

FONDAMENTI DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

PATRIZIA CINELLI

LEZIONE II

Solidi cristallini e solidi amorfi

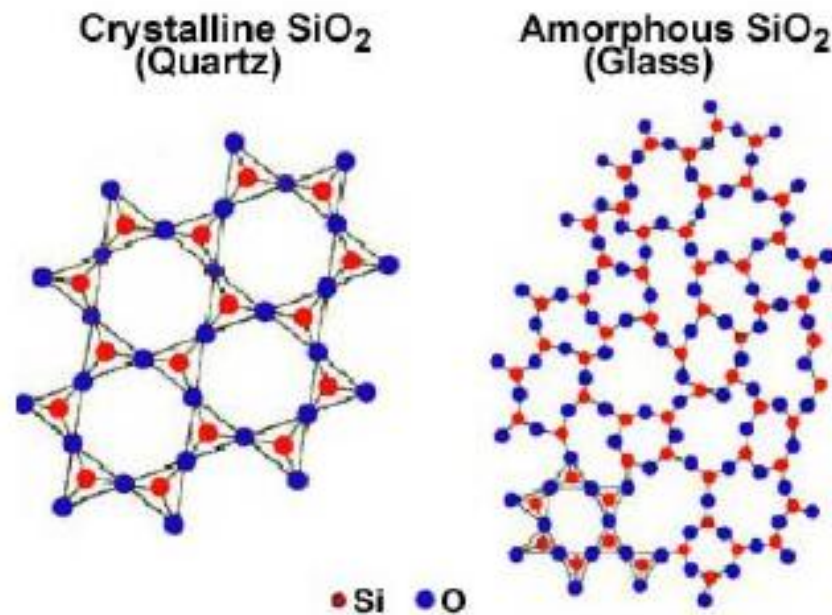
Solidi cristallini

- particelle disposte regolarmente nello spazio
- **anisotropia**
- **punto di fusione** ben definito

Solidi amorfi

- disposizione irregolare delle particelle
- **isotropia**
- **punto di fusione** non ben definito

Solidi cristallini e solidi amorfi

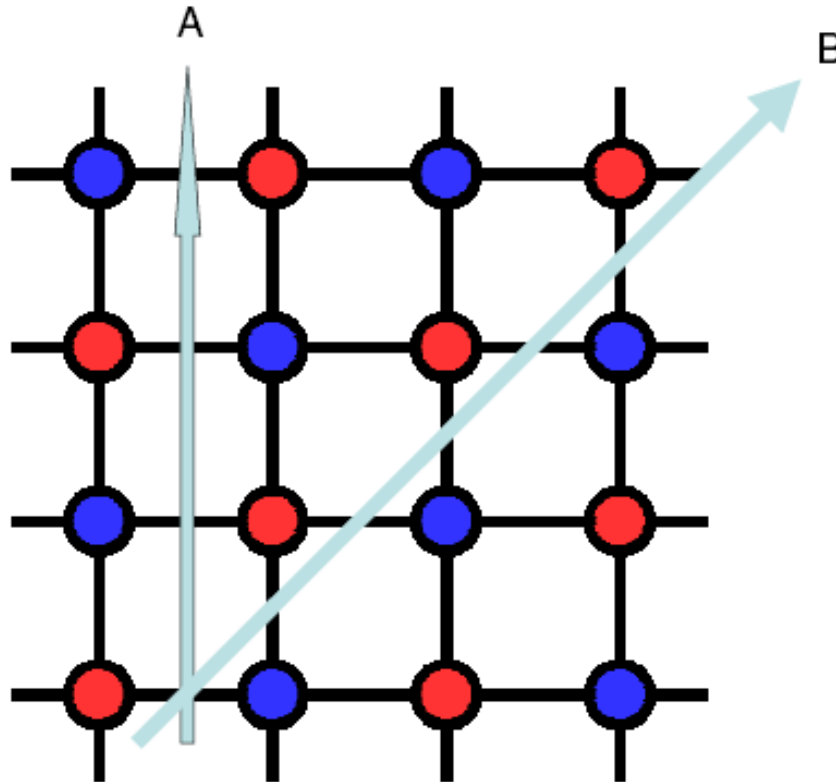


Quarzo vs. Vetro Pyrex

Anisotropia

- Isotropica è una proprietà che è invariante in tutte le direzioni; isotropico è un sistema (o un materiale) che presenta le stesse proprietà in tutte le direzioni. Un campione di gas è isotropo.
- Anisotropo è un sistema (o un materiale) le cui proprietà variano a seconda delle direzioni.
- Un solido si dice anisotropo se le proprietà quali conducibilità elettrica, indice di rifrazione, conducibilità termica, ecc.. sono diverse a seconda della direzione in cui vengono misurate.
- L'anisotropia è conseguenza della asimmetria dei reticoli lungo le tre direzioni dello spazio
- Molti solidi cristallini risultano tuttavia isotropi perché le loro strutture macroscopiche sono costituite da un gran numero di microcristalli disposti casualmente. Per rilevare l'anisotropia occorre fare le misure su monocristalli.

Anisotropia dei cristalli



- La resistenza al taglio nel modello bidimensionale è sicuramente diversa nelle direzioni A e B
- Nella direzione A ai due lati della freccia si alternano atomi di diverso tipo
- Nella direzione B ai due lati della freccia si hanno sempre atomi dello stesso tipo

Il legame metallico si instaura tra gli atomi metallici a causa della elevata mobilità e delocalizzazione degli elettroni di valenza. L'orbitale che descrive il legame deve essere un orbitale molecolare che abbracci tutti gli atomi.

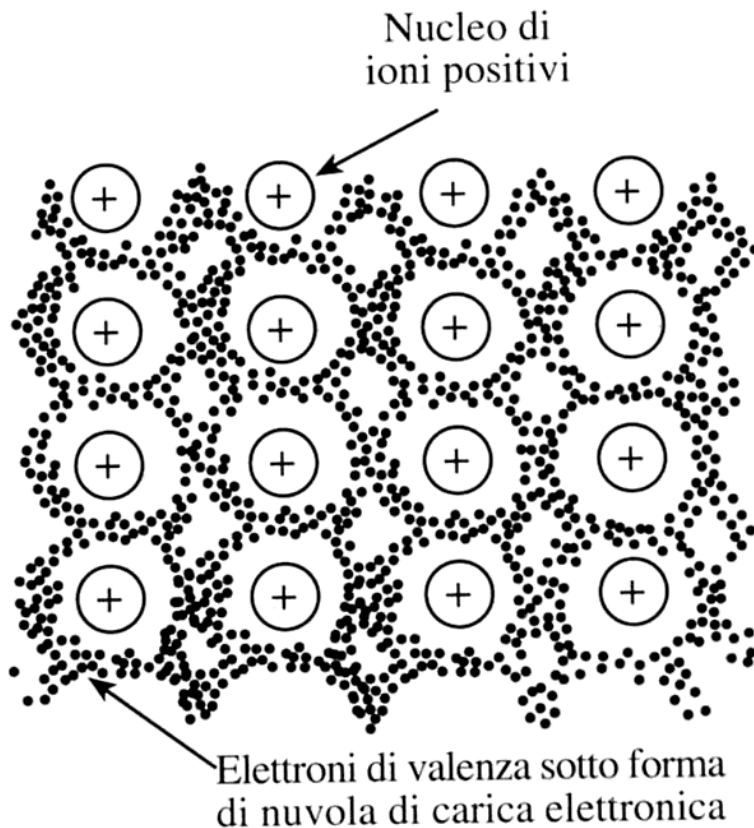
Il legame metallico non è direzionale, si sviluppano interazioni della stessa intensità in tutte le direzioni. Questo spiega perché gli atomi metallici si sistemino nello spazio formando strutture molto impaccate ed alta densità.

In particolare vanno ricordati i metalli di transizione che hanno come elettroni di valenza quelli negli orbitali **d** (ed **f**). Il legame metallico ha un parziale carattere covalente che spiega gli alti punti di fusione e le alte resistenze mostrati da alcuni elementi metallici.

Il legame metallico

Il legame metallico, come il legame covalente, si caratterizza per la messa in comune di elettroni, ma non è direzionale.

In esso gli elettroni che danno luogo al legame non sono localizzati tra gli atomi, come nel legame covalente, o su uno ione, come nel



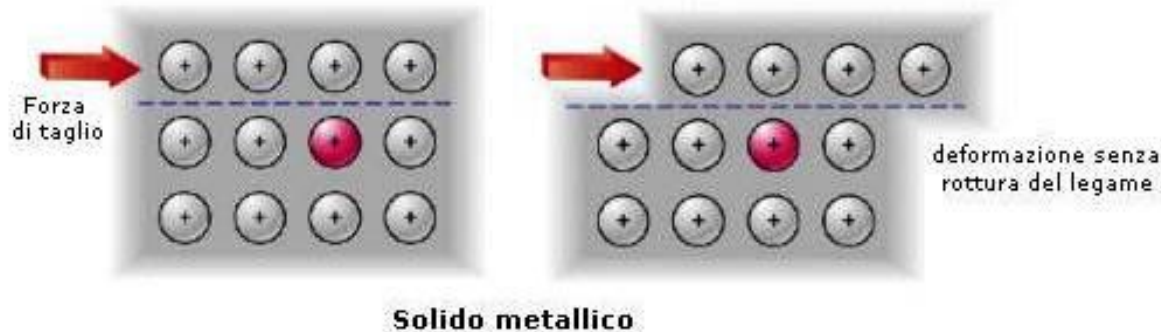
legame ionico, ma sono ripartiti (delocalizzati) nel reticolo degli ioni e dotati di alta mobilità.

Questo perché sono legati debolmente al nucleo dell'atomo di metallo (che generalmente ha bassa elettronegatività).

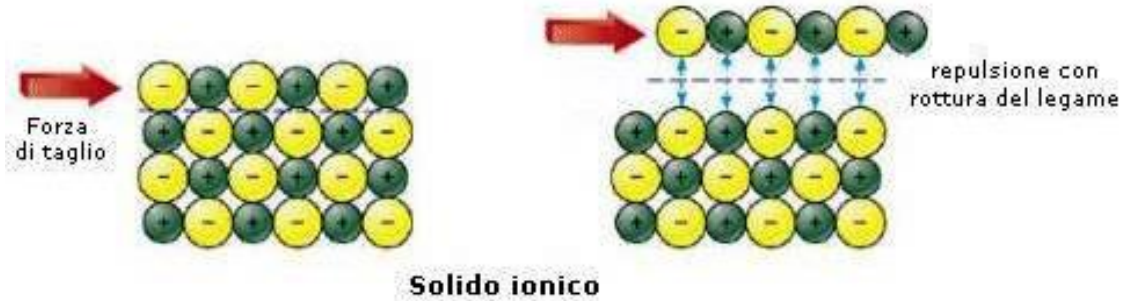
Il legame metallico è quindi costituito da ioni positivi immersi in un "gas" d'elettroni.

Gli atomi che costituiscono un metallo sono tenuti insieme da un tipo di legame chiamato legame metallico. Tra i modelli che descrivono il legame metallico vi è il "**modello a nube elettronica**" di P. Drude (1863- 1906). Secondo questo modello in un metallo gli atomi perdono i loro elettroni di valenza trasformandosi in cationi (ioni positivi). Gli ioni si dispongono in modo da impacchettarsi nel miglior modo possibile (massimo impaccamento), creando così strutture geometriche ben definite. Gli elettroni di valenza non appartengono più ai singoli atomi, ma sono liberi di muoversi (elettroni delocalizzati) tra i vari cationi. **Possiamo quindi immaginare un cristallo metallico come costituito da un reticolo di ioni positivi immersi in un mare di elettroni che ne costituiscono l'elemento legante.**

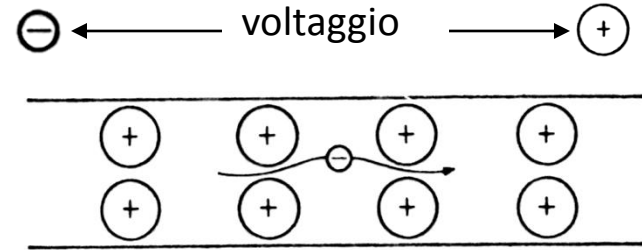
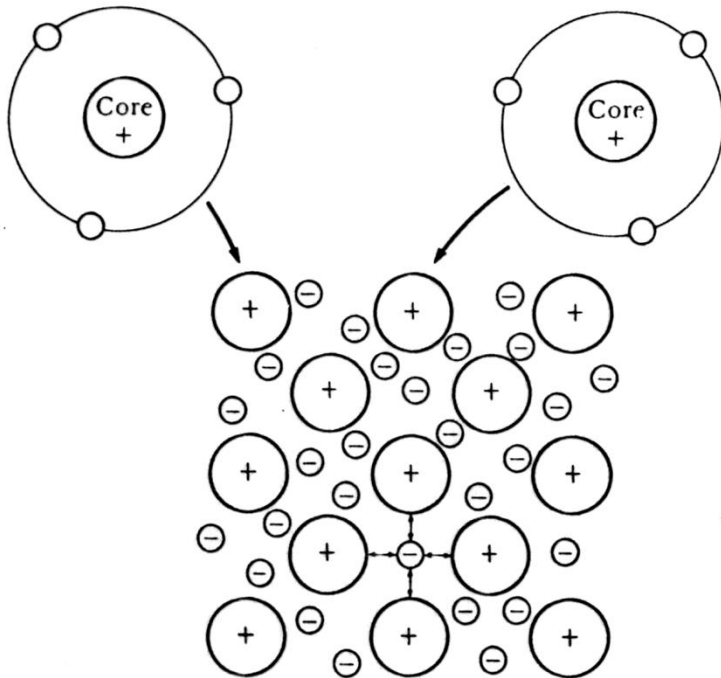
Questo modello spiega alcune proprietà caratteristiche dei metalli: sono **buoni conduttori** infatti gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino; sono **duttili**, cioè possono essere trasformati in fili sottili e sono **malleabili** (cioè possono essere ridotti in lamine) infatti gli elettroni mobili permettono agli ioni positivi del metallo di "scivolare" gli uni sugli altri, senza compromettere la compattezza della struttura.



Il comportamento dei metalli è opposto a quello dei solidi ionici. La fragilità dei solidi ionici è dovuta alla presenza in essi delle cariche positive e negative. Una sollecitazione meccanica provoca lo scorrimento dei piani, perciò le cariche uguali vengono a contatto. La notevole repulsione provoca la frattura.

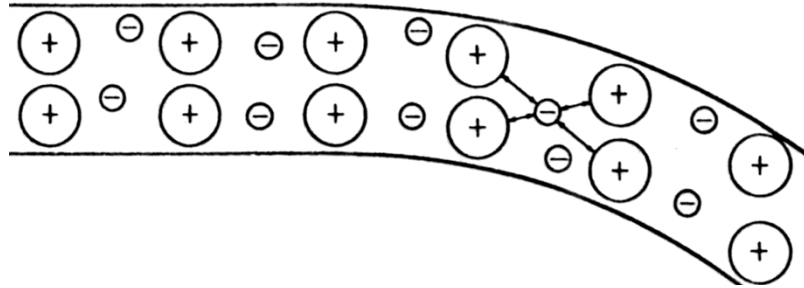


L'elevata **conduttività elettrica** e **termica** dei metalli è spiegata con la presenza di elettroni relativamente liberi di muoversi nella struttura.



Nel caso di legami covalenti, perché un elettrone possa muoversi e trasportare una corrente occorre rompere il legame, cosa che può avvenire ad alta temperatura (sali fusi)

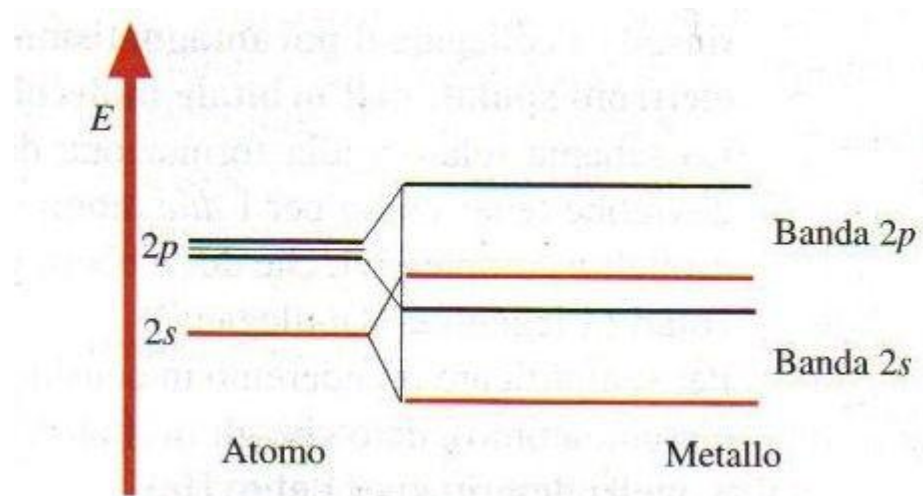
Anche la **duttilità** deriva dalla possibilità che hanno gli atomi di poter variare la loro posizione relativa, quando il metallo è deformato, pur rimanendo legati.



