi, nasce una forza di compressione che rimpicciolirebbe lo spazio di altri interstizi.

In presenza di vacanze si generano solitamente i *Bordi di Grano*.

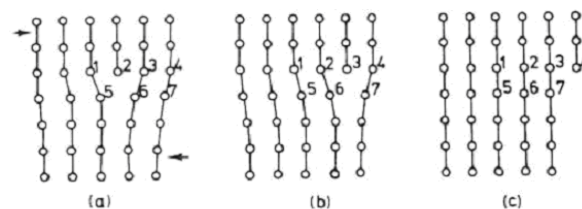
Analizziamo in dettaglio il moto di Burgers. Da cosa è dettato? Partiamo dal presupposto che:

- B e C sono legati fra loro perché sono a una distanza tale per cui interagiscono facilmente;
- A è solitario, è all'apice della dislocazione, inizialmente non agisce con nessuno.

Applicando lo sforzo di taglio la distanza interatomica (di legame) tra B e C aumenta, mentre si riduce la distanza tra A e C. La dislocazione procede finché il sistema non è perfettamente ordinato.



Il piano interessato dallo scorrimento viene chiamato *Slip Plane*, rappresentato con una linea nell'immagine. Di seguito un riferimento visivo più rapido:



La rottura dei legami è un processo step-by-step.

Inoltre le dislocazioni non si muovono con la stessa facilità in tutti i piani cristallografici e in tutte le direzioni. Nei cristalli reali abbiamo dei piani preferenziali, dove è più facile creare dislocazioni su alcuni piani piuttosto che su altri. Tale meccanismo avviene con maggiore difficoltà all'aumentare della distanza atomica nel reticolo.

I piani preferenziali sono chiamati *Piani di Scorrimento* o *Slittamento* mentre le direzioni preferenziali vengono chiamate *Direzioni di Scorrimento*.

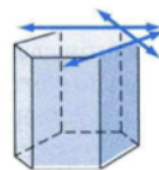
EC:

EC:
Cd, Zn, Mg,
Ti, Be, ...

{0001}

(11 $\bar{2}$ 0)

$1 \times 3 = 3$



Ci sono 7 atomi alla base, uno al centro e 6 che formano gli esagoni, facce centrate alternate e altri 7 all'altra base. I piani che hanno un maggior numero di atomi (distanza atomica ridotta) sono quelli della base e possono scorrere su 3 direzioni.

A parità di materiali, in base alla cella, possiamo prevedere se questo sarà più o meno duttile (il ferro CFC è più duttile di quello CCC).

	CFC	CCC	EC
F.I.A.	0.74	0.68	0.74
Numero piani di scorrimento	12	12	3

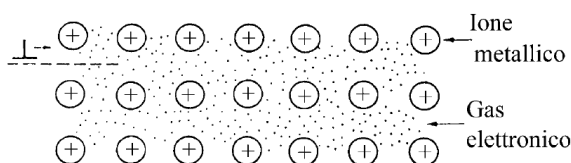
In particolare la scala è la seguente $CFC > CCC > EC$ poiché più alto è il F.I.A. più la frazione di cella è occupata dagli atomi e più questi possono interagire fra loro e slittare:

- C.F.C. → massimo F.I.A. e massimo numero di piani di scorrimento;
- C.C.C. → massimo F.I.A. e massimo numero di piani di scorrimento;
- E.C. → massimo F.I.A. ma basso numero di piani di scorrimento.

Il fenomeno di dislocazione è presente in tutte le strutture cristalline. Sorge spontaneo domandarsi perché i ceramici non siano duttili come i metallici.

Per rispondere a tale domanda è necessario osservare la posizione delle dislocazioni.

- *Legame metallico*: è un legame adirezionale in cui gli ioni metallici sono posti nelle posizioni reticolari e sono circondati da una nube elettronica in compartecipazione su tutta la struttura.



Applicando τ il moto è favorito perché non c'è direzionalità nel legame, quindi non si deve rompere nulla.

- *Legame covalente*: gli elettroni sono in compartecipazione tra i due elementi in considerazione secondo una certa modalità di legame.

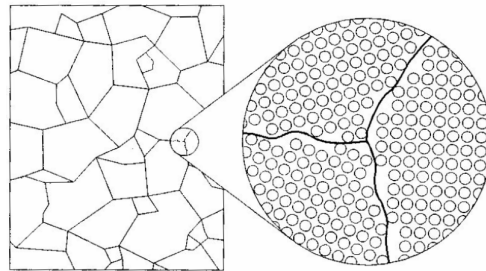
4.3 Difetti di superficie: bordi di grano

Consideriamo un materiale monocristallino, come diamanti, gemme o cristalli: da un unico innesco esce solo un reticolo cristallino.

Noi vediamo i sistemi policristallini.

Ad esempio scaldiamo l'Al oltre il punto di fusione e poi lo raffreddiamo. Si generano delle prime celle di strutture cristalline che si replicano nelle 3 direzioni, creando il reticolo cristallino. L'interfaccia tra i vari cristalli è detta *Bordo di Grano*.

Si definisce Bordo di Grano il cristallita di un sistema cristallino, ovvero il difetto di superficie che separa due grani adiacenti



È caratterizzato da un elevato numero di vacanze perché le strutture devono interagire e non possono far altro che lasciare lacune locali.

Vige nei sistemi policristallini il principio dell'*isotropia*, ovvero una proprietà è uguale indifferentemente nello spazio.

Con una sostanza acida possiamo rimuovere gli atomi posizionati in prossimità del bordo di grano perché questi sono meno legati.

- *Densità bulk*: densità misurata sperimentalmente che include la porosità;
- *Densità apparente*: densità misurata che esclude la porosità aperta;
- *Densità relativa*: rapporto tra la densità del materiale in esame e la sua densità teorica.

Le proprietà meccaniche sono influenzate dalla porosità.

Il *Modulo di Young* si riduce all'aumentare di P :

$$E = E_0 (1 - 1.9P - 0.9P^2)$$

Mentre il carico a rottura varia secondo la seguente legge:

$$\sigma_r = \sigma_0 e^{-nP}$$

ATTENZIONE: la porosità non è sempre un "difetto" negativo! Infatti grazie alla porosità possiamo ad esempio costruire materiali come gli aerogel (composti quasi unicamente da aria), dotati di spiccate proprietà isolanti, materiali compositi con strati in spugna che li rendono poco densi e leggeri o costruire protesi che, per permettere l'osso-integrazione, devono essere sviluppate con materiali porosi.

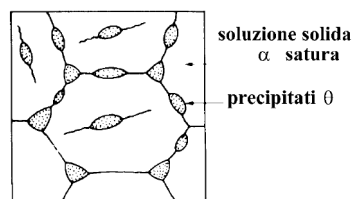
4.4.2 Precipitati di una seconda fase

Prendiamo ad esempio una lega di alluminio, il *duralluminio* (leghe Al–Cu), più duro di un alluminio normale.

Abbiamo la soluzione solida satura α , con Cu soluto in Al solvente con precipitato ϑ , che è CuAl_2 (un composto stechiometricamente definito, di tipo *intermetallico*, con una sua autonoma struttura cristallina).

Partendo dalla soluzione solida satura, possiamo raffreddare in due modi:

- *lentamente*: porta alla separazione di una seconda fase, con pochi precipitati di grandi dimensioni, non molto efficaci a bloccare il moto delle dislocazioni. Questa seconda fase θ viene espulsa e va a depositarsi nelle zone più difettali (i bordi di grano), poiché il materiale (raffreddandosi lentamente) ha tempo di organizzarsi. Questi depositi possono andare a rallentare il moto dislocativo: i depositi sono concentrati e la dislocazione riesce a aggirarli, ma non riesce a bloccarne totalmente il moto.



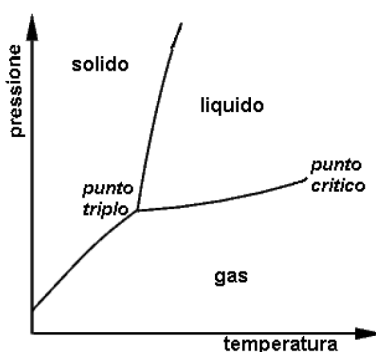
- *rapidamente*: porta ad una soluzione soprassatura. L'invecchiamento porta alla formazione di precipitati fini della seconda fase, dapprima coerenti con la matrice: questi precipitati vanno a distribuirsi uniformemente, bloccando efficacemente la dislocazione. Ciò genera un **irrigidimento efficace**.

5 I diagrammi di stato

Nel momento in cui si creano soluzioni solide sostituzionali (ovvero atomi esterni che prendono il posto di atomi del reticolo) si possono avere soluzioni di miscibilità totale, parziale o nulla.

A cosa serve un diagramma di stato?

Per una **sostanza pura**, ovvero un materiale composto da una sola sostanza chimica, nel diagramma di stato si ragiona sulla variazione di questa sostanza nel momento in cui cambiamo pressione e temperatura. Vengono mostrate le regioni di Temperatura e Pressione in cui le fasi sono stabili:



Con *Fase* si intende una condizione in cui abbiamo composizione chimica e stato fisico costanti: sono solida, liquida e gassosa.

Regola delle Fasi o di Gibbs: *il numero di variabili indipendenti necessarie per caratterizzare il sistema all'equilibrio si chiama grado di libertà o varianza*

$$V = n - \Phi + F$$

Dove V è la varianza, n è il numero di componenti chimici indipendenti, Φ il numero delle fasi all'equilibrio e F i fattori fisici attivi (Temperatura e Pressione nei nostri casi).

Con questa regola ritorniamo al diagramma di stato dell'acqua.

Per tutte le condizioni nel grafico dobbiamo identificare due variabili nel grafico, ovvero T e P .

Possiamo osservare che nel punto critico $V = 1$ perché basta modificare una variabile per cambiare fase, mentre nel punto triplo $V = 0$ poiché le tre fasi coincidono.

Analizzando componenti a due fasi, solvente e soluto, ragioniamo in condizioni di pressione atmosferica (così da avere solo un parametro, la T): nella regola di Gibbs avremo $F = 1$. Usiamo i diagrammi di stato soprattutto per capire cosa succede nel passaggio da stato liquido a stato solido. Quindi valutiamo la trasformazione $L \rightarrow S$, poiché di solito per la formazione di una soluzione solida (quindi di una lega metallica) si procede come segue:

1. Fusione degli elementi;
2. Miscelazione dei due componenti ad alte temperature (dove entrambi sono liquidi);

modo sull'altro asse, con 100% B, riporto la T di fusione di B puro.

Ognuna delle linee parallele all'asse delle ordinate indicherà una composizione specifica, dunque le varie percentuali di A e B. Scorrendo sulla linea possiamo osservare il cambiamento di tale composizione al variare della temperatura.

Partendo dall'asse delle ordinate di sinistra, questo mi dice la sostanza A pura resta solida finché raggiunge il valore della Temperatura di Fusione. Superato tale valore passa allo stato liquido.