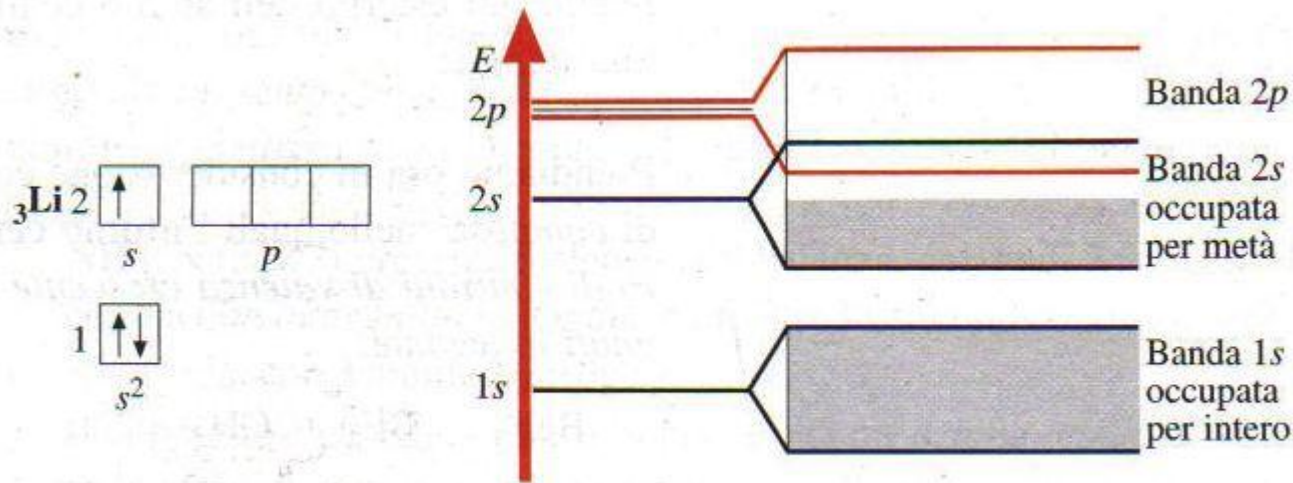
Al contrario i materiali con legami covalenti o legami ionici, non avendo questa possibilità, sono duri e fragili (ad es. i ceramici).

Il legame metallico è quindi un legame forte che si manifesta in tutte le direzioni (isotropo) e che favorisce la formazione di strutture cristalline semplici, di elevata simmetria e molto compatte.

Una teoria più moderna che riguarda il legame metallico è la **teoria delle bande**. Essa è in relazione con la teoria dell'orbitale molecolare e parte dal presupposto che gli orbitali atomici (AO) di ciascun atomo possano dare origine a orbitali molecolari (MO) con tutti gli altri atomi vicini. Partendo quindi da n AO si otterranno n MO estesi a tutto il cristallo. Ogni orbitale molecolare si trova in un particolare livello energetico e siccome i livelli sono molto numerosi e quindi estremamente vicini, danno origine a una banda continua di energia, in cui possiamo pensare che l'energia non sia quantizzata. Queste bande possono rimanere separate o sovrapporsi parzialmente tra loro. Nella figura seguente è rappresentata la sovrapposizione parziale delle bande continue di energia $2s$ e $2p$ in un metallo:



La **conducibilità elettrica** di molti metalli si può spiegare con un passaggio di elettroni eccitati attraverso il conduttore (per la presenza di un campo elettrico esterno) se nel metallo vi è una banda solo parzialmente occupata da elettroni o vi sono altre bande vuote, capaci di ospitare elettroni delocalizzati (promossi). La teoria delle bande spiega anche la **lucentezza metallica**: gli elettroni presenti nel metallo, molto numerosi, assorbono tutte le lunghezze d'onda della luce, vengono "eccitati" e promossi su bande disponibili a energia maggiore. Riemettono, poi, i fotoni assorbiti quando tornano sulla banda originale.



In figura si vede come ponendo un cristallo di Litio - che si trova nel suo stato fondamentale - in un campo elettrico, alcuni elettroni del cristallo assorbono energia sufficiente per poter occupare i livelli superiori della banda 2s, inizialmente vuoti. Sono proprio questi elettroni eccitati ad essere i responsabili della conduzione elettrica.

I legami secondari

La coesione di un determinato materiale, è conseguente ad uno dei legami principali, ad alta energia presi in considerazione.

Tuttavia quei legami non consentono d'interpretare la formazione di un materiale solido(ghiaccio, polimeri ecc.) partendo da molecole che, globalmente, sono neutre.

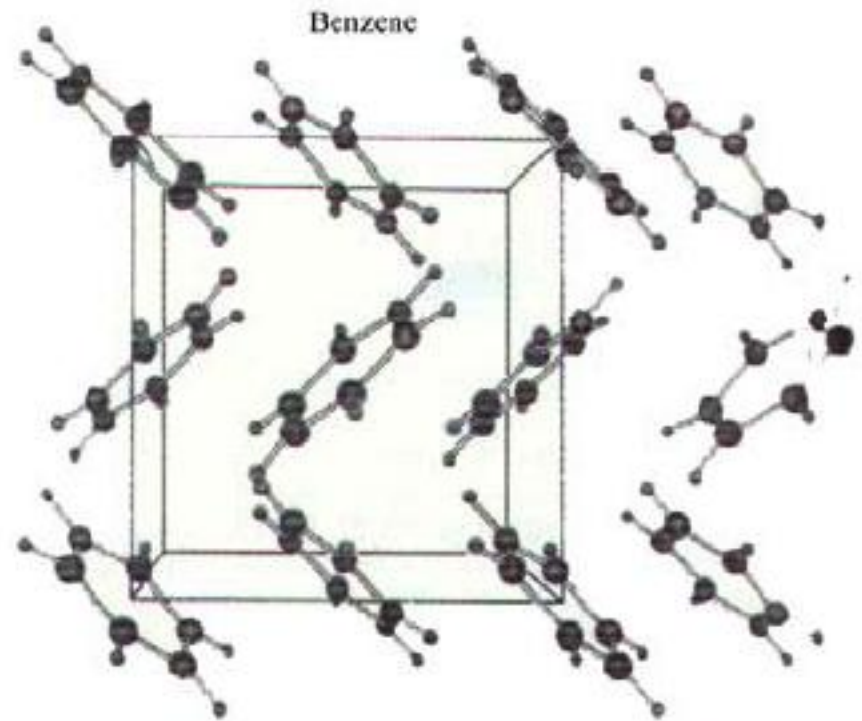
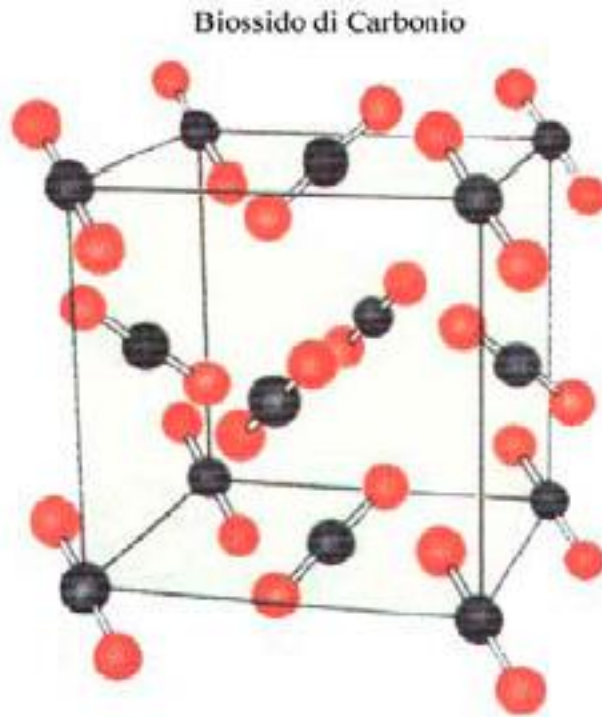
Per spiegare la coesione di questi materiali va ricordato che in molte molecole a legame covalente è presente un dipolo elettrico.

Tra le molecole polarizzate si genera, a seguito dell'attrazione fra dipoli, un **legame secondario** o di **Van der Waals** o **a ponte di idrogeno**.

La energia di legame è circa **cento volte** inferiore a quella di un legame covalente: si tratta quindi di un legame debole, che si rompe facilmente per aumento dell'agitazione termica, per aumento cioè della temperatura.

Nei reticoli la celle elementare è costituita da molecole discrete. Anche se i legami all'interno della molecola sono abbastanza forti, quelli tra le molecole (*responsabili dell'aggregazione*) sono deboli e possono essere: *legami a idrogeno, interazioni dipolo dipolo, Van der Waals,*

A causa delle forze intermolecolari molto deboli, i solidi molecolari sono molto teneri, hanno bassi punti di fusione, sono cattivi conduttori e le simmetrie reticolari sono tendenzialmente basse.



Lo Stato Solido

Lo stato fisico di un materiale è determinato dal bilanciamento tra l'energia di coesione, che avvicina le molecole (o gli atomi), e l'energia termica che tende ad allontanarle

Dal punto di vista della caratterizzazione di un materiale lo **stato solido** è quello di maggior interesse e lo possiamo trovare o cristallino o amorfo.

In un **solido cristallino** ogni atomo occupa nello spazio una posizione ben definita non solo rispetto ai suoi primi vicini, ma anche rispetto a tutti gli altri atomi indipendentemente dalla distanza che li separa.

Essi sono cioè organizzati secondo un reticolo tridimensionale: ogni atomo ha dunque un intorno assolutamente identico a quello degli altri, da questo fatto discende la nozione di **ordine a lungo raggio**.

Conseguenza della disposizione regolare degli atomi nello spazio è l'**anisotropia** di alcune proprietà

STRUTTURE DEI SOLIDI

I materiali di interesse ingegneristico sono allo stato solido; per stato solido si intende uno stato di aggregazione di atomi ioni o molecole, in contrapposizione con gli stati fluidi, liquidi o gassosi. L'aggregazione delle particelle costituenti il solido può condurre a strutture cristalline o amorfe.

- **Solido cristallino**
Regolarità della ripetizione delle distanze interatomiche anche oltre i primi vicini
Ordine a lungo raggio
Danno luogo ad un'immagine di diffrazione se irradiati con raggi X
- **Solido amorfo**
Assenza di regolarità nella disposizione tridimensionale degli atomi
Ordine a corto raggio
Non danno luogo ad un'immagine di diffrazione se irradiati con raggi X

METALLI

cristallini

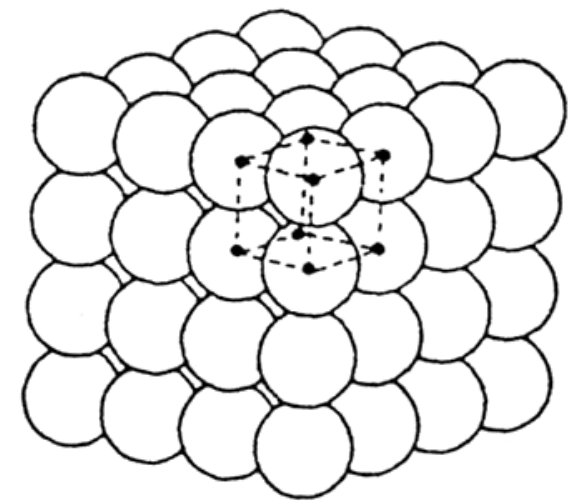
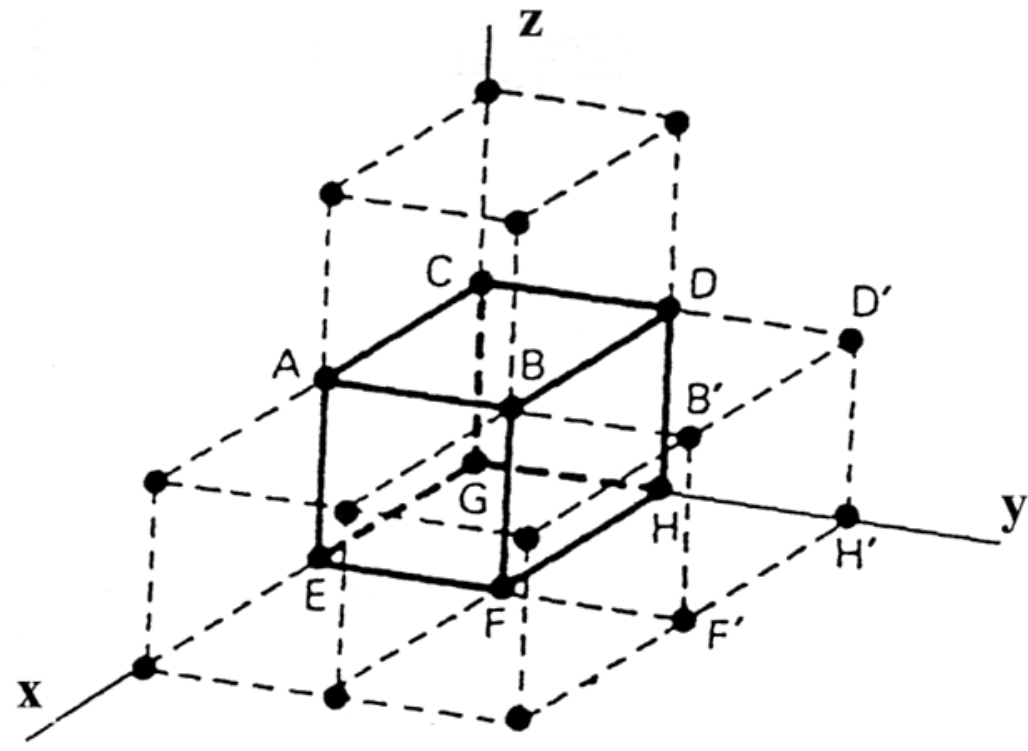
CERAMICI

cristallini ed amorfi

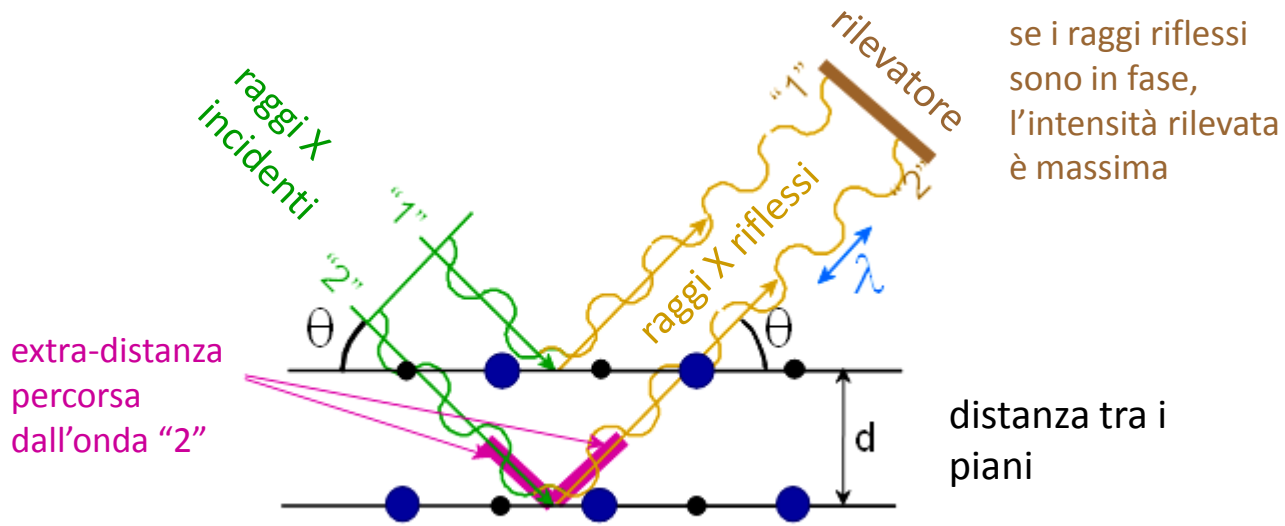
POLIMERI

amorfi e semicristallini

Nella figura è schematizzata una porzione d'un cristallo cubico semplice

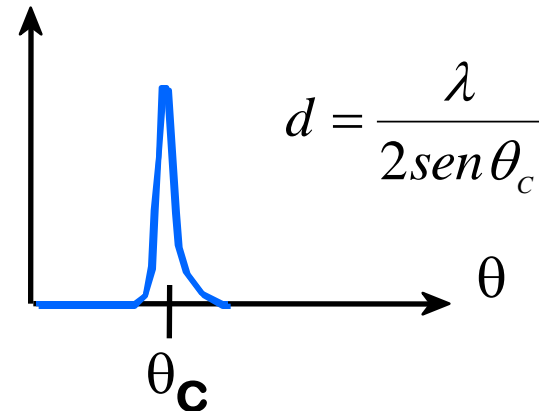


La struttura dei cristalli è misurata con la diffrazione dei raggi X



Misurando l'angolo critico θ_c , corrispondente all'intensità massima dei raggi, si può calcolare la distanza tra i piani atomici d .

intensità rilevata dei raggi x



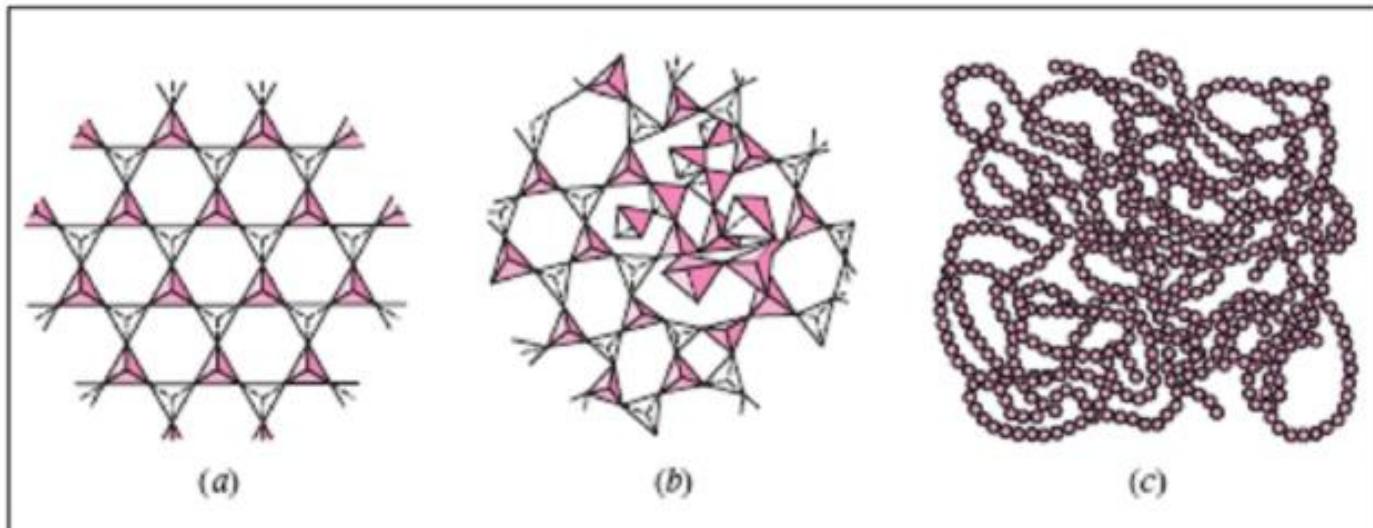


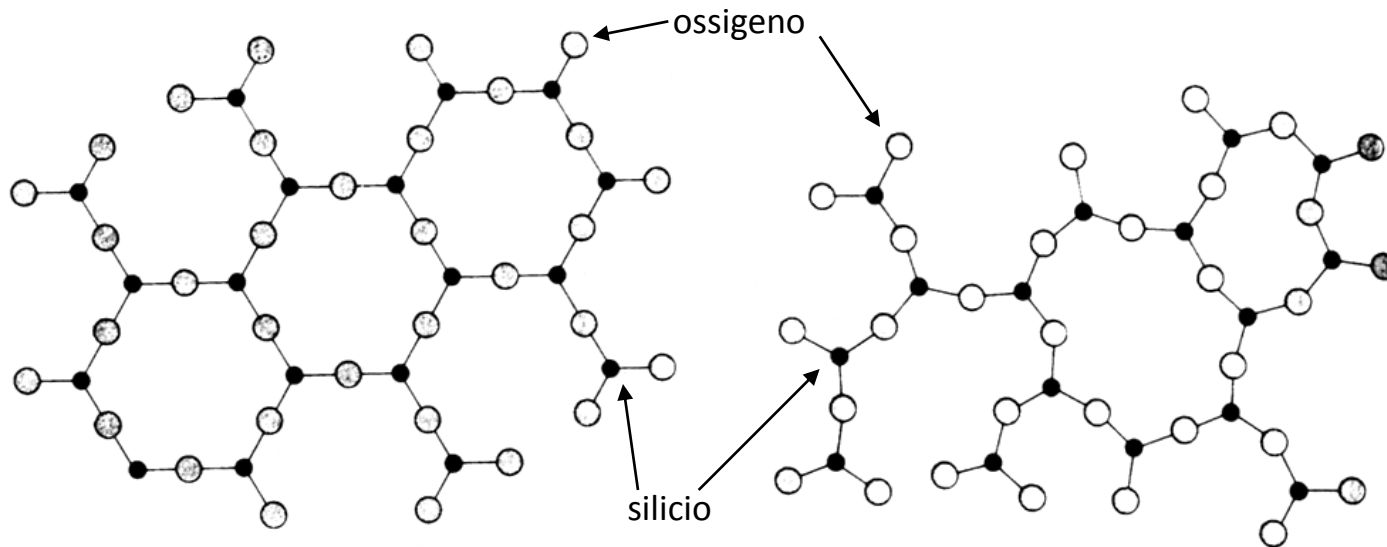
Figura 3.32

Schema che rappresenta i vari gradi di ordine nei materiali. (a) ordine a lungo raggio nella silice cristallina, (b) vetro di silice senza ordine a lungo raggio, (c) struttura amorfa nei materiali polimerici.

Nei **solidi amorfi**, invece, gli atomi non sono organizzati secondo un reticolo tridimensionale ma sono distribuiti disordinatamente nello spazio.

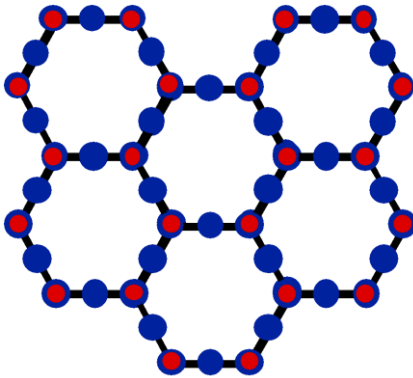
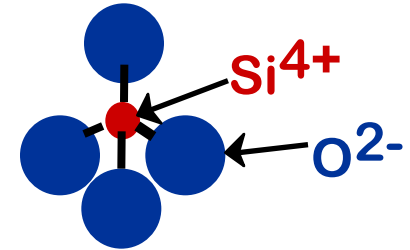
Conseguenza di tale organizzazione è che i solidi amorfi sono **isotropi**, inoltre, a parità di composizione chimica, un solido amorfo è più reattivo di un solido cristallino.

Ad es. la silice (SiO_2) può presentare le due possibili strutture: la cristallina e l'amorfa.

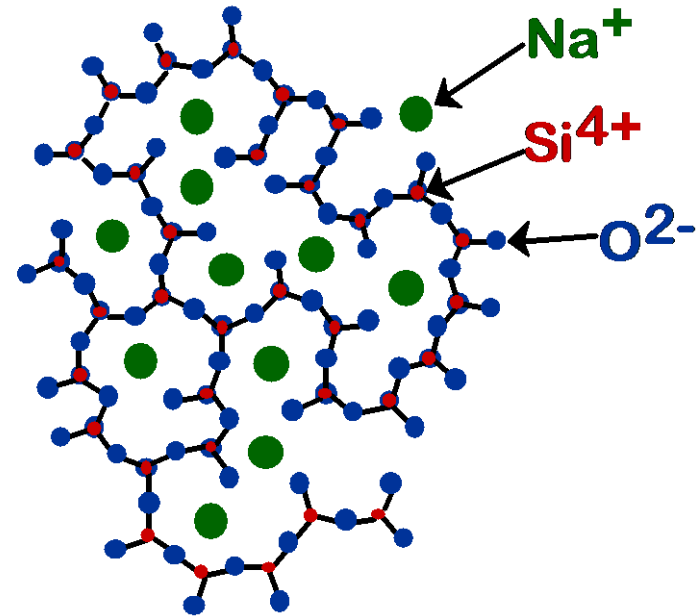


Struttura del vetro

L'elemento base della silice e dei silicati è il tetraedro SiO_4^{4-} che nel quarzo (SiO_2) è in forma cristallina chiusa.



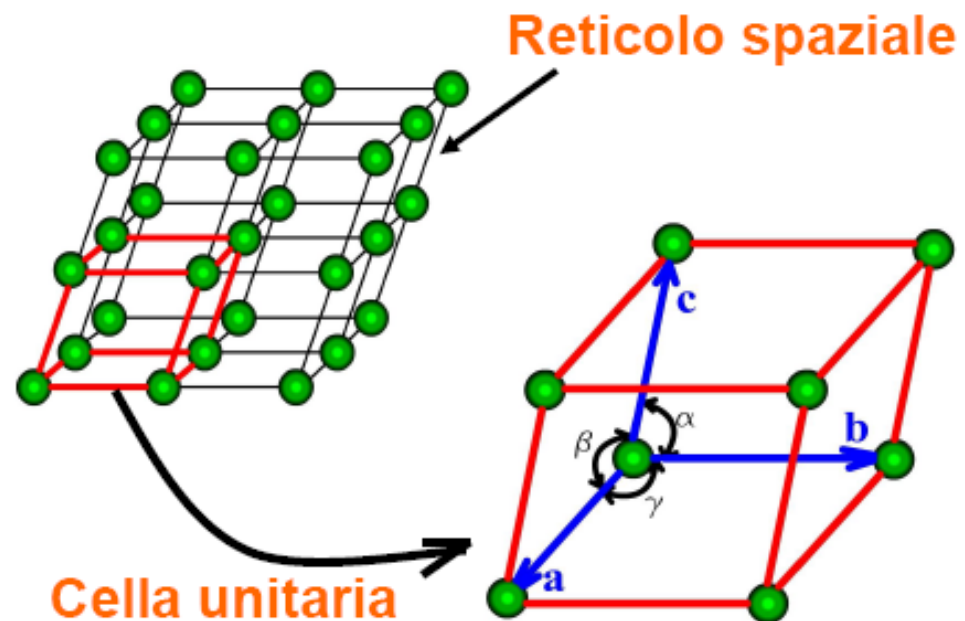
L'introduzione di altri elementi (come Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ecc.) interferisce con la formazione del cristallo, per cui il vetro risulta **amorfo**



Vetro sodico

- Gli atomi, disposti in configurazioni ripetitive 3D, con ordine a lungo raggio (LRO), danno luogo alla *struttura cristallina*.
- Le proprietà dei solidi dipendono dalla struttura cristallina e dalla forza di legame.
- Una rete immaginaria di linee, con atomi all'intersezione delle linee, che rappresenta la disposizione degli atomi, è detta *reticolo spaziale*.

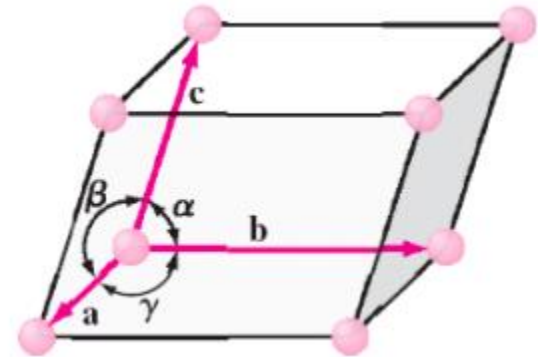
- La *cella unitaria* è quel blocco di atomi che si ripete per formare il reticolo spaziale.
- I materiali con disposizione di ordine a corto raggio sono detti *materiali amorfi*.



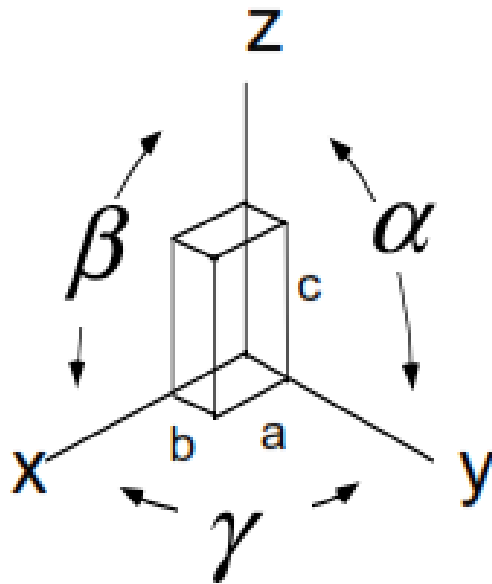
- Solo **sette** diversi tipi di celle unitarie sono necessarie per formare tutti i reticoli.
- In accordo con Bravais (1811-1863), **14 celle unitarie** possono descrivere tutte le possibili reti di reticolo cristallino.
- I quattro tipi fondamentali di celle unitarie sono:
 - **Semplice**
 - **A corpo centrato**
 - **A facce centrate**
 - **A basi centrate**

Disposizioni cristalline

Considerata una generica cella cristallina, Bravais ha individuato in 14 le possibili disposizioni degli atomi, in funzione dei parametri reticolari indicati in figura.



La periodicità tridimensionale può essere realizzata da differenti geometrie riassunte dai sistemi cristallini:

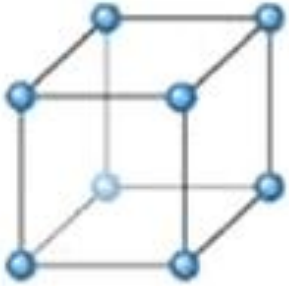


CUBICO	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONALE	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ORTOROMBICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
MONOCLINO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
TRICLINO	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
ESAGONALE	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
ROMBOEDRICO	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

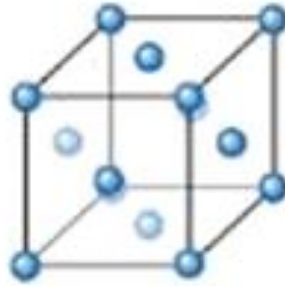
Qui di seguito si riportano in maggior dettaglio le tre strutture in cui i metalli cristallizzano più frequentemente.