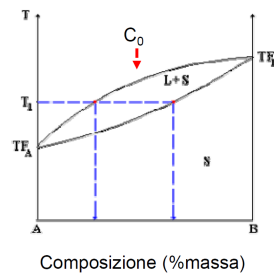
Nel sistema misto, ho una miscela di atomi di A e di B che allo stato liquido si mescolano tra loro e, abbassando la T , tende a solidificarsi in maniera diversa dalla condizione in cui ho solo A o solo B.

Tra le composizioni 99% A + 1% B e 99% B + 1% A abbiamo 3 condizioni del sistema:

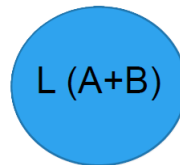
1. *Tutte le temperature superiori alla linea del liquidus* (ovvero dove comincia la solidificazione) vedono per qualsiasi composizione del sistema una fase liquida. Quindi la linea di liquidus è esattamente corrispondente a quella che prima vedevamo nei punti critici. Nella sostanza pure il passaggio da liquido a solido avviene ad una determinata temperatura, mentre quando abbiamo 2 sostanze assieme, questo passaggio avviene in un intervallo di temperature.
2. *Avremo un range di temperature in cui il sistema sarà parzialmente solido e parzialmente liquido.* Ciò accade perché A ha una T_f molto più elevata, quindi la tendenza è quella di solidificare a T maggiori rispetto alla sostanza B. Il fatto che sono miscelati fa sì che, nel momento in cui scendiamo sotto T_f di A, non tutti gli atomi di A sono passati allo stato solido, ma tendono a farlo, mentre B è completamente allo stato liquido. I due elementi si influenzano tra loro.
3. Diminuendo ancora la T , incrociamo la *linea di solidus*. Superata tale linea, per tutte le T al di sotto, il sistema diventa completamente solido. Quindi possiamo definire la linea di solidus come la condizione di temperatura in cui si forma l'ultimo granello di solido. Quindi la linea di solidus ci indica l'ultima condizione di temperatura in cui abbiamo una goccia di liquido. Superata tale linea il sistema sarà solido.

Andiamo a vedere nel dettaglio una transizione di fase, durante il raffreddamento, che andrà ad influenzare il profilo termico di quello che sta avvenendo. Mentre normalmente T diminuisce in base a come l'abbiamo impostata, nell'intervallo di solidificazione c'è il *calore latente di solidificazione*, che cambia il profilo termico (il sistema usa calore per creare il reticolo e passare in fase solida): nel momento in cui il profilo è totalmente solidificato, la temperatura torna a decrescere costantemente. Normalmente, se facciamo riferimento a una sostanza pura dovremmo fare vedere un profilo di temperatura che resta fisso durante la transizione di fase: tutto ciò accade a una sola temperatura.

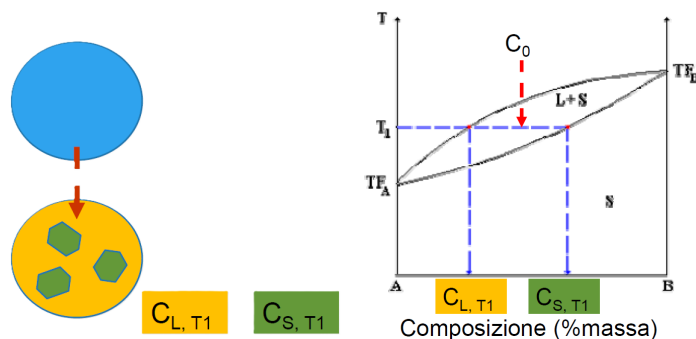
Vediamo il comportamento al raffreddamento.



Prendendo una composizione iniziale C_0 , decido di avere X% di A e Y% di B ad alta temperatura, in un campo di esistenza di liquido (sopra la linea di liquidus). Se potessi vedere il sistema al microscopio vederei questo:



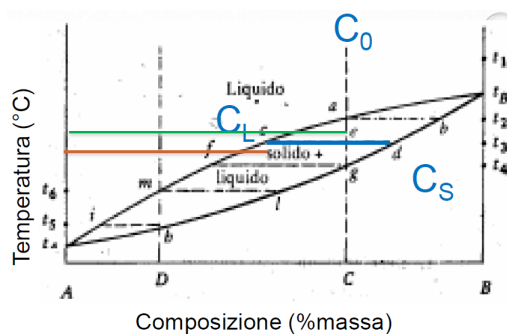
Nell'oculare c'è solamente liquido, composto a livello microscopico da atomi di A e B in fase liquida. Se inizio a raffreddare il sistema, osservo un cambiamento quando incontro la curva di liquidus: appare il primo granello solido e man mano che raffreddo ne appaiono di nuovi. La composizione è data dal diagramma di stato:



Il punto in cui incrocia la linea del liquidus mi dice la composizione della fase liquida, mentre dove incontro quella del solidus quella della fase solida.

Gli atomi di B tendono a solidificare, ma non possono seguire tutti la propria natura perché essendo completamente miscelati con gli atomi di A non solidificano completamente poiché si influenzano a vicenda. Fossero stati soli, A sarebbe completamente liquido e B completamente solido.

Dunque il primo solido che si forma ha composizione C_s , con un contenuto di B maggiore che nel liquido di partenza: la composizione del sistema varia durante il cambiamento di stato.



Questa regola ci permette di valutare le frazioni in massa:

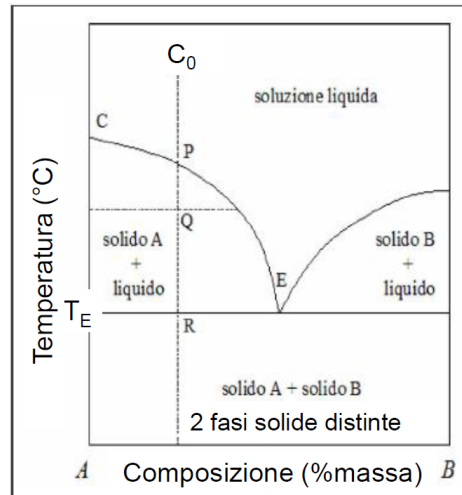
$$m_S = \frac{M_S}{M_{TOT}} \text{ e } m_L = \frac{M_L}{M_{TOT}}$$

Con $M_{TOT} = M_S + M_L$. La regola della lega dice che si forma una fase liquida e una fase solida, le quali possono essere quantificate con la *quantità di massa*. Posso calcolarla algebricamente con le formule o graficamente prendendo come riferimento per la massa del solido il segmento ec (opposto alla zona di interesse del solido) e per la massa del liquido il segmento ed (opposto alla zona di interesse del liquido), rapportandoli al totale.

La frazione in peso di una fase in una lega bifasica è pari al rapporto tra le lunghezze del segmento sulla linea orizzontale che si trova dalla parte opposta rispetto alla fase di interesse e l'intero segmento.

La composizione del liquido si sposta lungo la curva di liquidus, mentre quella del solido lungo la curva di solidus.

Partiamo sempre da A e B completamente miscibili allo stato liquido e studiamo il comportamento al raffreddamento.



Abbassando la T , il diagramma ci dice che a un certo punto questa C_0 incontra la curva di liquidus e si forma un granello di solido. Ma che composizione avrà? Entrando in una composizione bifasica, possiamo leggere la composizione del liquido sulla curva di liquidus e la composizione di solido sull'altra retta che confina con la regione bifasica, che non è altro che la retta 100% A: coesistono quindi liquido e solido A puro.

Essendo una regione bifasica avrò una C_L e una C_S (100% A). Le trovo con la regola della leva.

Se diminuisco la temperatura la composizione del liquido cambierà la frazione in massa. Quando il arrivo alla temperatura eutettica T_E , il liquido è arrivato alla composizione eutettica, attorno a dei grani che sono già solidificati e questo porterà al formarsi di una microstruttura intermedia. Infatti la trasformazione eutettica trasforma un liquido e due solidi, ma gli atomi che sono già solidi non partecipano.

Le lamelle si formeranno dunque solo su alcuni grani, non su tutti.

In conclusione alcuni grani si sono formati prima della T_E , in condizioni in cui solidificava solo A, altri grani derivano invece dalla trasformazione eutettica e, dunque, hanno lamelle. Ovviamente se C_0 fosse stata a destra nel grafico, il solido formatosi prima della T_E sarebbe stato B (la zona bifasica tocca la coordinata relativa a 100% B).

Le composizioni le posso leggere sugli estremi, le fasi presenti sono mostrate dal diagramma e posso applicare la regola della leva per trovare le quantità delle due fasi.

5.3 Miscibilità parziale allo stato S

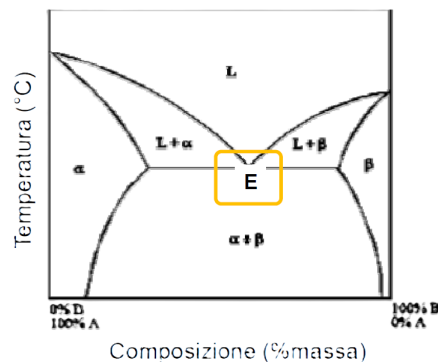
I materiali A e B sono in grado di ospitarsi a vicenda in quantità limitate. Partendo dal 100% A, se aggiungiamo una piccola quantità di atomi di B, questi possono inserirsi nel reticolo di A e formare una soluzione solida α .

Quindi in alcune condizioni, il reticolo di A accoglie un certo numero di atomi di B. Stessa cosa partendo dal 100% di B e aggiungendo una piccola quantità di atomi di A, formando la soluzione solida β .

Quindi le due soluzioni solide si formano per composizioni estreme.

Partendo dal mezzo invece?

Se il reticolo di A non può ospitare più di un determinato quantitativo di atomi di B, gli atomi in eccesso che non riescono ad essere inseriti formano un reticolo per conto proprio: si crea una soluzione solida β , formata dagli atomi rifiutati dal reticolo A che ospitano però una piccola quantità di atomi di A.



Anche in questo caso il diagramma presenta un punto eutettico (sempre a una determinata composizione C_E e una determinata temperatura T_E) in cui avviene una trasformazione eutettica: da un liquido (in un unico grado) si formano due solidi diversi, ma in questo caso non sono solidi puri ma α e β .

Ovviamente nel punto eutettico vale sempre la regola di Gibbs, ovvero $v = 0$, e la trasformazione è invariante (avviene in condizioni isoterme).

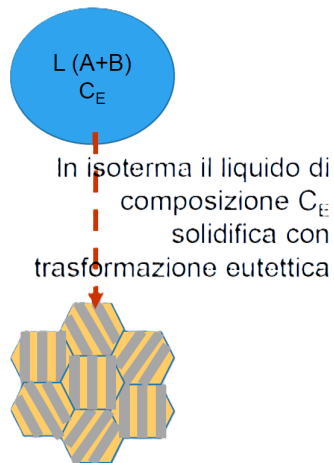
Vediamo il caso in cui **da liquido passiamo ad $\alpha + \beta$** .