► Sistema **cubico** → tre assi uguali con angoli retti

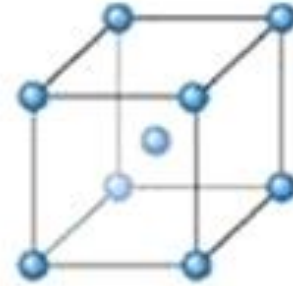
$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Cubico semplice



Cubico a facce centrate

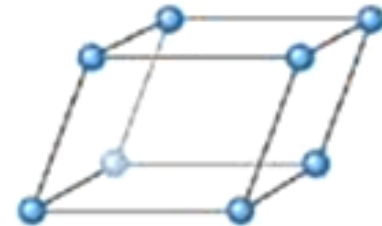


Cubico a corpo centrato

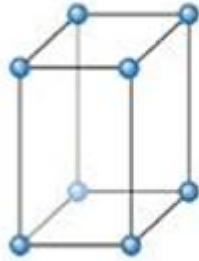
► Sistema **triclino** →

assi disuguali → $a \neq b \neq c$

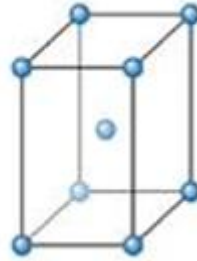
angoli disuguali non retti → $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



- Sistema **tetragonale** → solo due assi uguali con angoli retti
 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

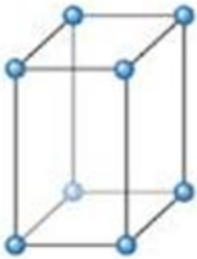


semplice

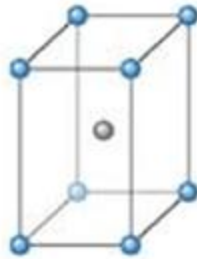


a corpo centrato

- Sistema **ortorombico** → tre assi disuguali con angoli retti
 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



semplice



a corpo centrato



a base centrata

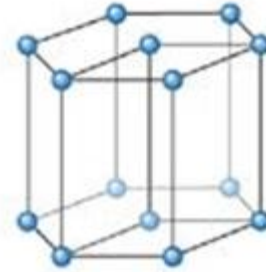


a facce centrate

► Sistema **esagonale** →

solo due assi uguali → $a = b \neq c$

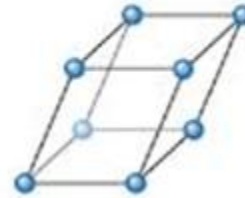
due angoli retti → $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$



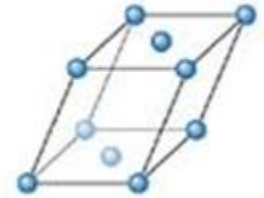
► Sistema **monoclino** →

assi disuguali → $a \neq b \neq c$

due angoli retti → $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$



semplice



a base centrata

► Sistema **romboedrico** →

tre assi uguali → $a = b = c$

angoli uguali non retti → $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



Gli impaccamenti ordinati producono strutture cristalline caratterizzate da:

**CELLA
UNITARIA**

***La più piccola entità che contiene tutti
gli elementi di simmetria del cristallo***

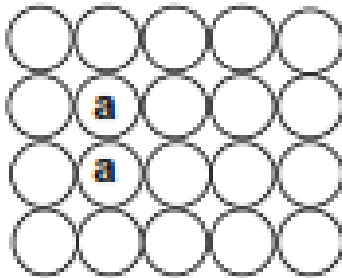
**NUMERO DI
COORDINAZIONE**

***Numero di atomi adiacenti che
circondano ciascun atomo***

**FATTORE DI
IMPACCAMENTO
(P.F.)**

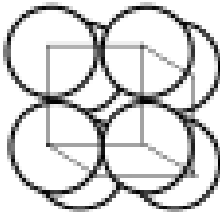
***Frazione volumetrica di atomi nella cella
unitaria***

$$\text{P.F.} = \frac{\text{volume di atomi nella cella}}{\text{volume della cella}}$$



stratificazione del tipo

aaaaaaaaaa



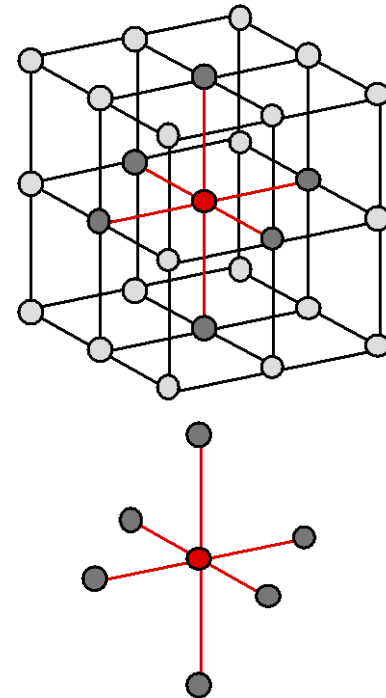
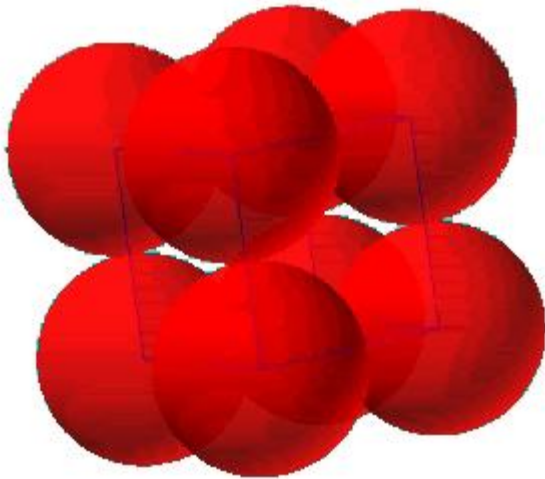
cella unitaria

cubica semplice

STRUTTURA CUBICA SEMPLICE (SC)

- Rara dovuta a scarso impaccamento (solo il **Po** ha questa struttura)
- Le direzioni di impaccamento stretto sono gli spigoli del cubo.

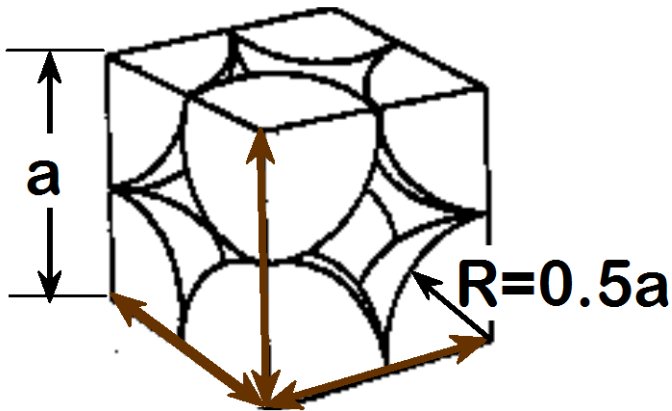
- Numero di **Coordinazione** = 6



FATTORE DI IMPACCAMENTO ATOMICO

$$FI = \frac{\text{Volume di atomi per cella unitaria}}{\text{Volume della cella unitaria}}$$

- **FI per la struttura cubica semplice = 0.52**



Direzioni di contatto:
gli spigoli del cubo

Contiene $8 \times 1/8 = 1$
atomo per cella

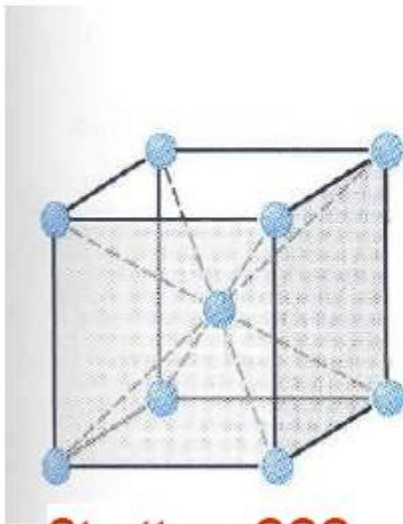
The diagram illustrates the calculation of the atomic packing factor (FI) for a simple cubic structure. It shows the following components:

- Atomi per cella:** A purple box containing the number 1, representing the number of atoms per unit cell.
- Volume dell'atomo:** A blue box containing the formula $\frac{4}{3} \pi (0.5a)^3$, representing the volume of one atom.
- Volume della cella:** An orange box containing the formula a^3 , representing the volume of the unit cell.

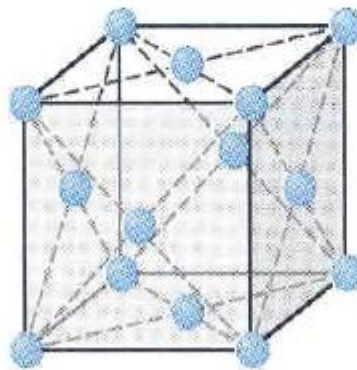
The final result is shown as $= 0.52$.

Principali Strutture Cristalline Metalliche

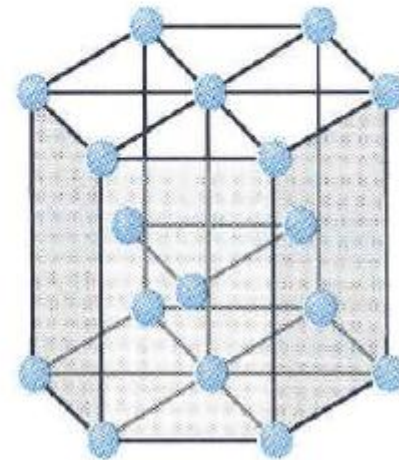
- 90% dei metalli hanno struttura cristallina Cubica a Corpo Centrato (CCC), Cubica a Facce Centrate (CFC) o Esagonale Compatta (EC).
- La struttura EC è la versione più densa della semplice struttura cristallina esagonale.



Struttura CCC

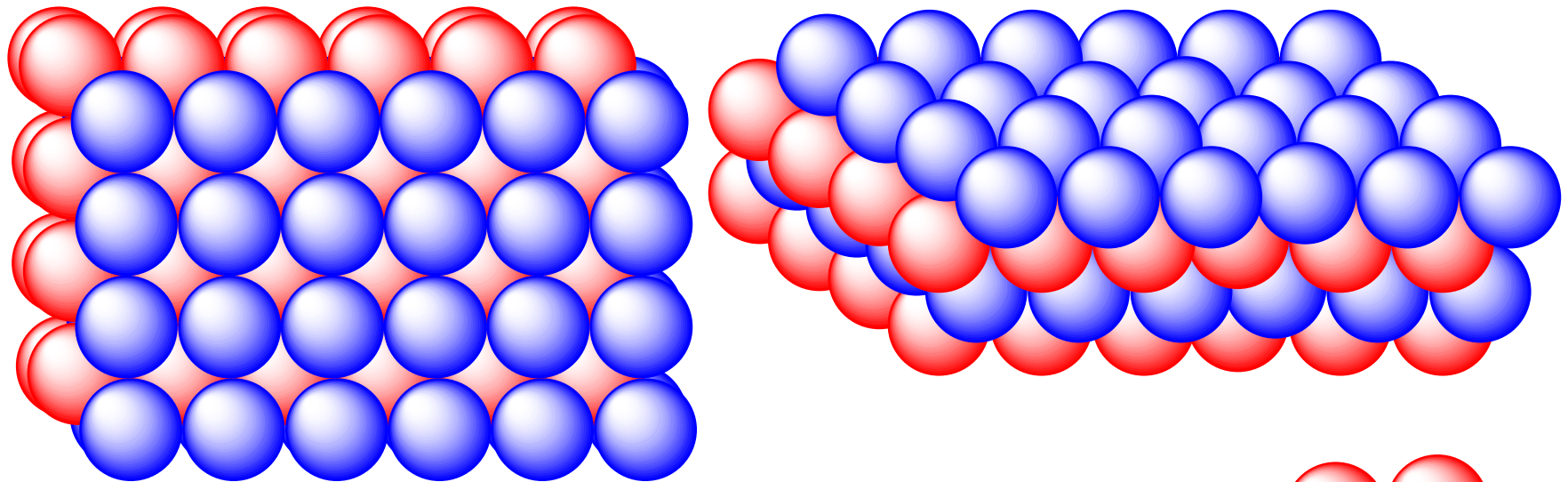


Struttura CFC

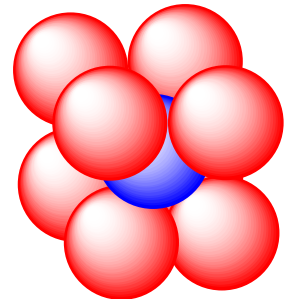


Struttura EC

I piani reticolari a maglie quadrate possono anche sovrapporsi in successione ABAB. Ovvero i centri delle sfere di un piano risultano spostati di un raggio rispetto ai centri delle sfere del piano sottostante, in una successione di piani alternati che riempie tutto lo spazio.

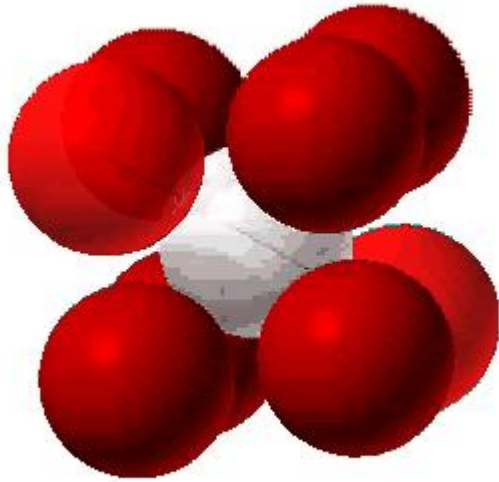


In questo caso è possibile individuare una cella elementare, cubica a corpo centrato (bcc), contenente due sfere ($1/8$ per ogni vertice ed una al centro della cella), dalla quale si può ottenere il cristallo per traslazione

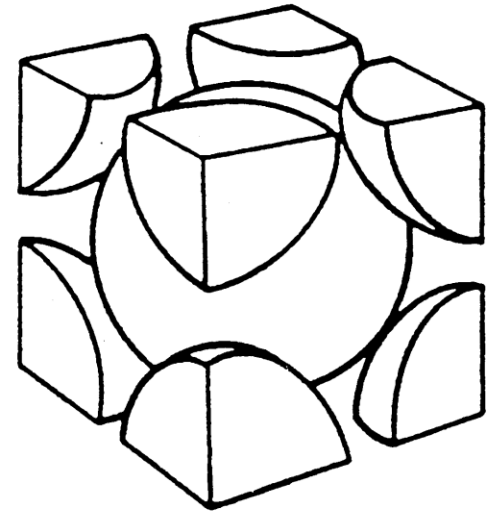


STRUTTURA CUBICA A CORPO CENTRATO (CCC)

- Le direzioni di impaccamento stretto sono le diagonali del cubo.



- Numero di **Coordinazione** = 8

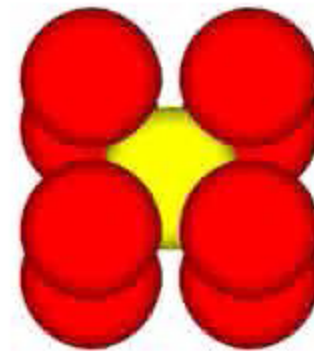
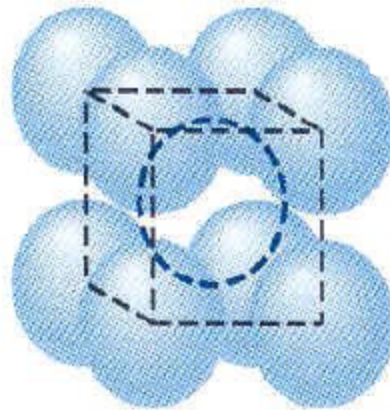
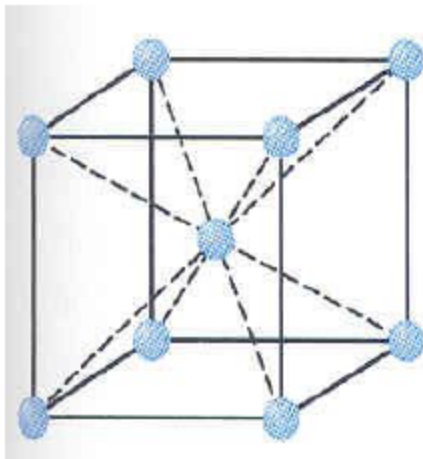


Struttura Cristallina Cubica a Corpo Centrato (CCC)

- Rappresentata da un atomo ad ogni spigolo di un cubo ed uno al centro del cubo.
- Ogni atomo ha 8 atomi vicini.
- Quindi, il *numero di coordinazione* è 8.