La microstruttura sarà uguale a prima, se non che a sinistra ci sarà una maggioranza di atomi di A (che ospiteranno qualche atomo di B), mentre nella zona vicina aumentano gli atomi di B (che ospitano qualche atomo di A).

È facile che gli atomi varino da una parte all'altra, dunque è facile che varino le percentuali relative di A e di B nelle soluzioni solide. La soluzione solida non ha mai una composizione fissa (ovviamente deve sempre sottostare al limite massimo di atomi ospitati).

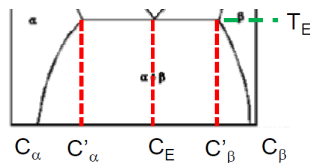
Il limite massimo di atomi ospitabili può variare con la temperatura.

Aggiungiamo quindi C'_α e C'_β per indicare il limite di solubilità ad ogni temperatura degli atomi di soluto nella soluzione di solvente.

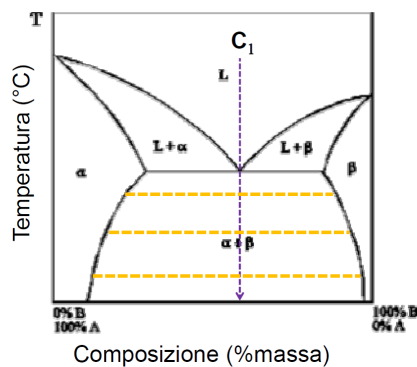


Proprio per la struttura a lamelle, la diffusione allo stato solido può ancora avvenire e qualche atomo di A può passare da α a β (poiché il percorso tra i reticoli è breve), cambiando le percentuali relative.

Quindi è tutto allo stato solido ma abbiamo due fasi diverse, il cui A e B continueranno a muoversi proprio per la loro contiguità. Se $T < T_E$ allora abbiamo un'evoluzione composizionale:



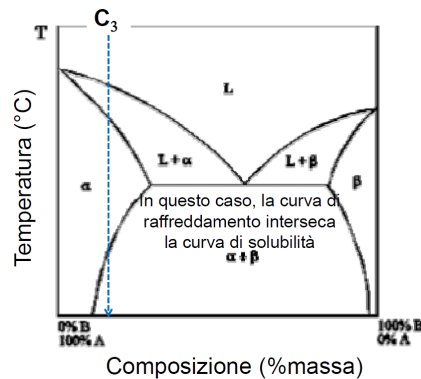
Cambiando la T , α avrà una certa composizione che varierà e così β . Questo perché α e β sono vicini e abbiamo fenomeno di diffusione.



Pur cambiando le percentuali di A e B nelle due diverse soluzioni solide, la microstruttura rimane quella (sono pochi gli atomi a passare da una lamella all'altra).

Composizione C3

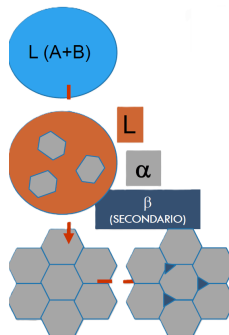
Incrociamo anche la curva di solvus (o di massima solubilità).



Da liquido passiamo alla curva di liquidus dove si formano i granelli di α e valgono sempre le proprietà bifasiche. Passiamo poi alla curva di solidus, dove tutto diventa solido α . Se continuiamo a raffreddare, diminuiscono i posti disponibili per gli atomi di B nel reticolo A in quanto andiamo sotto il limite di solubilità. Gli atomi di B creano il proprio reticolo, portandosi con loro qualche atomo di A e creando precipitati di soluzione solida β .

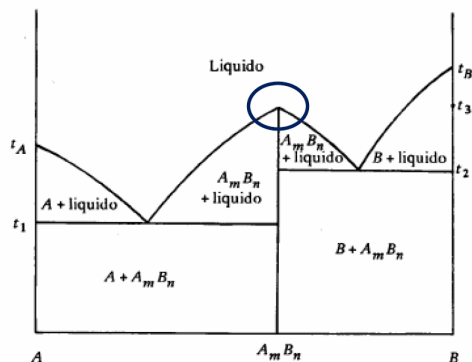
Nella zona più instabile che il reticolo può avere, ovvero il Bordo di Grano (dove vi sono posizioni irregolari e vacanze e si incrociano le varie orientazioni).

Microscopicamente:



5.4 Composto Intermedio A_mB_n a fusione congruente

Nel diagramma di stato abbiamo una condizione di composizione con m volte A e n volte B che rimane solida fino a una data temperatura oltre la quale fonde, ovvero il comportamento seguito da A e B puri.



Quindi la composizione, in termini di percentuali di A e di B non varia al variare di T. I due elementi mantengono lo stesso rapporto stechiometrico (pur con variazione di T) portando solamente a un cambiamento di stato, da solido a liquido ad una T identificata come temperatura di fusione o solidificazione.

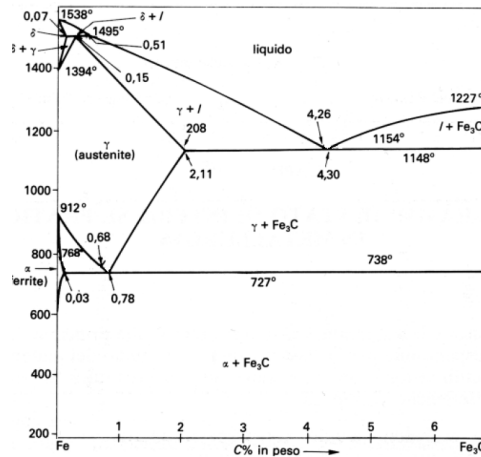
Se ho una composizione qualsiasi, la porzione di diagramma di stato a cui appartiene ci riporta alla condizione di completa immiscibilità, con l'unica differenza che A_mB_n può essere usato come un estremo nel diagramma di stato (in aggiunta ai canonici 100% A e 100% B). Come conseguenza avrò una regione bifasica in cui la sostanza pura A e il composto intermedio A_mB_n sono completamente immiscibili allo stato solido. Abbiamo una trasformazione eutettica con una porzione di liquido: avremo *lamelle più grani di A puro*, così come avremo *lamelle con grani del composto intermedio*.

Allo stesso modo alla parte destra del composto intermedio.

ATTENZIONE: Si chiama "a fusione congruente" perché è localizzata ad una sola temperatura.

5.7 Diagramma di Stato Ferro-Cementite

I punti visti sono fondamentali nel diagramma di stato Ferro-Cementite.



Perché Cementite?

Acciai e ghise sono soluzioni solide in cui il reticolo principale è quello del Ferro e nei suoi interstizi si infila il soluto (quindi il carbonio).

Ma il diagramma non è Ferro-Carbonio, perché esiste un composto intermedio, caratterizzato da un legame che si forma tra 3 atomi di Fe e uno di C, che prende il nome di Cementite. Quindi per studiare acciai e ghise non facciamo riferimento a tutto il diagramma di stato Ferro-Carbonio, ma semplicemente a questa porzione delimitata dalla cementite perché la percentuale di C che interessano acciai e ghise, i quali cadono in questa zona del diagramma. Riconosciamo due punti caratteristici:

- **Punto 0.78.**

Partendo da due solidi diversi, abbiamo una soluzione solida α più cementite, ottenendo un altro solido, la soluzione solida γ , ovvero la fase austenitica. La trasformazione coinvolge tre fasi solide: abbiamo una *trasformazione eutettoidica*. Va letto solo in raffreddamento.

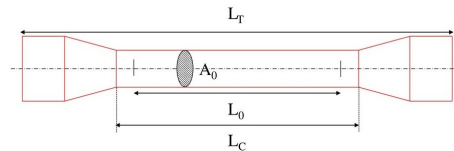
- **Punto 0.51.**

Si tratta della zona più in alto: abbiamo fase $\delta + l$, nella regione sottostante ho un altro solido che però è diverso. Quindi in raffreddamento ho un altro solido che si trasforma in un solido diverso da quello liquido: abbiamo una *trasformazione peritettica*.

- **Punto 4.30.**

Abbiamo due solidi, austenite (γ) e cementite, che, arrivati ad una certa temperatura, si trasformano istantaneamente in una fase liquida (al riscaldamento): abbiamo una *trasformazione eutettica* (sempre letta al contrario).

Secondo la norma devono avere una lunghezza, chiamata *lunghezza utile*, lungo la sezione più piccola e le due estremità devono servire per afferrare correttamente il provino, così da avere la certezza che le pinze della macchina che lo afferrano non scivolino durante la prova. La norma definisce anche le dimensioni delle estremità, così come la lunghezza e la larghezza del tratto utile (area nello sforzo). Si parla di campione **osso di cane**:



Questa forma viene usata per i materiali metallici e polimeri semplici. Nei materiali compositi, dove abbiamo rinforzamenti con fibre (difficili da tagliare per ottenere una forma simile), si usa un campione completamente rettangolare, senza il tratto utile con la sezione ridotta.

I provini vengono poi messi in una macchina utile per prove di trazione/compressione. Una parte di macchina, il basamento, rimane fissa mentre il braccio superiore mobile si avvicina/allontana, sollecitando il provino.

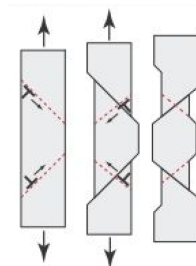
Nella *trazione* il provino è agganciato con delle ganasce dalle estremità, mentre nella *compressione* le estremità sono posizionate tra due piatti.

Misurando la resistenza e opposizione si creano delle curve $\sigma-\varepsilon$

6.1.1 Prove di Trazione per un Metallo

Perché vediamo una deformazione plastica?

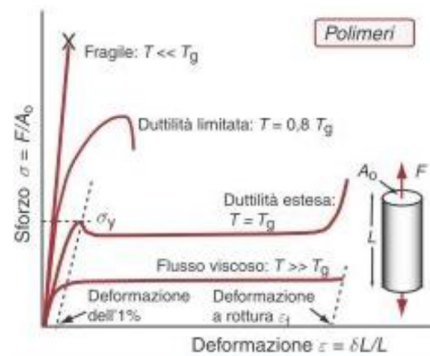
Nel tratto utile ci saranno delle *dislocazioni* dovute a imperfezioni del reticolo, che nel momento in cui applichiamo una deformazione attraverso lo spostamento del braccio mobile, ci sarà una componente della nostra deformazione che sarà parallela a un piano di scorrimento, generando una forza di taglio che sommata alla dislocazione porta a un movimento delle dislocazioni.



La presenza del semipiano aggiuntivo fa sì che una minima forza possa permettere a questa dislocazione di muoversi, ma se la dislocazione si muove, una parte del reticolo scorre. Questi scorrimenti di porzioni di reticolo portano a un allungamento.

Mentre la dislocazione si muove, la parte superiore del reticolo scorre mentre quella inferiore resta ferma.

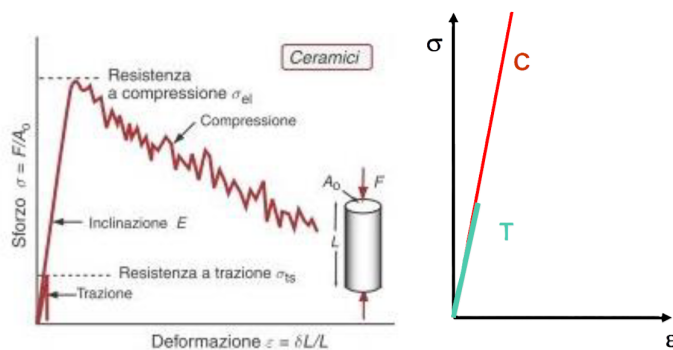
Per permettere ciò basta una minima forza di taglio che è una componente della forza che



Nonostante sia metalli che materiali termoplastici siano duttili, le loro curve σ - ε sono diverse!

6.1.3 Prove di Trazione per materiali Ceramici

Abbiamo visto che i materiali ceramici resistono molto bene a compressione e molto male a trazione:



In trazione, una volta giunto a rottura, la curva torna a zero: dopo la rottura il materiale non oppone più resistenza. Soggetto a compressione, il materiale arriva a resistenze molto elevate e, una volta giunto al punto di rottura, presenta una diminuzione graduale con oscillazioni dovute al fatto che, comprimendo il materiale e portandolo a rottura, questo si sbriciola ma pone un minimo di resistenza. In realtà è solo un artefatto, non reale, perché ci riferisce i valori di un campione già rotto e quindi non può far parte della curva σ - ε .

Infatti la parte presentata è una retta che arriva a rottura senza considerare cosa accade dopo che il campione cede.

Notiamo che per lo stesso materiale, le due resistenze registrate a C e a T sono diverse, con T che presenta valori contenuti. Ciò non è dovuto né al reticolo né ai legami. Ce ne rendiamo conto perché la pendenza della curva che rappresenta il modulo elastico, ovvero la resistenza alla deformazione elastica, dovuta alla presenza dei legami, è identica.

Il diverso valore di resistenza massimo che in ceramico può sopportare a trazione e compressione non dipende quindi dal reticolo o dai legami!

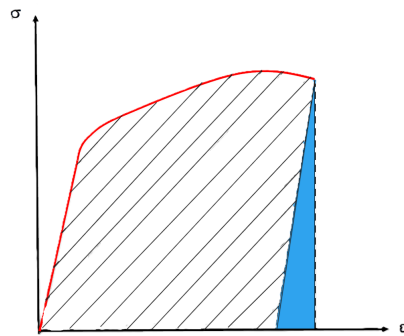
Quindi ε_R è l'allungamento dovuto solo alla deformazione elastica, ovvero la misura della capacità del materiale di deformarsi in maniera reversibile: quantifica la duttilità del materiale.

$$\text{ENERGIA DI ROTTURA} = \text{lavoro} \times \text{unità di volume}$$

Affinché il materiale giunga a rottura devo fornirgli tutta l'energia necessaria. L'energia elastica mi viene restituita alla fine del processo, ma nel conto dell'energia totale che mi serve per arrivare a rottura devo considerare anche questa.

Il grafico sottende la seguente area:

$$dW = \frac{F dL}{V} = \frac{F dL}{A_0 L_0} = \frac{F}{A_0} \frac{dL}{L_0} = \sigma d\varepsilon$$



Quindi:

- *Modulo elastico* E ci dice la **rigidezza** del materiale;
- σ_{el} , σ_y , $\sigma_{0.2}$, σ_R ci dicono la **resistenza** del materiale;
- *Deformazione a rottura* ε_R o *strizione a rottura* S_R ci dicono la **duttilità** del materiale;
- *Area Sottesa* ci dice la **tenacità** del materiale, una misura dell'energia necessaria per portarlo a rottura.

Se un materiale giunge a rottura con sollecitazioni basse ed alte deformazioni o con sollecitazioni alte e deformazioni basse si tratta di un materiale tenace. Nel secondo caso lo è perché è resistente, nel primo perché è molto duttile. Le due aree potrebbero essere perfettamente equivalenti.

Facendo una valutazione microscopica:

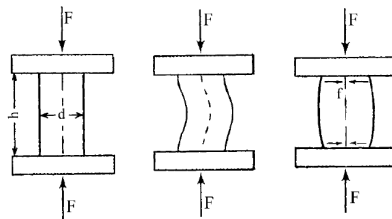
6.2 Prova a Compressione

Viene utilizzato lo stesso macchinario della prova a trazione, solamente con la forza diretta verso il campione, quindi il braccio mobile si avvicina per schiacciarlo.

Cambiano i campioni, non più a osso di cane ma, a seconda del materiale, possono essere cilindrici o cubici (con volume regolare), su cui valutare la deformazione che il materiale subisce al variare della sollecitazione.

La norma definisce tutte le dimensioni del provino, con h minimo 5 volte rispetto al diametro (se è tozzo non avrò una risposta significativa).

Le due basi devono essere perfettamente parallele tra loro, altrimenti modifichiamo i punti di contatto e creiamo una distribuzione non omogenea delle forze:



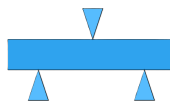
Quindi le basi devono aderire perfettamente ai due piatti (tutta l'area deve farsi carico della forza), poiché più la sollecitazione è distribuita omogeneamente, più la prova è perfetta.

6.3 Prove a Flessione

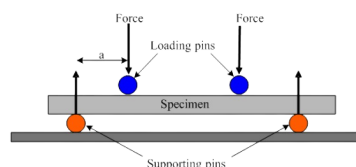
Abbiamo un comportamento misto tra trazione e compressione, con una loro distribuzione che varai in base allo spessore del provino: non possiamo semplificare riducendoci a casi uniassiali.

La norma ci da indicazioni e condizioni nelle quali effettuare la prova. Le prove possono essere di due tipi:

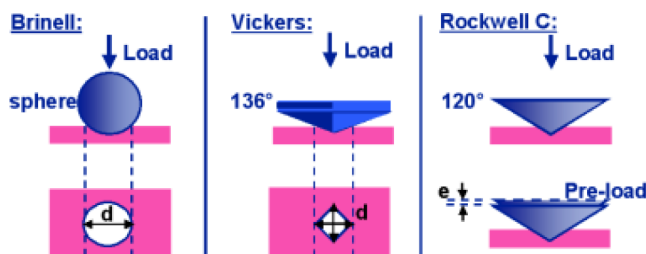
- *Flessione a 3 punti*: 2 punti di appoggio e uno in cui si applica la sollecitazione:



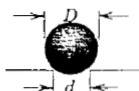

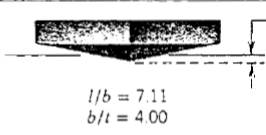

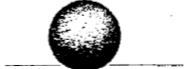
- *Flessione a 4 punti*: 2 punti di appoggio e 2 in cui si applica la sollecitazione:



a quel punto si applica un carico, sempre definito dalla norma. Il carico spinge la punta dentro la superficie e crea un'impronta. A seconda della forma della punta, abbiamo poi l'impronta corrispondente che ci porterà a dare un valore numerico alla durezza del campione: per ogni tipo di durezza abbiamo una formula diversa.



Il carico applicato viene scritto come P nelle formule.
L'indentazione ha diverse geometrie:

Nome della prova Tipo di indentatore	Geometria dell'indentatore	Formula di calcolo
Brinell Sfera di acciaio o WC (10 mm)	 Carico = P	$HB = \frac{2P}{\pi D[D-(D^2-d^2)^{1/2}]}$
Vickers (microdurezza) Piramide di diamante		$HV = 1,854P/d^2$
Knoop (microdurezza) Piramide di diamante		$HK = 14,2P/l^2$
Rockwell Cono di diamante		60 kg 100 kg 150 kg
Sfera di acciaio		

La zona indentata (deformazione plastica localizzata) è circondata da materiale che non è stato deformato. La durezza è la resistenza *superficiale*, non appartiene quindi a tutto il campione. Questa caratteristica ci permette di valutare il limite di snervamento senza il bisogno di fare la prova di sforzo-deformazione e registrare la curva, ma semplicemente utilizzando la seguente formula posso valutare la resistenza del materiale:

$$H \simeq 3\sigma_y$$

7 Il ruolo dei difetti nella duttilità dei Metalli

Nel reticolo i difetti si presentano in contemporanea, interagendo tra loro.

Applicando una sollecitazione su un materiale metallico, questa può porsi parallelamente al piano di dislocazione: ciò innesca il moto dislocativo, che fa scorrere porzioni di reticolo le une sopra le altre, il che si riflette nella *duttilità*.

Essendoci altri difetti, questi vanno ad ostacolare il moto dislocativo, quindi:

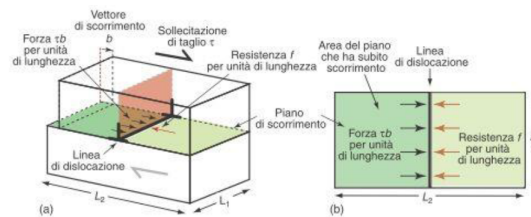
$$+ \text{difetti} = \text{materiale} - \text{duttile} + \text{resistente}$$

Ovvero meno capacità di trasformarsi in maniera reversibile ma più resistente.

Cerchiamo di capire perché.

Sul piano di scorrimento si presenta una certa resistenza che si oppone a questo moto: la rapportiamo a una lunghezza unitaria.

La resistenza è intrinseca alle due porzioni di reticolo, che cercano di stare unite e, quando la sollecitazione esterna (la τ) va ad attivare il meccanismo di moto dislocativo, deve andare ad eguagliare e superare questa resistenza interna del reticolo stesso (per poter applicare una deformazione plastica).



La dislocazione si muove lungo L_2 in linea lungo il piano di scorrimento. Come conseguenza produce lo scorrimento della parte superiore del reticolo di una distanza b relativamente a quella inferiore (prima i due blocchi avevano gli spigoli perfettamente corrispondenti). Il tutto è ovviamente dovuto a una forza di taglio τ che agisce parallelo a una determinata area, che in questo caso è $L_1 \times L_2$. Ma essendo $\tau = \frac{F_S}{A} \Rightarrow F_S = \tau A = \tau L_1 L_2$ Questa forza compie un lavoro per far spostare la dislocazione del vettore di spostamento \vec{b} :

$$W = \text{Forza} \cdot \text{spostamento} = \tau L_1 L_2 |\vec{b}|$$

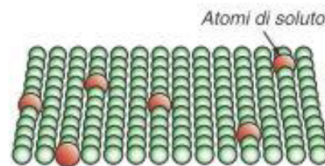
Questo lavoro viene contrastato dalla forza che abbiamo visto essere sul reticolo stesso (f), ovvero il lavoro W viene compiuto contro la resistenza $f \cdot$ lunghezza unitaria, tale che $W = f \cdot L_1$, considerando L_1 la lunghezza di applicazione della forza, affinché corrisponda uno spostamento della dislocazione L_2 : avrò un lavoro $f L_1 L_2$.