Esempi :

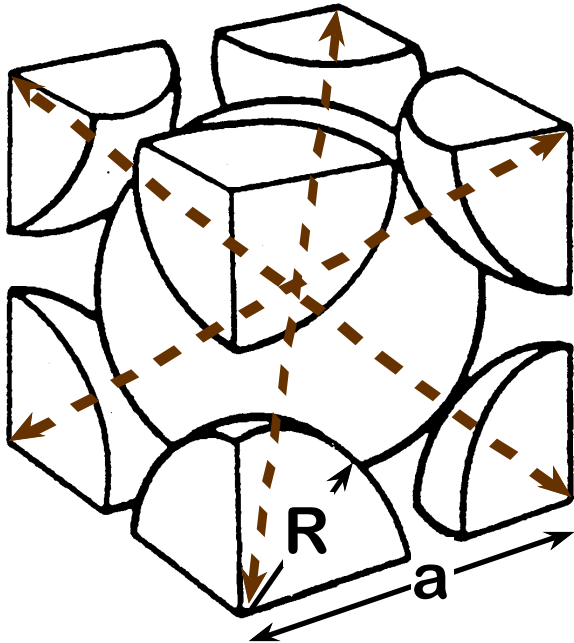
- Cromo ($a = 0.289 \text{ nm}$)
- Ferro ($a = 0.287 \text{ nm}$)
- Sodio ($a = 0.429 \text{ nm}$)



$a =$ costante reticolare

FATTORE DI IMPACCAMENTO ATOMICO PER CCC

- FI per la struttura cubica a corpo centrato = **0.68**



Le direzioni di contatto sono le diagonali del cubo di lunghezza:

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

La cella unitaria contiene $1 + (8 \times 1/8) = 2$ atomi per cella

Volume dell'atomo

$$\frac{\text{Atomi per cella} \times \frac{4}{3} \pi \left(a \frac{\sqrt{3}}{4} \right)^3}{\text{Volume della cella} \quad a^3} = 0.68$$

Struttura Cristallina CCC

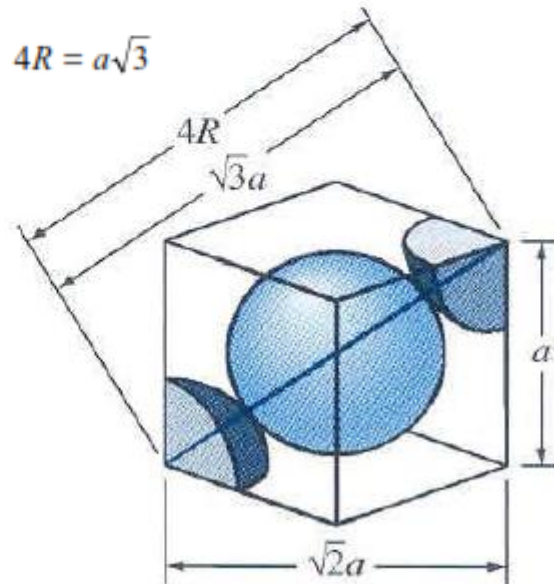
- Ogni cella unitaria ha otto x (1/8 di atomo) atomi agli spigoli ed 1 atomo intero al centro.
- Quindi, ogni cella unitaria ha

$$(8 \times 1/8) + 1 = 2 \text{ atomi}$$

$$\text{Diagonale del cubo} = 4R = a\sqrt{3}$$

- Gli atomi si toccano tra loro alla diagonale del cubo
- Quindi, la costante di reticolo

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



Fattore di impacchettamento atomico della struttura CCC

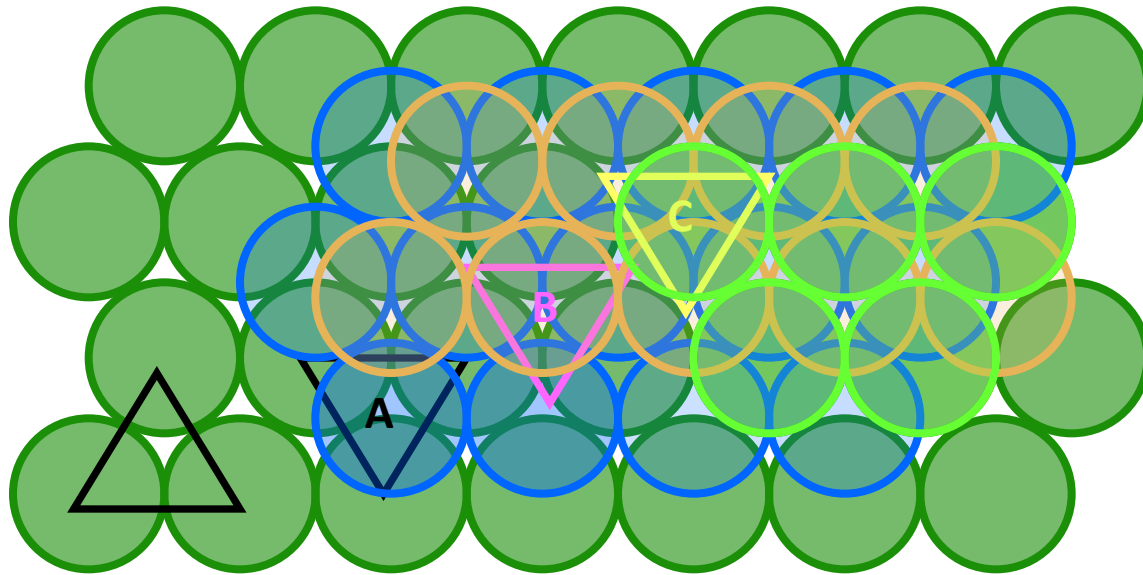
Fattore di impacchettamento atomico = $\frac{\text{Volume di atomi nella cella unitaria}}{\text{Volume di cella unitaria}}$

$$V_{\text{atomi}} = 2 \times \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = 8.373 R^3$$

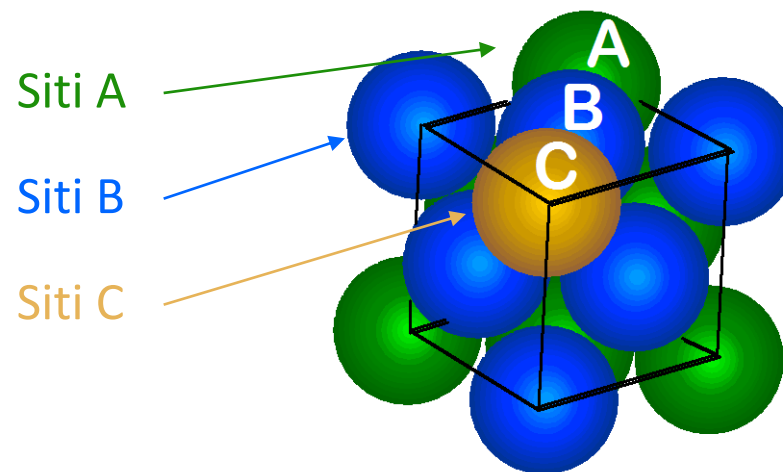
$$V_{\text{cella unitaria}} = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3 = 12.32 R^3$$

$$\text{APF} = \frac{8.373 R^3}{12.32 R^3} = 0.68$$

Sequenza di ricopertura ABCABC...



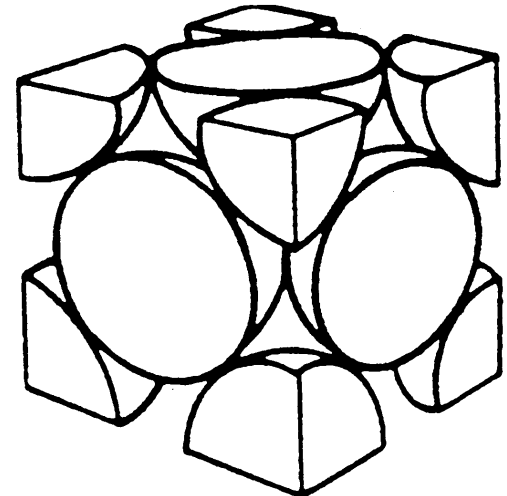
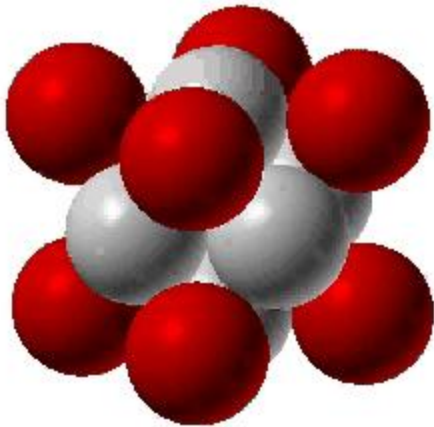
- **Cella unitaria CFC**



STRUTTURA CUBICA A FACCE CENTRATE (CFC)

- Le direzioni di impaccamento stretto sono le diagonali delle facce del cubo.

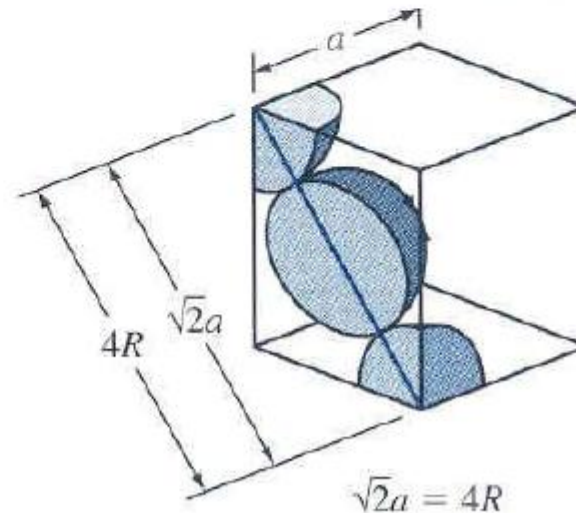
- Numero di **Coordinazione** = 12



Struttura Cristallina CFC

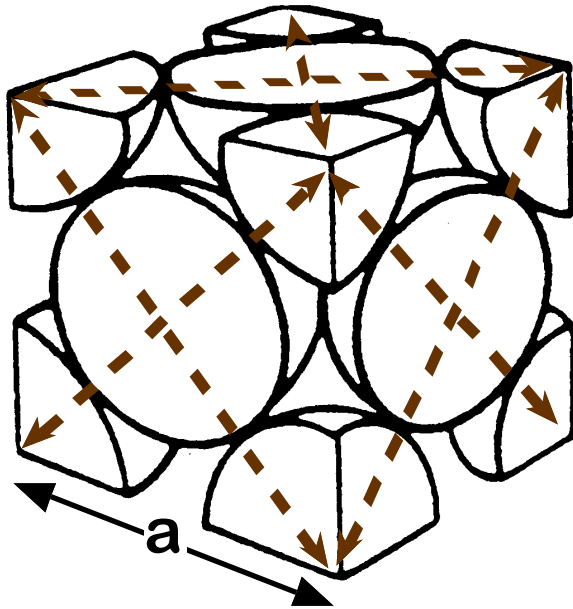
- Ogni cella unitaria ha $8 \times (1/8)$ di atomo agli spigoli e $6 \times (1/2)$ di atomo al centro delle sei facce.
- Quindi, ogni cella unitaria ha
 $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$ atomi
- Gli atomi sono in contatto tra loro lungo la diagonale della faccia del cubo.
- Quindi, la costante di reticolo

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



FATTORE DI IMPACCAMENTO ATOMICO PER CFC

- FI per la struttura cubica a facce centrate = 0.74



Le direzioni di contatto sono le diagonali del cubo di lunghezza:

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

La cella unitaria contiene
(6 x 1/2) + (8 x 1/8) = 4 atomi per cella

Volume dell'atomo

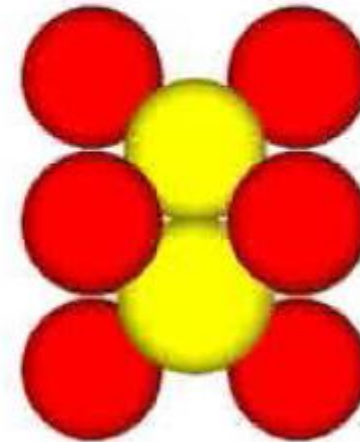
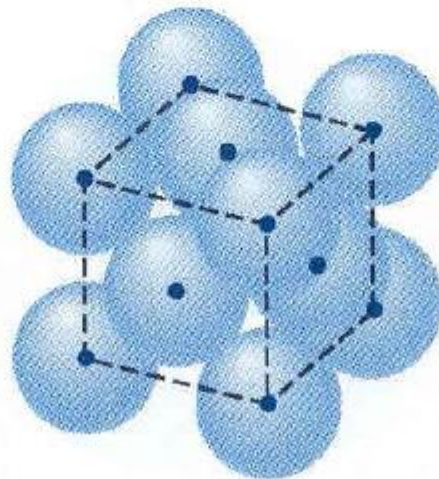
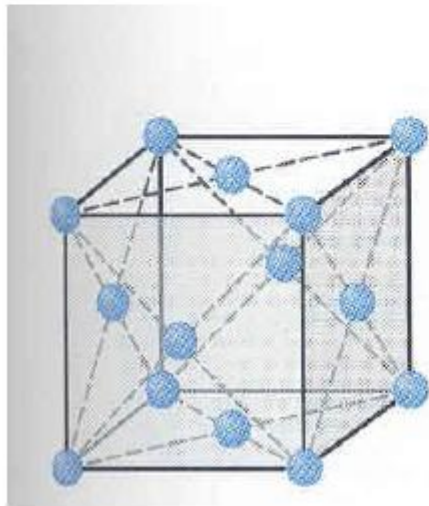
Atomi per cella → $4 \times \frac{4}{3} \pi \left(a \frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3$

Volume della cella → a^3

$$\frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(a \frac{\sqrt{2}}{4} \right)^3}{a^3} = 0.74$$

Struttura Cristallina Cubica a Facce Centrate (CFC)

- La struttura CFC è rappresentata da un singolo atomo ad ogni spigolo del cubo ed uno al centro di ogni faccia del cubo.
- Il numero di coordinazione per la struttura CFC è 12.
- Fattore di impacchettamento atomico = 0.74
- **Esempi :**
 - **Alluminio** ($a = 0.405$)
 - **Oro** ($a = 0.408$)



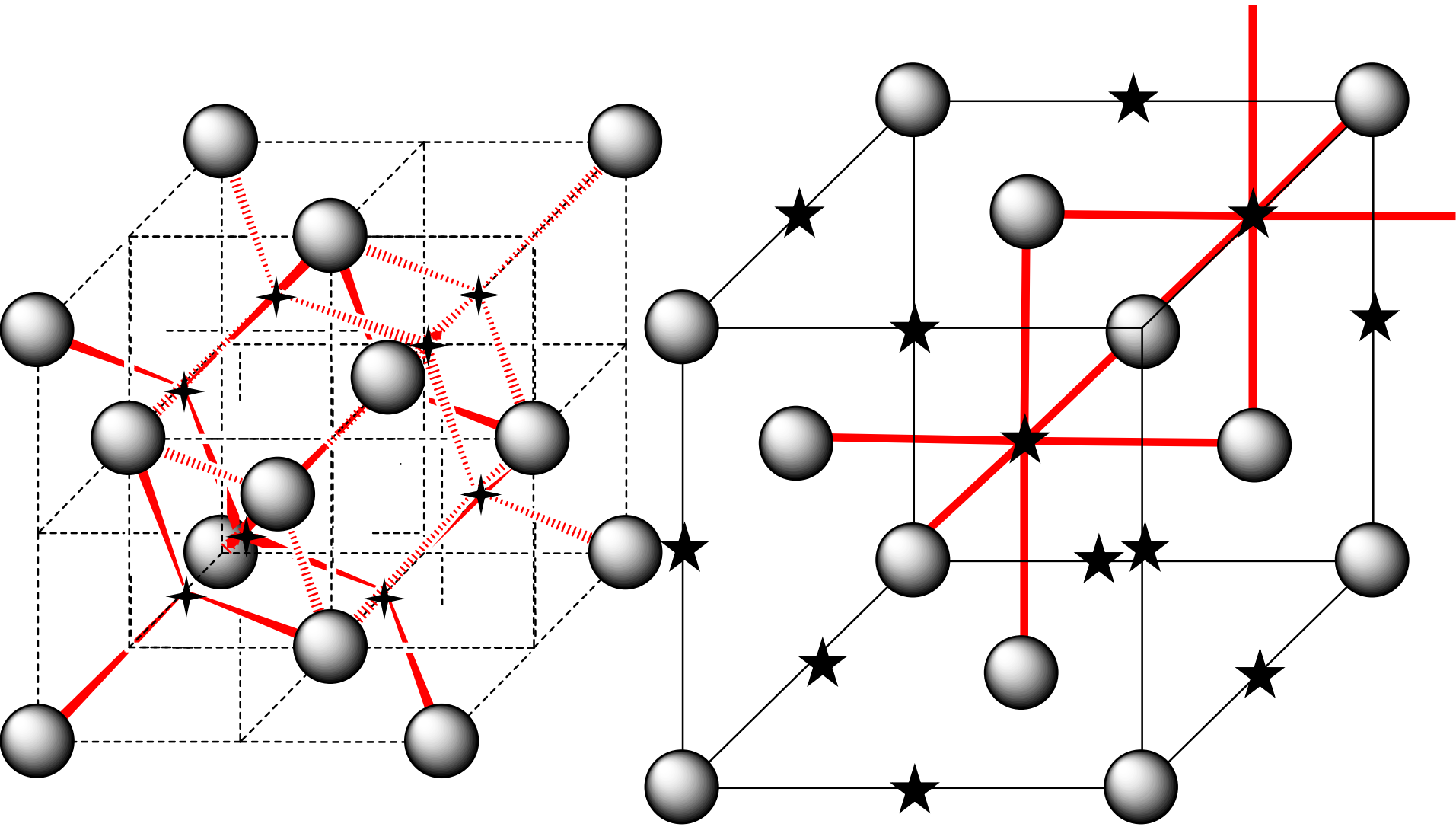
$$\text{Diagonale del quadrato} = 4R = a\sqrt{2}$$

$$a_{fcc\text{ metallo}} = 4R/\sqrt{2}$$

$$N.C. = 12$$

$$PF_{fcc\text{ metallo}} = \frac{4\left[4\pi R^3/3\right]}{a^3} = \frac{4\left[4\pi R^3/3\right]}{\left[4R/\sqrt{2}\right]^3} = 0,74$$

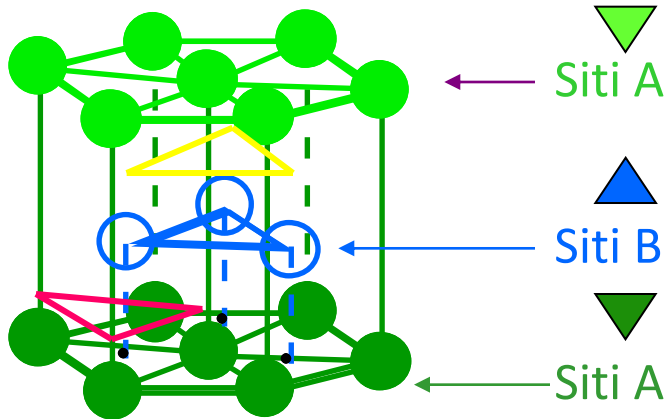
Cavità Tetraedriche



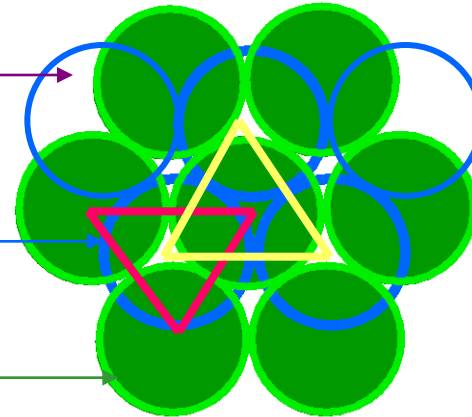
STRUTTURA ESAGONALE COMPATTA (EC)

- Sequenza di ricopertura ABAB...