All'interno c'è un bilanciamento fra questi due valori, da una parte la dislocazione che cerca di correre per effetto dello sforzo di taglio τ e dall'altra parte la resistenza intrinseca del reticolo, che tenta di opporsi lungo quella linea. Se i due lavori sono uguali, la dislocazione è ferma:

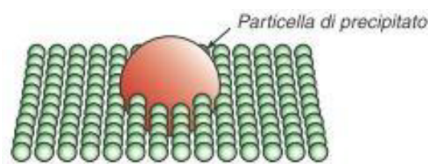
$$W = \tau L_1 L_2 b = f L_1 L_2$$

precipitati o particelle nelle inclusioni, dall'inserimento di nuove dislocazioni nei difetti o dall'uso di bordi di grano. Questi metodi permettono di interagire con la dislocazione e limitarne il movimento quando non si è soddisfatti delle proprietà di un materiale metallico. Quando la resistenza del reticolo è elevata, come nei ceramici, è superfluo ogni rafforzamento e la problematica è piuttosto quella di evitare la rottura. Quando la resistenza del reticolo è bassa, come nei metalli, il materiale può essere rafforzato con quelle quattro tecniche, introducendo ostacoli allo scorrimento.

Tutti questi difetti vanno a modificare lo stato del reticolo, esercitando una forza di bloccaggio, detto *Effetto Pinning P*. Aggiungendo in un reticolo regolare un atomo di soluto o una particella di precipitato, comporta nell'intorno uno stato di compressione. Diminuiscono quindi i legami e non siamo più nelle condizioni E_0 e a_0 della curva di Condon-Morse. Questa variazione di energia interessa la 1^a – 2^a cintura, non oltre, nel caso di atomi di soluto:



Al contrario accade quando inseriamo una particella di precipitato: il suo effetto si sente per un gran numero di piani atomici:



Ogni effetto di dislocazione che inseriamo avrà la propria capacità di ostacolare la dislocazione (esercitando una forza di bloccaggio o di Pinning).

"La dislocazione deve porre una corsa ad ostacoli fra i difetti che inseriamo, più ce ne sono e più la dislocazione deve rallentare la corsa"

Riassumendo:

Gli ostacoli al moto dislocativo fanno aumentare la resistenza f e pertanto la resistenza meccanica. Per calcolare il contributo di f dobbiamo conoscere la loro distanza e la loro resistenza, per capire, nel complesso, quanto questi riusciranno a rallentare la dislocazione o fermarla.

$$N_L = \frac{1}{L}$$

Dove N è il numero di ostacoli che toccano una linea di dislocazione di lunghezza unitaria e L è la distanza che separa gli ostacoli sul piano di scorrimento.

Come abbiamo già detto, ogni ostacolo esercita una *forza di bloccaggio* o *effetto di Pinning*

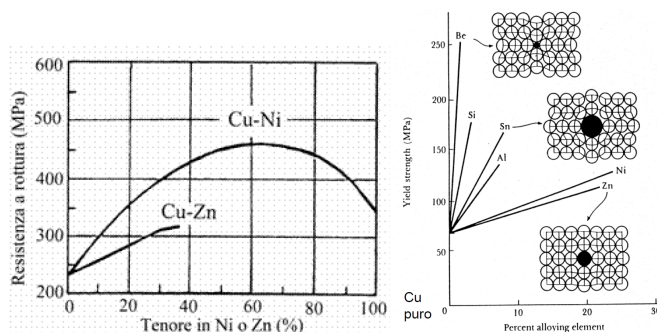
- **Duttilità:** quando creiamo una lega questa diminuisce perché la duttilità è una conseguenza di quanto facilmente le dislocazioni si muovono (quindi quanto facilmente la porzione superiore del reticolo riesce a muoversi);
- **Resistenza a rottura:** nella curva sforzo-deformazione, aumentiamo la forza esterna, il reticolo immagazzina l'energia che gli stiamo trasferendo attraverso questa e la usa per modificare le distanze di legame, finché questa energia diventa così elevata da innescare il moto dislocativo (e passiamo da regione elastica a regione plastica). Se l'inserimento dei difetti contribuisce vuol dire che aumenta la capacità del materiale di immagazzinare energia prima di innescare il moto dislocativo (c'è la $\Delta\tau$ in più). La curva σ - ε del materiale subisce un innalzamento che si registra in termini di innalzamento a rottura e in termini di limite di snervamento: entrambe vanno ad assumere valori maggiori.

La rigidezza non subisce variazioni perché dipende dalla caratteristica dell'energia di legame e non dal moto dislocativo.

Il **vantaggio** è che rendiamo più forte il materiale, quindi in grado di sopportare maggiormente le sollecitazioni.

Lo **svantaggio** è che per resistere di più non ha la possibilità di mostrarci tutta la deformazione plastica e quindi diventa fragile.

Leggiamo i seguenti diagrammi:



Si osserva che il 100% di Cu ha resistenza a rottura pari a 240 MPa. Creando soluzioni solide (ovvero leghe) con Nichel o Zinco, vediamo la variazione della resistenza a rottura (più ostacoli portano a maggiore resistenza). Ma pur essendo entrambi atomi sostituzionali, vediamo diversi effetti finali, di cui α tiene conto.

Infatti a seconda del *Mismatch* tra solvente e soluto, ovvero quanto l'atomo estraneo riesce ad essere simile e quindi a modificare poco il reticolo o ad essere differente e quindi influire di più sulla resistenza del reticolo, il contributo di τ_{SS} viene modificato.

Valutiamo la resistenza a rottura.

Quindi Cu-Ni che ha miscibilità che arriva quasi al 100%, la resistenza a rottura raggiunge un massimo nel momento in cui il 60% di atomi di Ni sostituisce gli atomi di Cu, per poi diminuire, andando a prevalere Ni (resistenza \simeq 350 MPa).

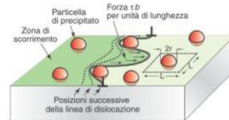
Nel caso di Cu-Zn abbiamo una condizione di miscibilità parziale (oltre un certo numero di atomi di Zn, il reticolo di Cu non riesce più ad ospitarli). Superata la soglia non abbiamo

- Limite di snervamento: valore della tensione in corrispondenza della quale il materiale inizia a deformarsi plasticamente, passando da un comportamento elastico a uno plastico.

7.2 Rafforzamento per dispersione e per precipitazione

Anziché inserire atomi estranei, in questo caso vengono inserite delle particelle di natura diversa, diventando un materiale composito.

Porto il metallo a fusione, condizione nella quale è più facile disperdere piccole particelle solide e, solidificando, intrappolo particelle (operazione di getto in stampo).



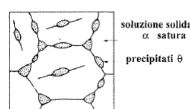
Posso avere due processi:

- Processo *dall'esterno*: se le particelle e il metallo reagiscono tra loro, qualche atomo di particella può andare nel metallo e formare la lega che fungerà da matrice per il composito;
- Processo *dall'interno*: creo un difetto tridimensionale direttamente nel reticolo.

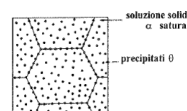
Posso quindi generare le particelle in sito attraverso un processo di precipitazione, valutando il diagramma di stato. Scegliendo la composizione che ricade, nel momento in cui abbasso T, passando per la curva di solvus, si formano precipitati. Quindi, partendo dalla lega, faccio opportuni trattamenti termici e creo questi difetti in più che contribuiranno alla resistenza nel reticolo.

Devo avere due elementi con completa miscibilità allo stato liquido e parziale allo stato solido. Le condizioni di equilibrio che ci saranno in caso di raffreddamento *lento* ci portano alla formazione di precipitati a bordo di grano. Con un raffreddamento *veloce* (tempra), i precipitati non hanno tempo di organizzarsi e si crea una soluzione solida soprassatura, dove gli atomi di B in più sono costretti a rimanere nel reticolo, creando una soluzione non definitiva. Durante un altro trattamento termico, a T leggermente maggiore (invecchiamento) abbiamo la possibilità di indurre la precipitazione e quindi dare la possibilità, con tempi maggiori, agli atomi di B non voluti nel reticolo di A di formare il loro reticolo.

Raffreddamento lento
Separazione seconda fase a bordi di grano;
Pochi precipitati di grandi dimensioni.



Raffreddamento rapido
Soluzione soprassatura;
L'invecchiamento porta a
formazione di precipitati fini
della seconda fase, dapprima coerenti
con la matrice.



linearmente come un blocco unico: la dislocazione viene spinta in mezzo ad esse e via via si flette creando un raggio sempre più stretto.

Dal punto di vista energetico curvarsi costa moltissima energia, energia della sollecitazione in più che il materiale può sopportare prima che la dislocazione parta. Può capitare che per minimizzare l'energia, un tratto di dislocazione resti completamente chiusa su se stessa attorno al precipitato: si genera una zona di grandissima instabilità che può bilanciare l'instabilità che si crea al vertice del semipiano aggiuntivo. Abbiamo quindi condizioni *stabili*. La forza totale che consideriamo è $\tau \cdot \vec{b} \cdot L$, che agisce su un segmento L ed è controbilanciata dalla forza $2T$, dovuta alla tensione lineare della dislocazione che agisce su entrambe le parti del rigonfiamento.

Quindi la forza $2T/bL$ ci dà, in questo caso, un contributo aggiuntivo alla resistenza del reticolo, che quindi ci impone uno sforzo di taglio maggiore rispetto al reticolo senza precipitati.

Quindi la variazione, ovvero la τ che dobbiamo aggiungere, è data da:

$$\tau_{ppt} = \frac{2T}{bL} \simeq \frac{E\vec{b}}{L}$$

dove E è il modulo elastico, \vec{b} è il vettore di Burgers (di spostamento) e L la lunghezza della dislocazione. "ppt" indica "per precipitazione".

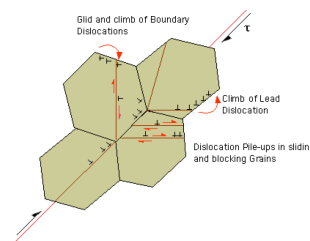
Quando superiamo questo valore di τ la dislocazione fuoriesce. Ogni ostacolo va ad opporre una forza $f_{ppt} = 2T/L$.

Il rafforzamento per precipitazione è un metodo efficace per aumentare la resistenza: ad esempio le leghe di alluminio rafforzate per precipitazione possono essere fino a 15 volte più resistenti del metallo puro (l'alluminio), mantenendo la leggerezza.

7.3 Rafforzamento da Bordi di Grano

Abbiamo visto che in un materiale policristallino, il reticolo a cui facciamo riferimento è costante e uguale all'interno di un volume più piccolo, che è proprio il *grano cristallino*. Nel momento in cui passiamo da un grano all'altro, ci sono zone intermedie che sono altamente instabili perché dobbiamo farvi coincidere l'ordine e la ripetizione di diversi reticoli.

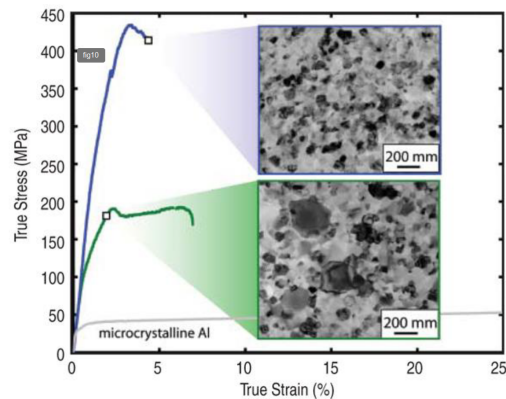
Se ho un piano di scorrimento e le dislocazioni che possono scorrere lungo quella direzione, posso avere piani di scorrimento preferenziali perché lungo quel piano gli atomi si trovano nelle condizioni di favorire lo scorrimento dislocativo.



Quando arrivo a un altro ordine di un altro grano, in realtà la diversa orientazione del reticolo può far sì che nel grano accanto il piano preferenziale di scorrimento non sia più

Questa relazione ci dice che il limite di snervamento di un materiale + correlato alla resistenza del monocristallino, in base sempre alla costante di Petch e alla dimensione dei grani. Più i grani diminuiscono di diametro, più aumenta la superficie dell'ipotetica sfera (quindi più aumenta la lunghezza dei bordi di grano) e più contrasto il movimento dislocativo.

Ad esempio:



Parto con un alluminio con grani micrometrici (curva in basso): ho una curva σ - ϵ con un limite di snervamento di circa 30 MPa e una resistenza a rottura che non supera i 50 MPa, ma in compenso ho un allungamento e una duttilità enorme.

Se prendo una microstruttura con grani più piccoli (curva centrale) la curva σ - ϵ va ad avere una resistenza di gran lunga maggiore (in termini di limiti di snervamento e resistenza a rottura), ma la duttilità è molto ridotta.

Affinando ancora la microstruttura (curva in alto) abbiamo un aumento fino a 450 MPa ma il materiale diventa fragile.

Visto che l'effetto Hall-Petch è legato al passaggio da un grano all'altro in cui perdiamo la possibilità di far muovere le dislocazioni lungo i piani preferenziali, abbia un diverso effetto di questo meccanismo a seconda della cella elementare di base. Una cella esagonale compatta mostra un effetto Hall-Petch maggiore alla C.C.C., rispetto al caso di C.F.C.. Ho dunque più piani di scorrimento preferenziali che forniscono più possibilità che nel passaggio da un grano all'altro in quella direzione me ne trovi un altro.

La dislocazione incontra, in una direzione perpendicolare \perp , gli altri semipiani aggiuntivi sul suo piano di scorrimento, i quali si intersecano con una distanza media $L = \rho_d^{-1/2}$, dove ρ_d è il numero di dislocazione per aria unitaria.

Nell'immagine osserviamo delle linee rosse che rappresentano i vertici del semipiano aggiuntivo che perturba i reticolo.

Nel momento in cui la linea di dislocazione principale vuole percorrere il suo piano di scorrimento preferenziale, quando poi incrocia un altro semipiano aggiuntivo, su questo ha lo stesso effetto che sul reticolo complessivo (la porzione inferiore rimaneva fissa, mentre quella superiore scorreva).

La parte inferiore del semipiano aggiuntivo resta ferma mentre la parte superiore fa il passo atomico d per effetto del movimento dislocativo (come se il semipiano fosse spezzato in due porzioni). Il materiale al di sopra del piano di scorrimento scorre rispetto a quello sottostante, creando un piccolo scalino in ciascuna dislocazione della foresta.

La cosa importante è sempre il numero di ostacoli che la dislocazione incrocia. Lo calcoliamo attraverso il parametro L (numero di dislocazioni che interseca la dislocazione principale).

Man mano che avanza la dislocazione principale, quando si incrocia con le altre, per creare il gradino dovrà andare a fornire l'energia in più. Infatti questa è la zona più instabile perché attorno agli atomi A abbiamo visto esservi una zona poco stabile.

Quindi quando la dislocazione incontra l'ostacolo, per continuare a muoversi deve dormire molta più energia (ed è ciò che poi porta al raffreddamento). Ognuna delle dislocazioni porta una *forza di bloccaggio* $p = \frac{Eb^2}{2}$.

La sollecitazione di τ aggiuntiva di cui ha bisogno la dislocazione per continuare a muoversi è:

$$\Delta\tau = \frac{p}{bL}$$

Dove p è la forza di bloccaggio, b è lo spostamento che induciamo, L il numero di difetti. Possiamo scrivere quindi:

$$\tau_{wh} = \frac{Eb\sqrt{\rho_d}}{2}$$

Maggiore è la densità delle dislocazioni, minore la distanza che le separa, maggiore è il contributo τ_{wh} .

L'effetto macroscopico si riflette sulla resistenza e la duttilità.

Per comprendere facilmente quanti ostacoli la dislocazione incontra, introduciamo la *percentuale di lavorazione a freddo* %C.W., ovvero valutiamo la diminuzione di sezione nella laminazione facendo riferimento alla forma iniziale:

$$\%C.W. = \left[\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right] \cdot 100$$

Si tratta di una misura macroscopica che ci dà un'idea di quanto stiamo creando dislocazioni all'interno del materiale.

Al ridurre della sezione, aumenta il limite di snervamento e la resistenza, mentre la duttilità tende a diminuire.

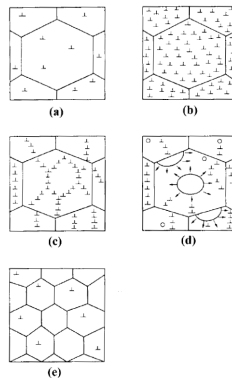
Per misurare quanto il limite elastico si modifichi al variare della percentuale di lavorazione a freddo (perché per continuare a lavorare dobbiamo superare questo limite di snervamento) usiamo un coefficiente che dipende dal materiale, il *coefficiente di incrudimento* n , tale che:

$$\sigma_y = A\varepsilon^n$$

Una volta fatta la lavorazione, possiamo aver raggiunto il livello:

- *Desiderato*: fine della lavorazione, abbiamo un aumento del limite elastico e/o di snervamento;
- *Indesiderato*: durante la lavorazione, la variazione di proprietà del materiale non ci permette di ridurre ulteriormente la sezione. Allora o parto da una sezione diversa, avendo la sicurezza che quel 50% di lavorazione permessa dal materiale ci porti alla sezione finale, oppure faccio un trattamento termico per modificare tutto lo stato tensionale che si è creato all'interno del materiale (ovvero l'incrudimento ha fatto crescere così velocemente il limite elastico che si è costretti a introdurre alla lavorazione). Si parla del trattamento di *Ricottura*.

Il trattamento di ricottura fa sì che le dislocazioni si sistemino all'interno del reticolo, si ordinino e vadano a concentrarsi in alcune zone, senza modificarne le dislocazioni in numero.



Il materiale torna quindi ad essere lavorabile e si torna a diminuire la sezione. La ricottura si fa alla temperatura di ricristallizzazione (ovvero solidificazione) altrimenti il reticolo usa tutta l'energia (fornita col calore per aumentare la temperatura) durante il trattamento termico per mettere in ordine in maniera completa, facendo ricristallizzare il materiale e facendo tornare i piani ad essere completi, ricreando completamente i grani cristallini: ricongiungendo tutti i piani, il numero di dislocazioni ritorna ad essere estremamente basso. Nel trattamento di ricristallizzazione accade quello che succede dal punto *d* dell'immagine precedente in poi.

Come cambiano le caratteristiche?

Conclusa la lavorazione, dopo il trattamento di ricottura, recupero gran parte della duttilità del materiale, quindi resistenza a rottura e limite elastico diminuiscono perché la dislocazione può di nuovo muoversi liberamente.

- posso incrudire il materiale, arrivando a valori di 200-300 MPa;
- posso combinare i due effetti, inserendo l'ostacolo dell'atomo estraneo e l'ostacolo della foresta di dislocazioni, usando leghe incrudite e raggiungendo limiti fino a 500 MPa;
- posso scegliere una lega con miscibilità parziale, creando precipitati per arrivare a un limite di snervamento di 1000 MPa.

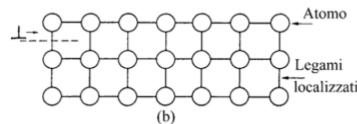
Quindi nella scelta da fare per scegliere il materiale e la lavorazione migliore, dobbiamo tener conto che l'andamento della resistenza è quasi sempre associato a una perdita di duttilità, per cui si riduce la deformazione ε_f . Il materiale è più resistente ma non può più essere deformato in modo esteso senza indurre rottura.

Si presenta una superficie di rottura molto netta (come il vaso che cade quindi possiamo ricomporre i cocci).

Perché?

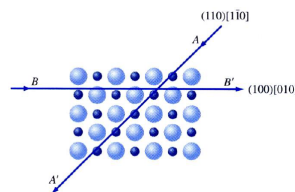
La deformazione plastica data dal moto delle dislocazioni è inibita.

- Legame *Covalente*:



Permettere alla dislocazione di muoversi e scorrere lungo il piano di scorrimento (e dunque la parte superiore del reticolo che si sposta di una posizione atomica) vorrebbe dire andare a costringere gli atomi nelle posizioni idonee per far formare i legami (ad es. facendo scorrere tutti gli atomi esattamente di una posizione atomica). L'unico modo per far traslare il reticolo è rompere tutti i legami contemporaneamente, sollevare la parte di reticolo, farla scorrere e riposizionarlo per far crescere i legami. Abbiamo un'enorme energia rispetto alla piccola spinta che diamo al legame metallico.

- Legame *Ionico*:



La possibilità di scorrere lungo B, come piano preferenziale di scorrimento della dislocazione, porterebbe gli atomi dello stesso segno ad essere troppo vicini e questo impedisce alla dislocazione di scorrere lungo questo piano. Si potrebbe pensare di sfruttare piani tipo A, contenente atomi della stessa carica, ma il passo che l'atomo dovrebbe fare, dunque che la dislocazione dovrebbe indurre, è troppo ampio.

Quindi nei ceramici (che siano covalenti o ionici), le dislocazioni ci sono ma restano ferme. Ricordiamo, inoltre, che i materiali ceramici lavorano malissimo a trazione mentre sono super resistenti quando sollecitati in compressione. Questo NON è dovuto ai legami, perché essendoci una deformazione di tipo elastico ragiono solo sull'allontanare e avvicinare gli atomi e la sollecitazione che porta a rottura indica il momento in cui il legame non ha più la possibilità di esistere.