- **Proiezione 3D**



- **Proiezione 2D**

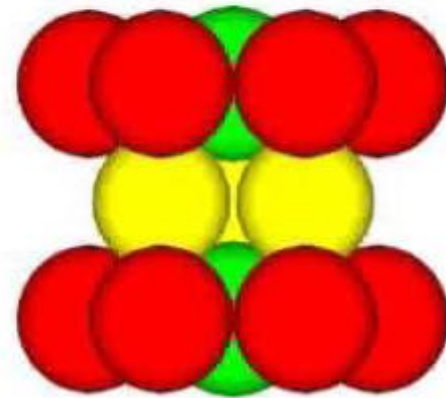
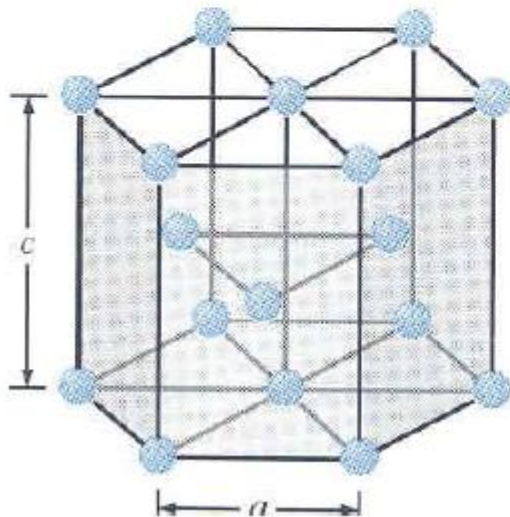


- Numero di **Coordinazione** = 12

- **Fattore di impaccamento FI = 0.74**

Struttura Cristallina Esagonale Compatta (EC)

- La struttura EC è rappresentata da un atomo in ognuno dei 12 angoli di un prisma esagonale, 2 atomi sulla faccia superiore ed inferiore e 3 atomi all'interno tra la faccia superiore ed inferiore.
- Gli atomi possiedono maggiore APF avendo una struttura EC anzichè una semplice struttura esagonale.
- Il numero di coordinazione è 12, **APF = 0.74**



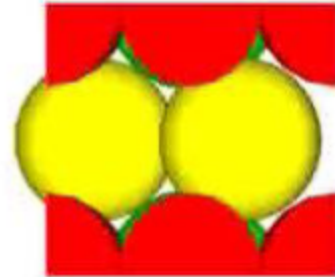
Struttura Cristallina EC

- In ogni cella unitaria EC isolata detta cella primitiva, gli atomi agli otto spigoli contribuiscono per $[(4 \times 1/6) + (4 \times 1/12)] = 1$ atomo, l'atomo centrato all'interno della cella unitaria contribuisce per intero quindi in totale ogni EC ha 2 atomi
- Per convenienza, si può utilizzare come EC la cella più grande che ha

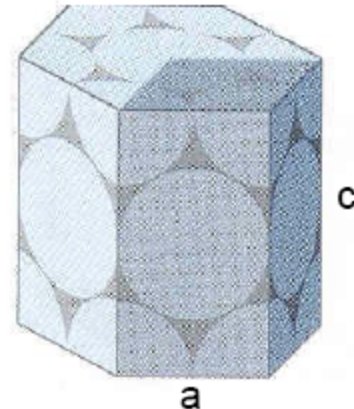
$$(2 \times 6 \times 1/6) + (2 \times 1/2) + 3 = 6 \text{ atomi}$$

- Esempi :

- Zinco ($a = 0.2665$ nm, $c/a = 1.85$)
- Cobalto ($a = 0.2507$ nm, $c/a = 1.62$)



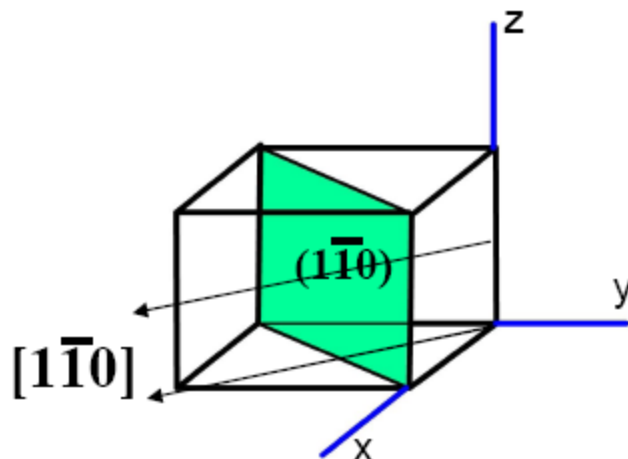
Rapporto c/a ideale pari a 1.633



Indici di Miller – Relazione Importante

- Gli **indici di direzione** di una direzione perpendicolare ad un piano del cristallo sono gli stessi degli **indici di Miller** del piano.

- **Esempio:**

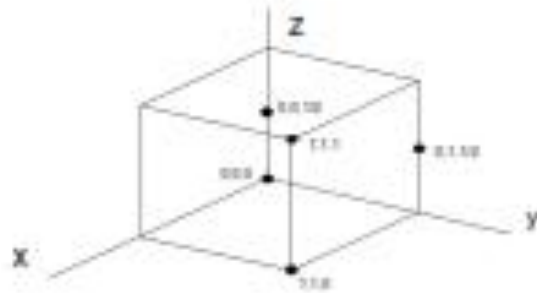


- Lo spazio interplanare tra piani paralleli vicini con gli stessi indici di direzione è dato da

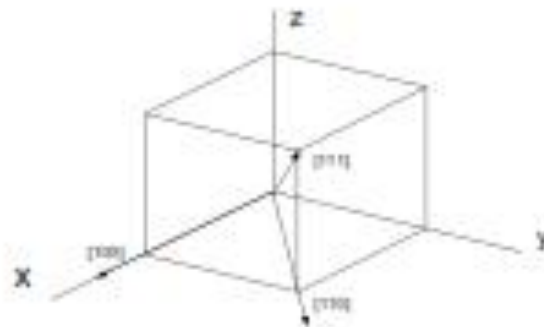
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Le **posizioni** sono definite dalle coordinate cartesiane del punto.

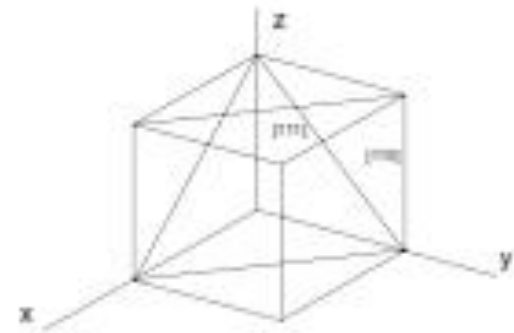
Le **direzioni cristallografiche** sono vettori. Il vettore deve passare dall'origine del sistema di coordinate, ma può essere traslato conservando il parallelismo. La lunghezza delle proiezioni del vettore sui tre assi viene espressa in termini di parametri di cella. I tre numeri corrispondenti alle proiezioni vengono ridotti ai più piccoli valori interi.



Posizioni nello spazio



Direzioni



Piani

Regole per individuare gli indici di Miller (h k l) che indicano i **piani cristallografici**:

- Se il piano passa attraverso l'origine si individua un piano parallelo equivalente.
- Il piano interseca i tre assi o è parallelo a qualcuno di essi ed avrà equazione

$$\frac{x}{w} + \frac{y}{v} + \frac{z}{w} = 1$$

- Si considerano i reciproci delle intercette

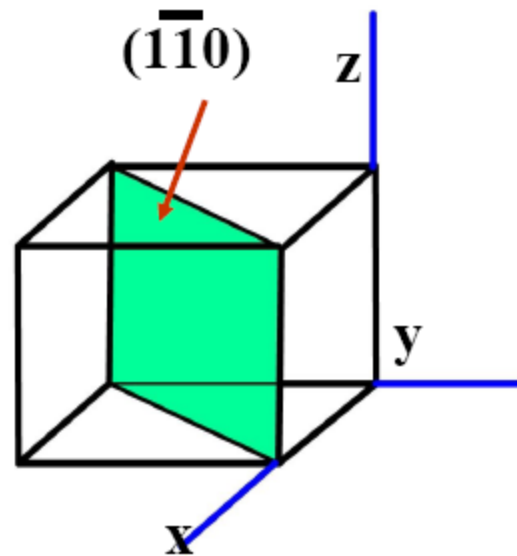
$$h = \frac{1}{w} \quad k = \frac{1}{v} \quad l = \frac{1}{w}$$

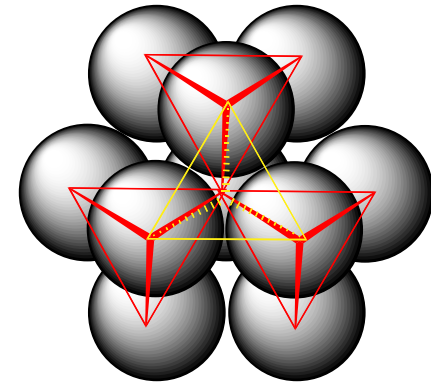
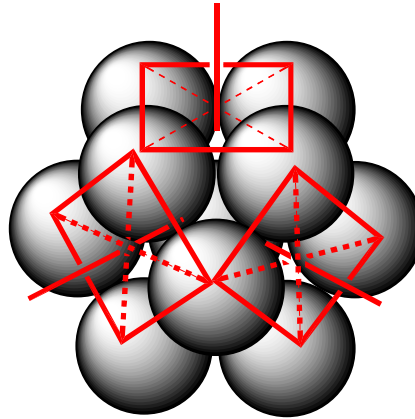
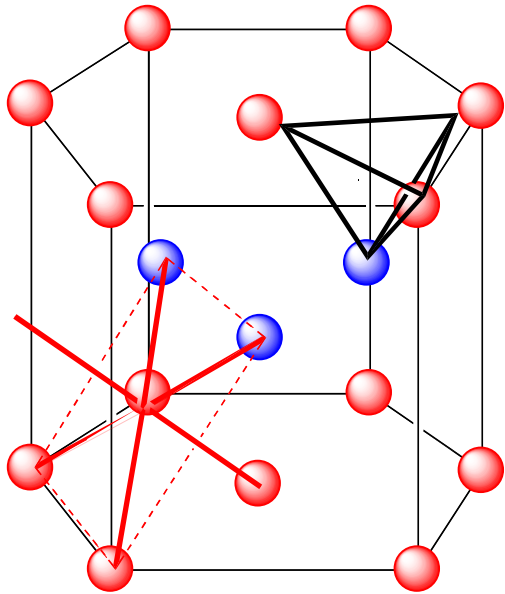
- Un piano parallelo ad un asse avrà intercetta ∞ ed indice 0.
- I tre numeri corrispondenti vengono ridotti ai più piccoli valori interi ed il piano avrà equazione: $hx + ky + lz = 1$

Indici di Miller - Esempi

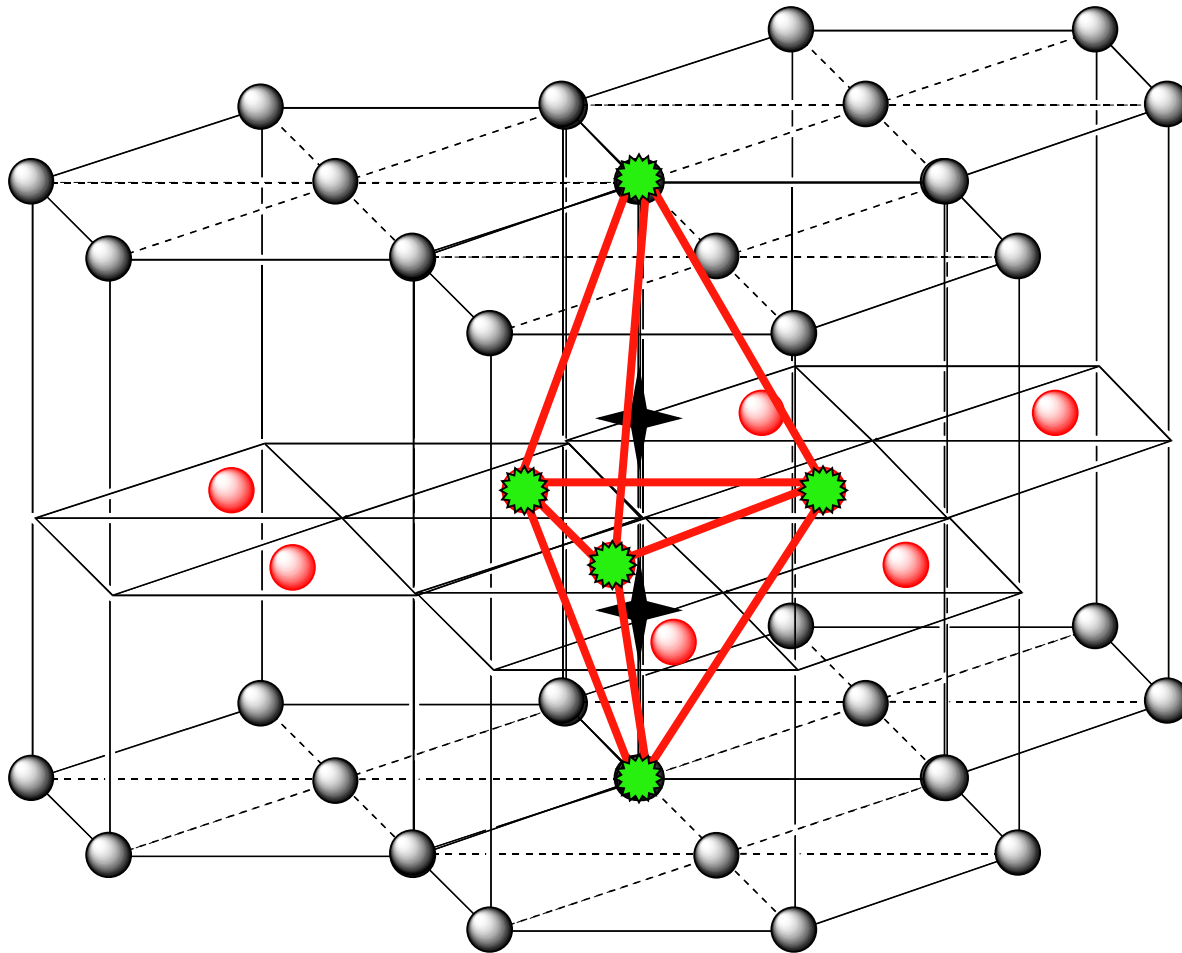
- Diagrammare il piano $(\bar{1}\bar{1}0)$
I reciproci sono $(1, -1, \infty)$
Le intercette sono $x = 1, y = -1$ e $z = \infty$ (parallelo all'asse z).

Per mostrare questo piano di una singola cella unitaria, si sposta l'origine lungo la direzione positiva dell'asse y di 1 unità.





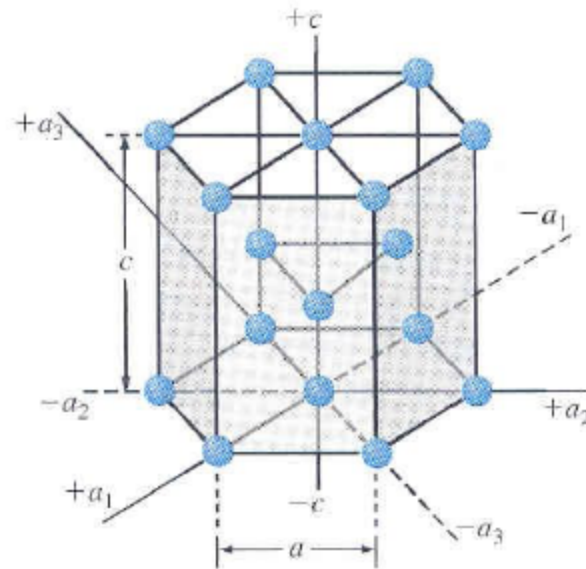
E' possibile individuare, nella cella elementare EC, delle cavità delimitate dalle sfere del reticolo, dentro le quali all'occorrenza si possono alloggiare altri atomi. Queste cavità presentano geometria ottaedrica e tetraedrica. Nella cella EC, che contiene sei sfere, vi sono un numero di cavità otteedriche pari al numero delle sfere contenute e un numero doppio di cavità tetraedriche. Le sei cavità ottaedriche sono facilmente individuabili, così come sono facilmente individuabili 8 delle cavità tetraedriche. Le rimanenti quattro cavità tetraedriche sono condivise tra i reticoli nel modo illustrato dalla successiva animazione.



Vi sono due cavità tetraedriche delimitate da una maglia triangolare costituita da tre atomi appartenenti a tre reticoli differenti, e da due altri atomi localizzati negli strati adiacenti, appartenenti a uno spigolo comune alle tre celle esagonali. Così, poiché su ciascuno spigolo di cella vi sono localizzati $\frac{2}{3}$ di cavità, nell'intera cella Vi saranno altre quattro cavità tetraedriche ($\frac{2}{3} \times 6 = \frac{12}{3} = 4$) che si sommano alle otto individuate in precedenza.

Piani e Direzioni in Celle Unitarie Esagonali

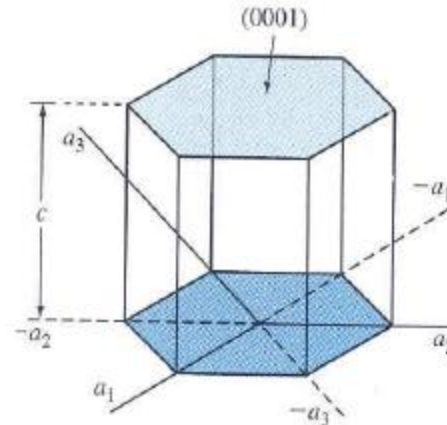
- I piani vengono identificati utilizzando quattro indici (hkil), detti indici di **Miller-Bravais**.
- I quattro indici sono basati su un sistema di coordinate a quattro assi (a_1 , a_2 , a_3 e c).
- I reciproci delle intersezioni del piano cristallino con gli assi a_1 , a_2 , a_3 (*fondamentali*) e c (*verticale*) forniscono, rispettivamente, gli indici h , k , i e l .



Cella Unitaria Esagonale - Esempi

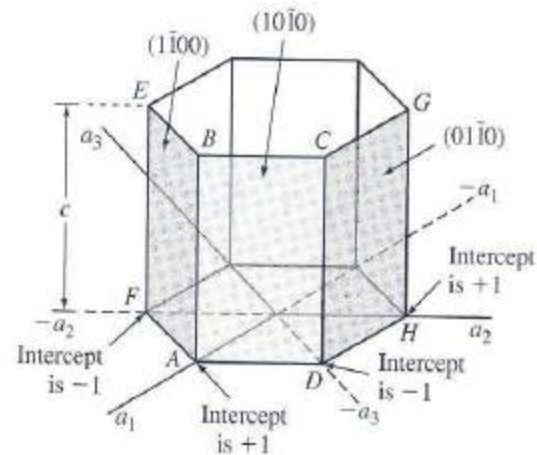
- Piani di base :**

Intercette $a_1 = \infty$
 $a_2 = \infty$
 $a_3 = \infty$
 $c = 1$
 $(hkil) = (0001)$



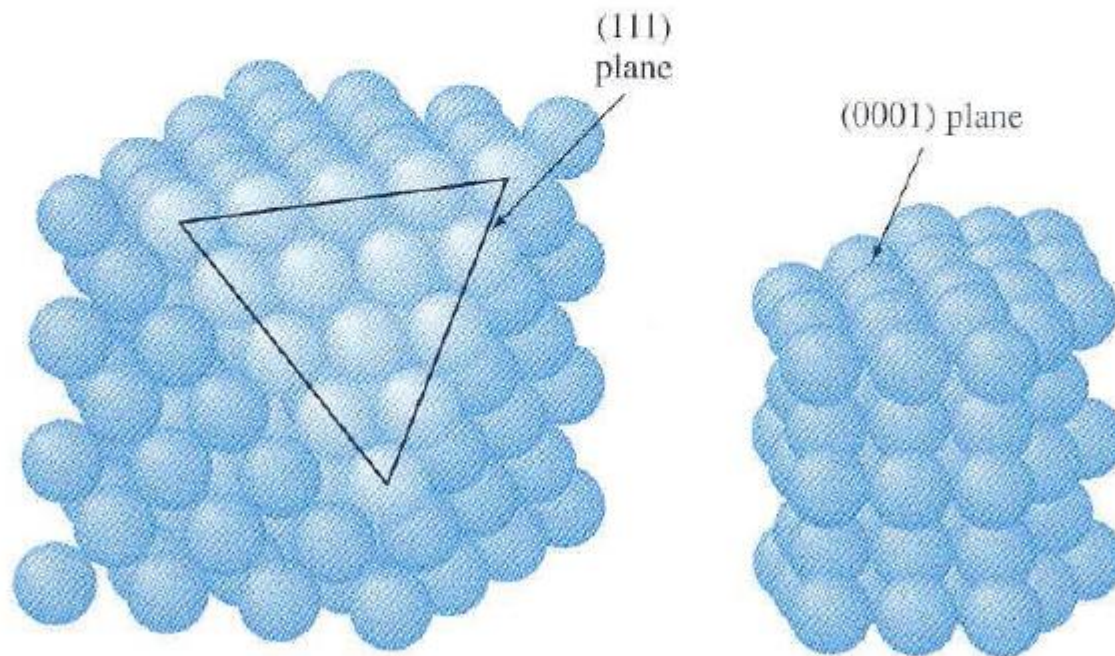
- Piani prismatici :**

Per il piano ABCD,
 Intercette $a_1 = 1$
 $a_2 = \infty$
 $a_3 = -1$
 $c = \infty$
 $(hkil) = (10\bar{1}0)$



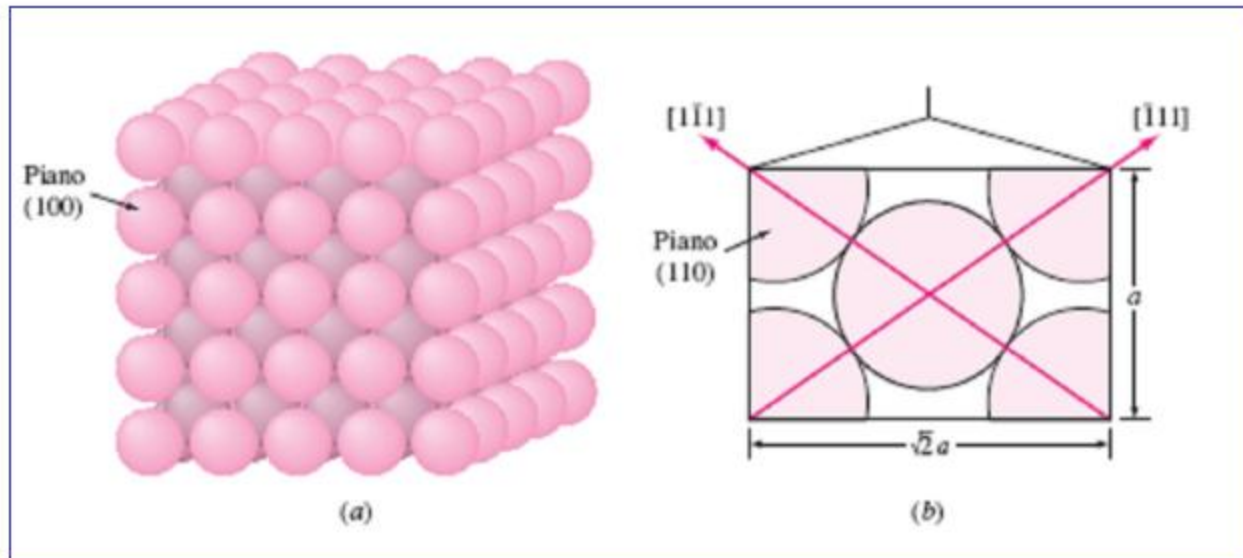
Confronto tra i cristalli CFC ed EC

- Sia CFC che EC hanno un elevato fattore di impacchettamento $APF = 0.74$.
- Il cristallo CFC ha un elevato grado di impacchettamento nel piano (111), mentre EC nel piano (0001).



CRISTALLI CCC

La struttura cristallina CCC non è una struttura compatta. I piani con gli atomi più compatti della struttura CCC appartengono alla famiglia $\{110\}$ come ad esempio il piano (110)



Gli atomi sono tuttavia molto vicini tra loro lungo le direzioni delle diagonali, cioè $\langle 111 \rangle$

Densità di Volume

- Densità di volume del metallo = $\rho_v = \frac{\text{Massa cella unitaria}}{\text{Volume cella unitaria}}$
- **Esempio** : il rame (CFC) ha massa atomica 63.54 g/mol e raggio atomico pari a 0.1278 nm.

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0.1278 \text{ nm}}{\sqrt{2}} = 0.361 \text{ nm}$$

$$\text{Volume di cella unitaria} = V = a^3 = (0.361 \text{ nm})^3 = 4.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$$

La cella unitaria CFC ha 4 atomi

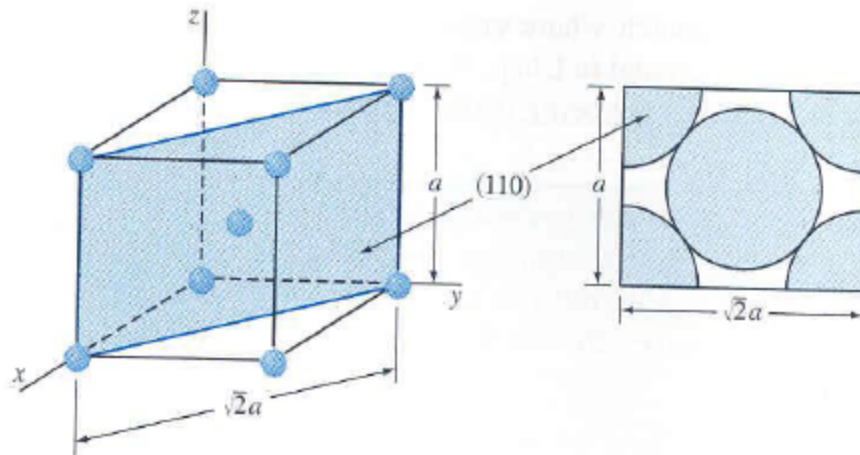
$$\text{Massa cella unitaria} = m = \frac{(4 \text{ atoms})(63.54 \text{ g/mol})}{6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}} \left(\frac{10^{-6} \text{ Mg}}{\text{g}} \right) = 4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}$$

$$\rho_v = \frac{m}{V} = \frac{4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}}{4.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 8.98 \frac{\text{Mg}}{\text{m}^3} = 8.98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Densità Atomica Planare

- Densità atomica planare** $\rho_p = \frac{\text{Numero equivalente di atomi i cui centri sono intersecati da un'area selezionata}}{\text{Area selezionata}}$
- Esempio** : Nel ferro (CCC, $a = 0.287$), il piano (110) interseca il centro di 5 atomi (quattro $\frac{1}{4}$ e 1 atomo intero).
- Numero di atomi equivalente = $(4 \times \frac{1}{4}) + 1 = 2$ atomi

$$\text{Area del piano } 110 = \sqrt{2}a \times a = \sqrt{2}a^2$$



$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{2}(0.287)^2}$$

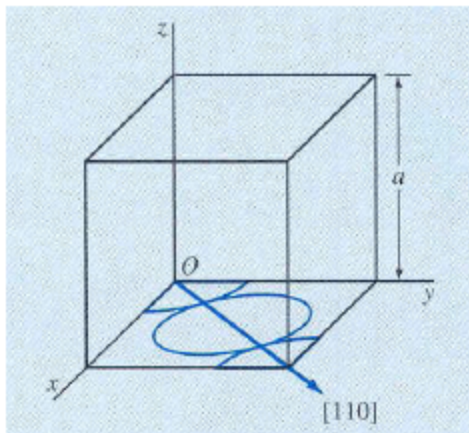
$$= \frac{17.2 \text{ atomi}}{\text{nm}^2} = \frac{1.72 \times 10^{13} \text{ atomi}}{\text{mm}^2}$$

Densità Atomica Lineare

- Densità atomica lineare**

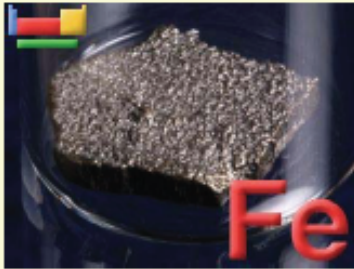
$$\rho_l = \frac{\text{Numero di diametri atomici
intersecati da una linea di lunghezza
nota nella direzione di interesse}}{\text{Lunghezza della linea selezionata}}$$

- Esempio :** Per un cristallo di rame CFC ($a = 0.361$), la direzione $[110]$ interseca 2 semi-diametri ed un diametro intero.
- **Quindi, interseca $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 2$ diametri atomici.**

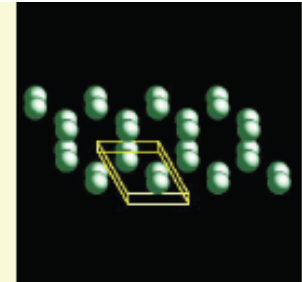


$$\text{Lunghezza di linea} = \sqrt{2} \times 0.361 \text{ nm}$$

$$\rho_l = \frac{2 \text{ atomi}}{\sqrt{2} \times 0.361 \text{ nm}} = \frac{3.92 \text{ atomi}}{\text{nm}} = \frac{3.92 \times 10^6 \text{ atomi}}{\text{mm}}$$



IL FERRO



- Elemento chimico di simbolo Fe, di peso atomico 55,84 ; numero atomico 26.
- Il ferro metallico chimicamente puro è un metallo di colore bianco e lucente. Fonde a ca. 1540 °C e bolle a 3070 °C; il suo peso specifico è di 7,87 g/cmc. Il ferro è polimorfo: a temperatura ambiente e fino a 769 °C è stabile la forma α , ferromagnetica, con un reticolo cristallino cubico centrato ; tra 769 e 910 °C è stabile la forma β , che ha lo stesso reticolo ma non è più ferromagnetica; tra 910 e 1390 °C è stabile la forma γ con reticolo cubico a facce centrate e tra 1390 °C e il punto di fusione è stabile la forma δ , con reticolo simile a quello della forma α .
- Inoltre il ferro ha la proprietà di magnetizzarsi quando è sottoposto ad un campo magnetico.