In ogni caso, la trazione limita le sue capacità anche nel caso della flessione (gli Antichi Romani sfruttavano le capacità dei ceramici con gli archi).

zioni complessive cambieranno il proprio profilo, quindi verrà modificato il segnale elettrico e segnalando con un allarme.

- Funzioni *chimiche - biologiche*: sfrutta sempre la capacità estrema di inerzia chimica di questi materiali, i quali reagiscono pochissimo (quindi sopportano benissimo) sia le condizioni del corpo umano (usato per sostituti ossei o protesi biomediche e dentarie) e, associato alle capacità di resistere ad alte temperature, diventano gli unici materiali possibili per i substrati dei catalizzatori nelle marmitte catalitiche.

Tutte queste funzioni e proprietà ci offrono una grande gamma di applicazioni dei materiali ceramici.

IMPORTANTE: Scelto correttamente un materiale, perché risponde ai requisiti di progetto, dobbiamo preoccuparci di quali tecnologie dobbiamo usare nei processi primari (per dare una forma) ed eventualmente per migliorarne le prestazioni. I materiali ceramici hanno due grandi difetti, che condizionano parte delle loro applicazioni e soprattutto le tecnologie che possiamo sfruttare per la loro produzione:

- Temperature di fusione alte;
- Fragilità ed assenza di deformazione.

Queste due caratteristiche impediscono, dal punto di vista della produzione di un componente in materiale ceramico, di utilizzare i processi basati sulla fusione (dovrei raggiungere T troppo elevate per portarlo a fusione) e non posso sfruttare tutti i processi che si basano sulla deformazione plastica, come la laminazione vista in precedenza.

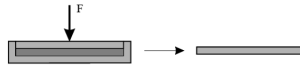
L'unica opzione è la *produzione tramite polveri*.

Queste polveri commerciali vengono prodotte attraverso metodologie specifiche che andranno a influenzare la composizione chimica e, in base alla tecnologia di produzione che usiamo, possiamo avere polveri più o meno pure: esse contengono gli elementi che vanno a formare il ceramico nella composizione che mi serve.

Possiamo riscontrare impurezze (perché estraiamo i minerali dalla terra), che possono rimanere o essere eliminate ottenendo polveri più pure a seconda del processo produttivo che si sceglie.

I parametri importanti nelle polveri sono *composizione* (che deve essere omogenea), *distribuzione granulometrica* (che può influenzare la scelta della tecnologia per la realizzazione del componente) e la *superficie specifica* (la misura dell'area superficiale delle particelle, ovviamente collegata alla dimensione di queste: più è grande la particella meno area superficiale avrà e viceversa perché considero la somma delle aree superficiali delle varie sfere). Con *distribuzione granulometrica* si intende una quantità che ci dice quante diverse dimensioni di granelli di polvere (assunti di forma sferica) sono presenti all'interno della nostra polvere ceramica, dicendoci quindi anche quante sfere hanno il diametro che andiamo a prendere in considerazione. Se le sfere hanno diametri molto simili, la distribuzione granulometrica sarà *molto stretta*, con particelle di dimensioni che ricadono in un range molto piccolo. Se abbiamo una varietà di diametri di sfere, la distribuzione granulometrica sarà *molto ampia* e avranno comportamenti differenti.

8.1.1 Pressatura



È applicata a paste poco plastiche, realizzate con polveri umide (5-7% di acqua). Lo stampo viene riempito e si applica pressione per compressione meccanica (anche superiori a 50 MPa) ottenendo la forma voluta.

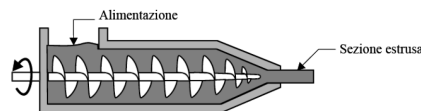
A volte nel riempimento dello stampo, assieme alle polveri, visto che l'operazione viene fatta in aria, si creano delle *bolle*, deleterie perché rappresentano pori, quindi difetti non voluti che possono peggiorare il comportamento meccanico dei materiali.

Per evitare ciò, si fa il riempimento in due tempi. In questo momento l'aspetto più importante è la granulometria: se la distribuzione granulometrica prevede sfere di dimensioni diverse abbiamo la possibilità di riempire più spazi vuoti rispetto al caso di sfere uguali. Il volume viene quindi riempito in maniera più efficace e il materiale sarà molto meno poroso.

Ovviamente la composizione di partenza andrà a determinare poi il materiale ceramico che utilizzeremo. Diventano molto importanti anche il grado di umidificazione delle polveri (più le umidifichiamo, più tenderanno a stare umide e sarà efficace la compattazione) e la pressione di lavoro (più è alta, più le particelle dovranno avvicinarsi tra loro per instaurare legami deboli che conferiscano però una certa resistenza).

Queste quattro sono le caratteristiche da cui dipendono le proprietà del prodotto. Si tratta di una tecnologia che normalmente viene utilizzata per realizzare delle piastrelle.

8.1.2 Estrusione



Questo processo si applica a paste sufficientemente plastiche (15-20% di acqua - densità del dentifricio). La pasta viene fatta passare attraverso l'estrusore, dove una vite senza fine la costringe ad avanzare fino ad arrivare all'uscita dell'estrusore che ha sezione ridotta. La pasta la attraversa e viene depositata fino a creare la geometria del pezzo finale (matrice con profilo prestabilito). In un secondo momento i pezzi vengono tagliati alla lunghezza prefissata.

Questa tecnologia è usata per i laterizi.

8.1.3 Colaggio

Chiamato anche *slip casting*.

Abbiamo percentuali di acqua molto più alte, fino al 40%, perché abbiamo bisogno di una miscela acqua-polvere che si comporti, dal punto di vista della viscosità, come l'acqua:

8.2 Sinterizzazione

Il processo di sinterizzazione ci permette di arrivare ad avere, all'interno del componente, un solo materiale solido e non più un compatto di particelle delle polveri (anche detto *sistema disperso*): arriviamo ad avere un sistema massivo, più stabile e ci permette di raggiungere le resistenze eccezionali dei materiali ceramici grazie all'azione del calore.

Durante questo processo, il materiale ceramico cerca di modificare l'energia del suo sistema, andando a stabilizzare il più possibile la condizione energetica.

Nel momento in cui abbiamo un crudo ceramico, possiamo pensare di avere delle particelle di polvere (che all'interno hanno già gli atomi che rappresentano il materiale ceramico) che hanno al loro interno i reticoli di materiale cristallino; l'unico problema è che sono completamente separati tra loro.

Nella fase di formatura li abbiamo messi a contatto il più possibile, in modo da far instaurare delle forze superficiali, quindi secondarie che non garantiscono grande resistenza.

Andando nella condizione di massima stabilità, il sistema va a modificare l'interfaccia fra il materiale solido e ciò che ha intorno, ovvero la fase gassosa. Il sistema cerca di minimizzarlo al massimo, ma per farlo può:

- diminuire l'interfaccia, aumentando il volume di particelle, costringendo le particelle a unirsi fra loro per creare una particella più grande: alla fine del trattamento termico l'interfaccia solido-gas è ridotta, il sistema si è stabilizzato, ma abbiamo ancora particelle non connesse tra loro → si ha una crescita dei grani dove non avviene sinterizzazione;
- ridurre l'interfaccia creando connessioni fra una particella e l'altra, quindi aumentando l'interfaccia solido-solido e diminuendo quella solido-gas. In questo caso, attraverso la sinterizzazione che avviene durante il trattamento termico, abbiamo un cambiamento che, da particelle in contatto, porta ponti e connessioni tra le varie particelle: il materiale diventa un unico solido senza le separazioni che c'erano prima fra le particelle, infatti le interfacce solido-solido sono meno energetiche delle interfacce solido-gas → la saldatura (sinterizzazione) dei grani determina un aumento della coesione del materiale.

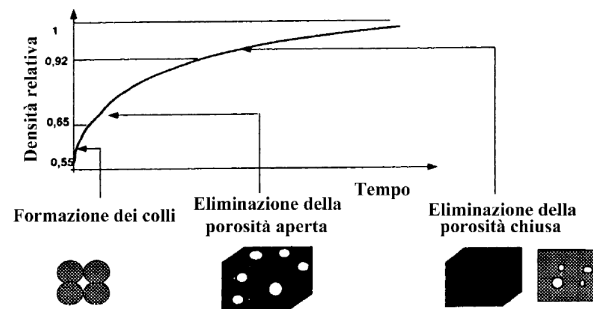


Proseguendo con il trattamento termico, attraverso il meccanismo della *diffusione allo stato solido*, ovvero il movimento di atomi in una condizione solida (poiché non fondiamo il materiale), ci permette di creare le connessioni e chiudere i vuoti che rimangono tra le particelle.

Fra le particelle si creano difatti delle connessioni. Nella versione *crudo* vediamo un confine fra le particelle (quindi non ho continuità) dovuto a sole interazioni deboli. Fornendo energia tramite trattamento termico, la prima cosa che il sistema tende a fare è andare a modificare le zone di connessione (da zone di contatto, per semplice movimento atomico, abbiamo ponti e punti di unione). Si crea un continuo con un ponte detto *collo di sinterizzazione*.

solo dal solido, sapremmo quale densità dovremmo avere.

Vediamo ad esempio la sinterizzazione dell'allumina (Ossido di Alluminio Al_2O_3). Se riuscissi a riempire tutti i vuoti del crudo, arriverei a una densità teorica di $3.96\text{g}/\text{cm}^3$, valore che definisco come 100%. Basandomi sulle variazioni di volume, posso calcolare la densità riferita a questo 100%.



Parto dalla condizione di materiale crudo (particelle solo a contatto) con densità circa 40-50% (il 50 spesso lo ottengo con colaggio perché le particelle hanno più tempo e occupano meglio lo spazio disponibile). Quando si formano i colli di sinterizzazione, non influiamo sullo spazio occupato dalle particelle, quindi la densità relativa non cambia. Superato questo, quando inizia la fase di compenetrazione e la diffusione fa spostare la materia, vedo un aumento della densità relativa, che continua ad aumentare. Quando passo da una porosità aperta (non ho le connessioni e i pori sono collegati fra loro), man mano che la materia si sposta, riempie gli spazi, arrivando al punto in cui lo spazio fra quattro particelle è diventato una sfera vuota, totalmente circondata dal materiale. Si forma quindi materia solida tutto attorno alla zona vuota: ho un poro chiuso e la densità continua a crescere. Se fornisco ancora energia, il materiale potrà solo spostare materia all'interno di questi pori chiusi per arrivare al 100% della densificazione, dunque il riempimento di tutto il volume disponibile con materia solida.

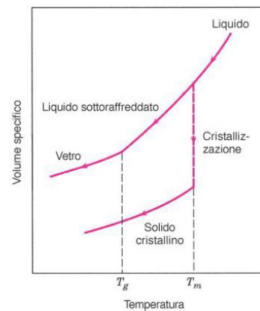
La porosità è deleteria perché è in grado di modificare il modulo elastico dei materiali metallici e le resistenze.

Possiamo creare materiali ceramici che teoricamente avrebbero resistenze estreme, ma se ho porosità non li raggiungerò mai. Le porosità possono rimanere in seguito a una sinterizzazione non corretta.

Bisogna stabilire corrette condizioni di sinterizzazione: è fondamentale! Dipenderà dalla forma che usiamo (per l'interfaccia soldo-gas), la densità del crudo (condizioni di partenza), il processo che uso per la formatura (pressatura meno compatta dell'estrusione, ancora meno compatta del colaggio): ci sono appositi studi a riguardo.

gli atomi disposti in un modo preciso e a distanze precise). Come abbiamo detto, si tratta di una condizione *non definitiva* perché possiamo far tornare gli atomi allo condizione di massima stabilità (cristallina) fornendo l'energia necessaria per riordinare il tutto (scaldando per il tempo necessario con condizioni termodinamiche e cinetiche garantite).

Quindi se allo stato liquido abbiamo una velocità di raffreddamento maggiore rispetto a quella di cristallizzazione, otteniamo lo stato vetroso.



Quindi, non essendo stabile:

- Se si riscalda un amorfo a temperatura e tempi opportuni, esso diventerà cristallino (forma di equilibrio, a minore energia libera);
- Se si raffredda un liquido ad una velocità di raffreddamento opportuna tale da lasciar-gli il tempo di disporsi in maniera ordinata, esso diventerà cristallino;
- Si può ottenere lo stato amorfo raffreddando il fuso a velocità elevate.

Passiamo dunque dallo stato liquido (atomi allo stato disordinato, occupano tanto spazio e non hanno legami tra loro) allo stato solido (se hanno le condizioni gli atomi riempiono piano su piano cercando di compattarsi e minimizzare lo spazio vuoto): varia quindi il volume specifico del materiale! La massa è la stessa perché è una trasformazione di stato (gli atomi sono gli stesso) ma abbiamo una notevole variazione di volume specifico, ovvero volume per unità di massa ($1/\rho$).

Alla temperatura di solidificazione avviene la solidificazione/cristallizzazione, ovvero il passaggio dal disordine all'ordine, se raffreddiamo lentamente il volume diminuisce notevolmente, e, una volta diventato solido, superando la temperatura di solidificazione, il volume continua a diminuire gradualmente perché gli atomi usano l'energia per vibrare. Diminuendo sempre più la temperatura, le vibrazioni diminuiscono fino a fermarsi.

Se non diamo il tempo necessario per organizzarsi e le condizioni cinetiche necessarie, gli atomi continuano a variare il volume specifico e, pur rimanendo in una condizione liquida, dove non si sono ancora formati i legami fra gli atomi, non abbiamo le caratteristiche tipica dei liquidi (ovvero bassa viscosità e fluidità): abbiamo una condizione di *liquido sottoraffreddato*, dove col un continuo aumento di viscosità, tanto da poter mantenere la sua forma (caratteristica tipica dei solidi - microscopicamente è quasi un solido, macroscopicamente è un liquido perché non abbiamo i legami); in questa situazione intermedia il volume specifico continua a diminuire, ma seguendo lo stesso andamento delle temperature più elevate,

9.1.2 Modificatori

Troviamo ossidi che non creano lo stato amorfo, non partecipano attivamente alla formazione del disordine, ma sono fondamentali dal punto di vista del ciclo produttivo perché la loro presenza fa sì che si vada a diminuire la temperatura di "fusione" del vetrificante.

Perché parliamo di temperatura di fusione? Per formare un vetro, dovendo controllare la velocità di raffreddamento, partiamo da un materiale solido e lo portiamo a fusione e dallo stato liquido facciamo il procedimento inverso per indurre la formazione dell'amorfo.

La $T_{fusione}$ della silice pura è circa 1700°C. Aggiungendo i modificatori si può abbassare a circa 700°C, dandoci la possibilità di risparmiare una grande quantità di energia.

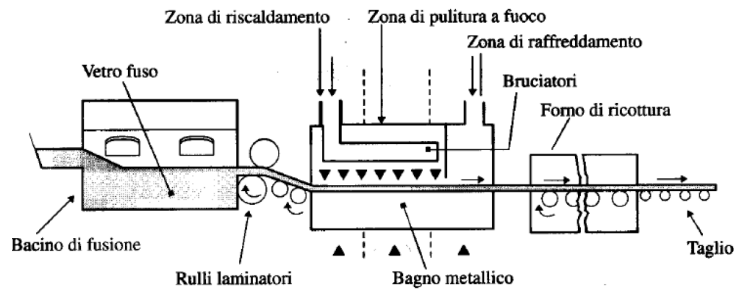
Questi sono ossidi di metalli alcalini, come sodio o potassio, o metalli alcalino-terrosi come il calcio: intervengono sulla struttura provocando un'interruzione del reticolo amorfo, limitando il numero di legami presenti → meno legami ci sono da rompere, più la temperatura di fusione sarà bassa. Ovviamente più modificatori inseriamo più la temperatura di fusione si abbassa.

Ad esempio: i vetri comuni sono chiamati sodico-calcilici perché come modificatori utilizzano l'*ossido di sodio (soda)* e l'*ossido di calcio (calce)*.

9.1.3 Ossidi Intermedi

Non intervengono nel meccanismo di vetrificazione, quindi non giocano un ruolo principale. Si vanno a inserire all'interno della struttura amorfa sostituendo gli atomi principali e inducendo variazioni di proprietà (ovvero entrano in quantità limitata a far parte del reticolo di un altro ossido formatore). Alcuni esempi sono l'*allumina* Al_2O_3 , che mitiga la durezza di un vetro rendendolo estremamente resistente, l'*ossido di berillio* BeO , la *zirconia* ZrO_2 o *ossido di piombo* PbO , che può entrare anche in grandi quantità ed è responsabile della lucentezza dei cristalli. Quindi la loro presenza non è necessaria per la formazione del vetro, ma utile per migliorarne alcune proprietà.

9.2.1 Processo Float



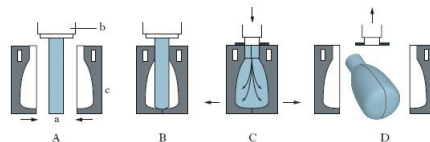
Viene usato per creare lastre. All'inizio abbiamo il forno a bacino dove inseriamo le materie prime a temperature elevate ($\approx 1500^\circ\text{C}$), si forma la massa fluida che poi si raffredda con la velocità necessaria per creare una struttura amorfa. Il tutto viene trascinato dai rulli che stabiliscono lo spessore della lastra per poi passare in un bagno metallico, dove la massa vetrosa galleggia: viene usato per garantire la planarità e il perfetto parallelismo delle facce della lastra. Il metallo fuso usato per il bagno è di solido stagno. La massa quindi si adagia sullo stagno, distendendosi e adeguandosi a una superficie estremamente piatta (la superficie inferiore è a contatto con il metallo fuso), mentre per effetto della gravità si distribuisce creando perfetta planarità e perfetto parallelismo delle superfici (senza pressioni o azioni meccaniche).

La lastra procede poi per essere raffreddata e poter consolidare la forma con il raggiungimento dello stato solido attraverso ricottura. N.B.: la massa passa da una situazione di bassa viscosità ad una di altissima viscosità, per superare poi la temperatura di transizione vetrosa e solidificarsi.

Ciò che eliminiamo in eccesso fa parte dei rottami della parte iniziale del processo, insieme a materiale riciclato. Dopo il taglio avviene la fase dei controlli in cui si verifica l'assenza di bolle d'aria o di tagli e imperfezioni.

9.2.2 La soffiatura

Per la formazione di vetri cavi, la produzione industriale si basa su quella artigianale. L'inizio è lo stesso: scelte le materie prime, queste vengono fuse a temperatura elevata, si raffredda controllando la velocità di raffreddamento. Invece della lastra continua, si creano delle bolle di massa fusa e viscosa, dalle quali si ottengono delle provette. Le provette sono allo stato solido, in cui il fluido è così viscoso da riuscire a mantenere la forma, ma al suo interno non ci sono legami dello stato solido. Dunque quando vengono inseriti nello stampo, viene applicata una pressione che li costringe ad adeguarsi alle dimensioni dello stampo, così da creare l'oggetto cavo desiderato. Segue la ricottura.



avviene lo scambio: gli atomi di potassio K^+ vanno ad inserirsi all'interno della struttura amorfa prendendo il posto degli atomi di sodio Na^+ . Ma poiché questi due non hanno lo stesso diametro (K^+ è più grande), gli atomi di Potassio, avendo raggio ionico più grande, si fanno spazio e creano negli stati superficiali compressione (esattamente come prima). Infatti i vetri, esattamente come i ceramici, lavoreranno meglio in compressione e la superficie è la zona più esposta alle sollecitazioni: quindi miglioriamo le proprietà del vetro.

Mentre la tempra termica porta a circa 30/70 N/mq di compressione superficiale, la tempra chimica porta 300/400 N/mq.

Il tutto si vede specialmente nella resistenza a flessione: da una parte aggiungiamo compressioni e miglioriamo la risposta del materiale, dall'altra aggiungiamo trazione si va a mitigare la compressione precedentemente inserita. Inoltre la tempra termica porta a pezzi piccoli non taglienti, mentre la tempra chimica pezzi grandi taglienti.











N.B.: *Proprietà fisiche*

La risposta di un vetro ad una sollecitazione meccanica dipende dalla temperatura:

- per $T < T_g$ è un materiale a comportamento prevalentemente elastico e soggetto a frattura fragile; come tutti i materiali ceramici segue la legge di Hooke ($\sigma = E\varepsilon$), con valori intorno a 70 GPa. Quindi i moduli elastici non sono assolutamente al livello delle versioni cristalline (300/400 GPa) perché il disordine dello stato amorfo porta ad avere nei legami e con differente energia.
- per $T > T_g$ presenta un comportamento viscoso con scorrimento delle unità strutturali del vetro.

Ritorniamo alla definizione di polimeri. Questi sono costituiti da macromolecole (**non** sono macromolecole, ne sono costituiti), formate da ripetizioni di un'unità, un gruppo funzionale (il monomero).

Andiamo a vederli nel dettaglio:

Polymer	Repeat Unit
 Polyethylene (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$
 Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array}$
 Polytetrafluoroethylene (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$
 Polypropylene (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$
 Polystyrene (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$
 Phenol-formaldehyde (Bakelite)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2)_3 \end{array}$
 Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{O} \\ & & & \\ -\text{N}-[\text{C}]_6-\text{N}- & \text{C} & -[\text{C}]_4- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & & \text{H} & \end{array}$
 Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{O}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{O}- \\ & & & & \\ & \text{C}_6\text{H}_4 & & \text{C}_6\text{H}_4 & \end{array}$
 Polycarbonate (PC)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}- & \text{C}_6\text{H}_4 & -\text{C}(\text{CH}_3)_2- & \text{C}_6\text{H}_4 & -\text{O}- & \text{C}(=\text{O})- \end{array}$