ALLOTROPIA DEL FERRO

Il ferro puro, al variare della temperatura, si presenta in quattro forme allotropiche, diverse per la disposizione degli atomi nel reticolo cristallino:

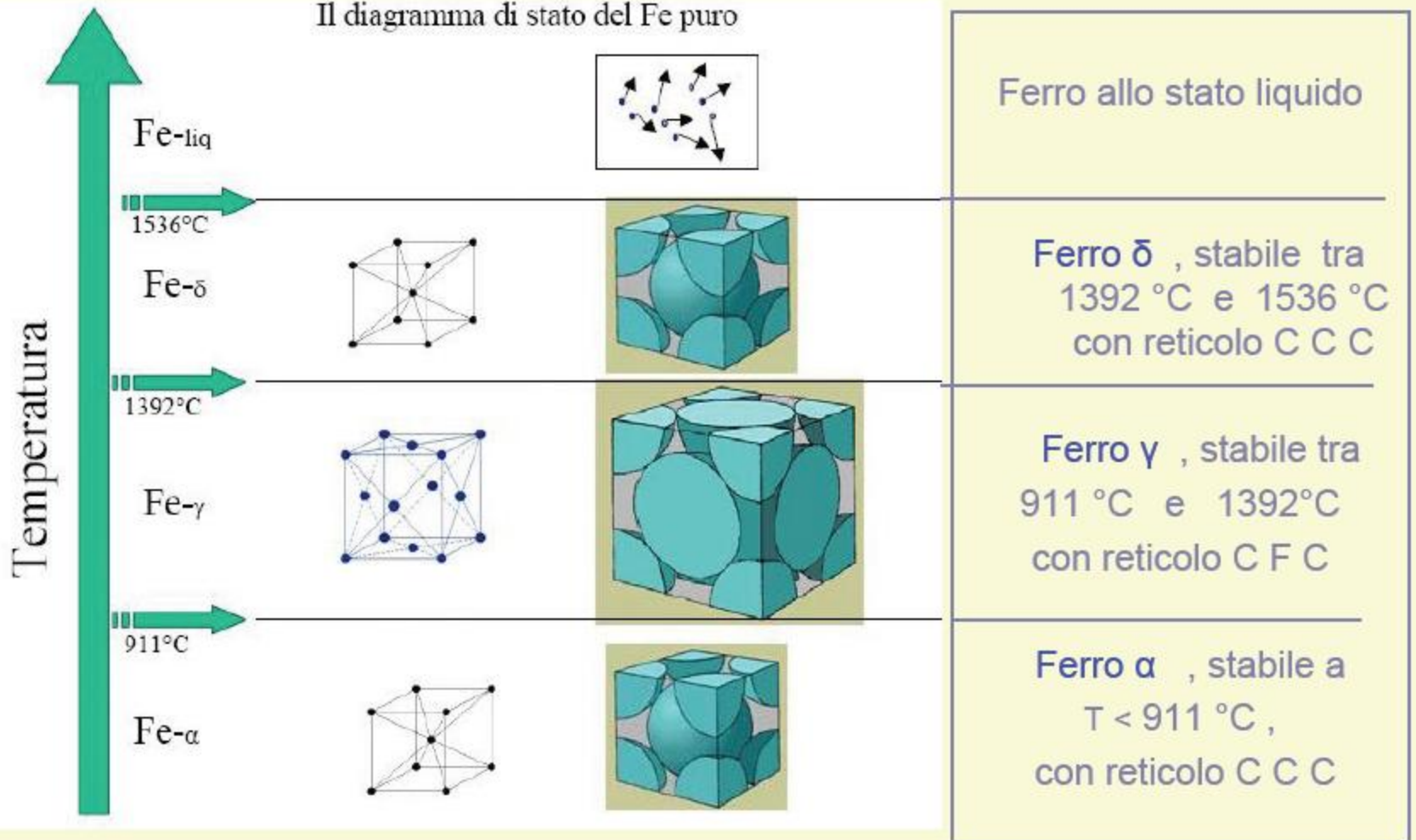
- ferro α , stabile a temperature inferiori a $769\text{ }^{\circ}\text{C}$, con reticolo C C C;
- ferro β , stabile tra $769\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $911\text{ }^{\circ}\text{C}$, con reticolo C C C
- ferro γ , stabile tra $911\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1392\text{ }^{\circ}\text{C}$, con reticolo C F C
- ferro δ , stabile a temperature da $1392\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1536\text{ }^{\circ}\text{C}$ con reticolo C C C

La capacità del ferro di accogliere nel suo reticolo atomi di carbonio rende possibile la fabbricazione delle cosiddette leghe ferrose ossia della ghisa e dell'acciaio, note fin dall'antichità.

Intervallo Temperatura	Forma Stabile	Tipo Cella	Caratteristiche
$20 < t < 911\text{ }^{\circ}\text{C}$	ferro α ferro β	C C C	Solubilità per il Carbonio Molto bassa
$911 < t < 1392\text{ }^{\circ}\text{C}$	ferro γ	C F C	Solubilità per il Carbonio Elevata
$1392 < t < 1536\text{ }^{\circ}\text{C}$	ferro δ	C C C	Solubilità per il Carbonio Bassa

Diagramma di stato del Fe

Il diagramma di stato del Fe puro



PROPRIETA' MECCANICHE DEI MATERIALI

Forze esterne agenti sui materiali sono causa di deformazioni mediante processi in parte elastici e in parte viscosi.

Le trasformazioni possono essere di natura reversibile sia dal punto di vista meccanico che termodinamico, come le variazioni di lunghezza e degli angoli di legami, o irreversibili termodinamicamente.

Proprietà meccaniche dei materiali

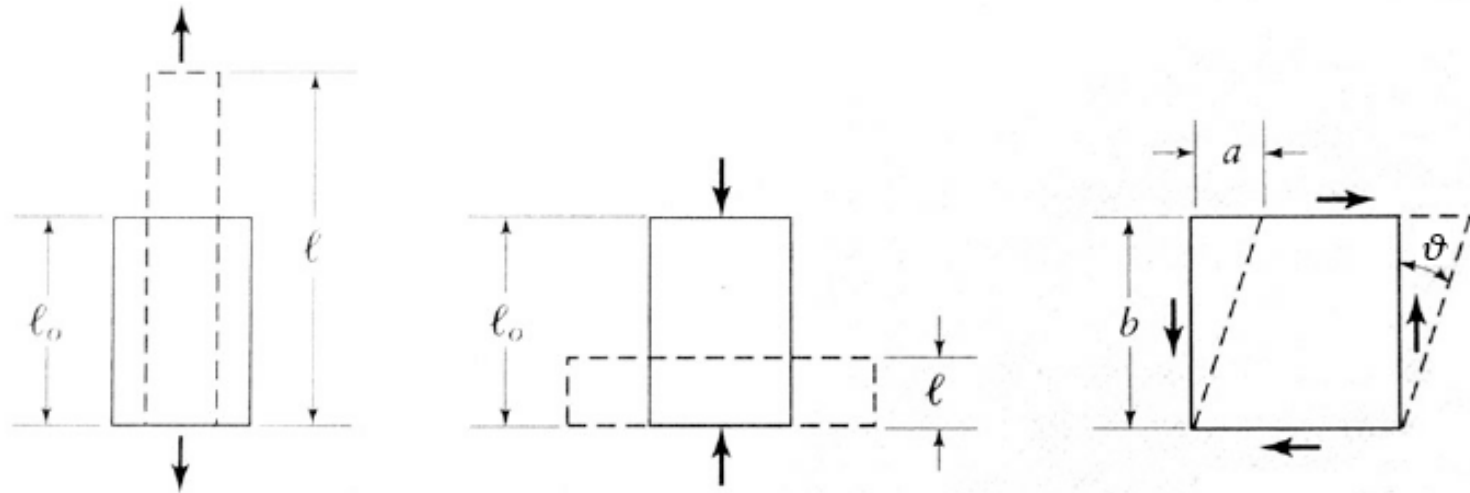
- ✓ *Resistenza*: la capacità di resistere ad una forza applicata senza fratturarsi.
- ✓ *Elasticità*: la capacità di ritornare alle dimensioni proprie.
- ✓ *Plasticità*: la capacità di conservare la forma imposta.
- ✓ *Duttilità*: la capacità di essere tirati in fili.
- ✓ *Malleabilità*: la capacità di essere laminati.
- ✓ *Anelasticità*: deformazione elastica dipendente dal tempo
- ✓ *Scorrimento viscoso*: capacità di deformarsi permanentemente ad un grado dipendente dal tempo di applicazione del carico
- ✓ *Fragilità*: la tendenza a fratturarsi se sottoposto ad un carico, soprattutto se di tipo impulsivo. I materiali fragili non mostrano segni premonitori dell'imminente frattura.
- ✓ *Resilienza*: la capacità di assorbire lavoro per fratturarsi in maniera fragile.
- ✓ *Tenacità*: la capacità di resistere alla frattura con grande deformazione.
- ✓ *Durezza*: resistenza all'abrasione e all'indentazione, in generale alla deformazione plastica.

Introduzione al comportamento meccanico

- Conoscere il comportamento meccanico è importante per le lavorazioni per deformazione plastica. Le lavorazioni plastiche comprendono:
 - deformazione pezzi spessi (forgiatura, laminazione, estrusione, trafilatura in barre e fili);
 - deformazione lamiera (piegatura, stiratura, centrifugazione, imbutitura, lavoro di pressa).
- Inoltre è importante conoscere le relazioni sforzo/deformazione/rottura per progettare stampi, scegliere utensili e progettare l'equipaggiamento opportuno.

Aspetti fondamentali

- Tipicamente per produrre un filo mettiamo il materiale in tensione,
- per un albero motore usiamo la compressione,
- per fare un foro per punzonatura, sottoponiamo il materiale a taglio.



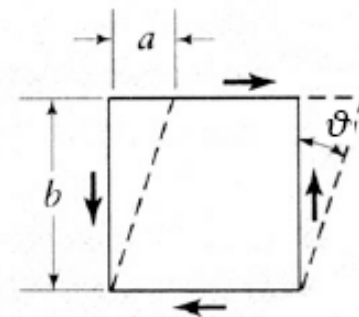
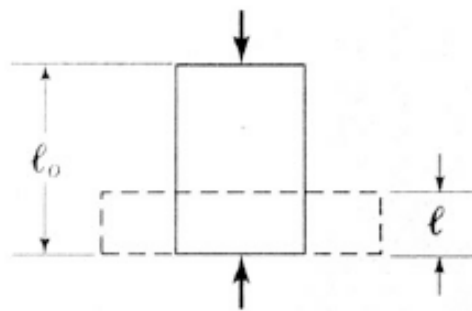
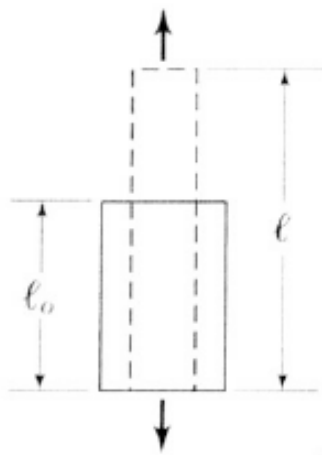
Allungamenti e deformazioni

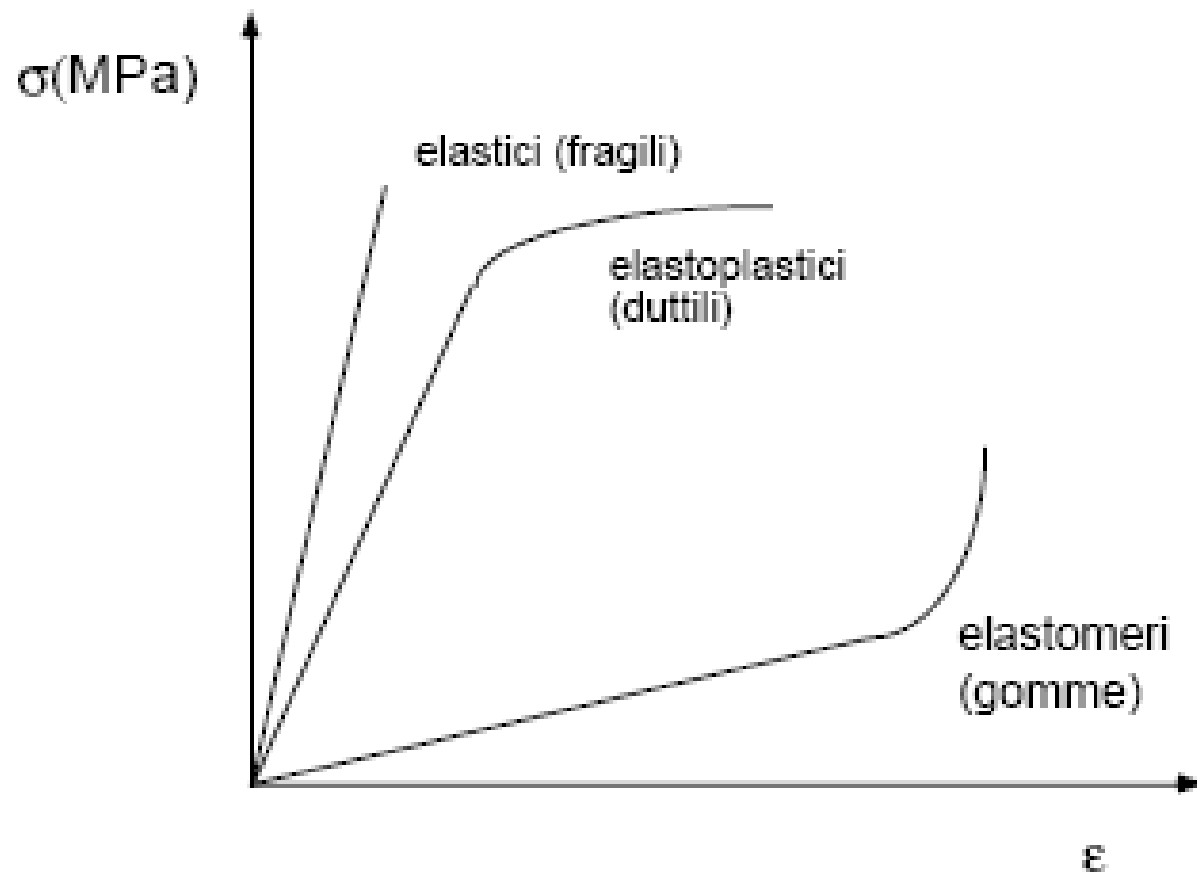
- Allungamento: $\Delta l = l - l_o$

Piccole deformazioni

- Deformazione lineare (def. ingegneristica): $\varepsilon_E = \frac{\Delta l}{l_o} = \frac{l - l_o}{l_o}$

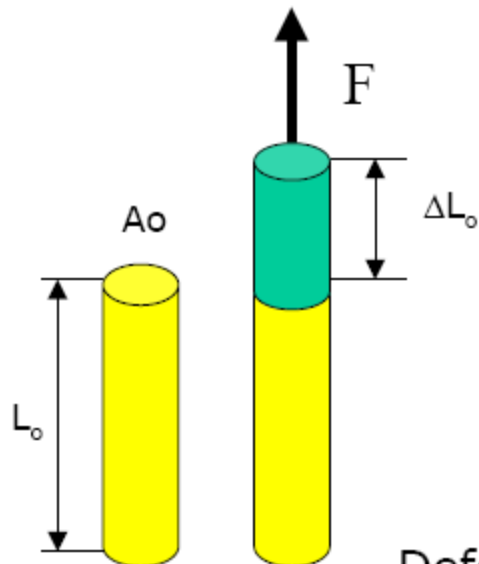
- Deformazione lineare (def. vera): $\varepsilon_T = \ln \frac{l}{l_o} = \ln(1 + \varepsilon_E)$





Proprietà dei materiali

- Comportamento elastico



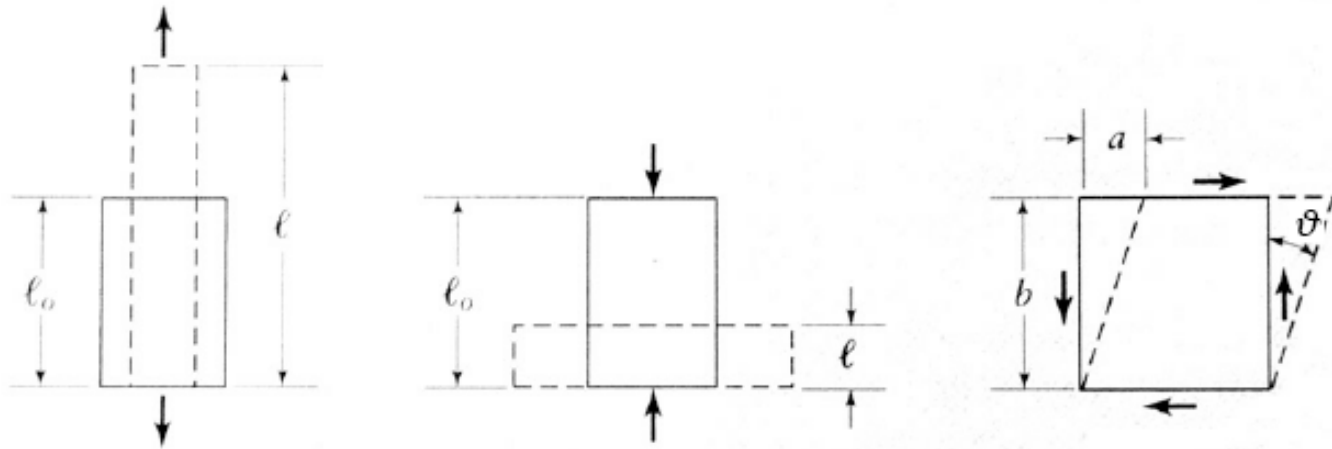
Un materiale sottoposto a trazione subisce una deformazione

$$\text{Sforzo nominale } \sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Pa}$$

$$\text{Deformazione nominale } \varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0}$$

Deformazione a taglio

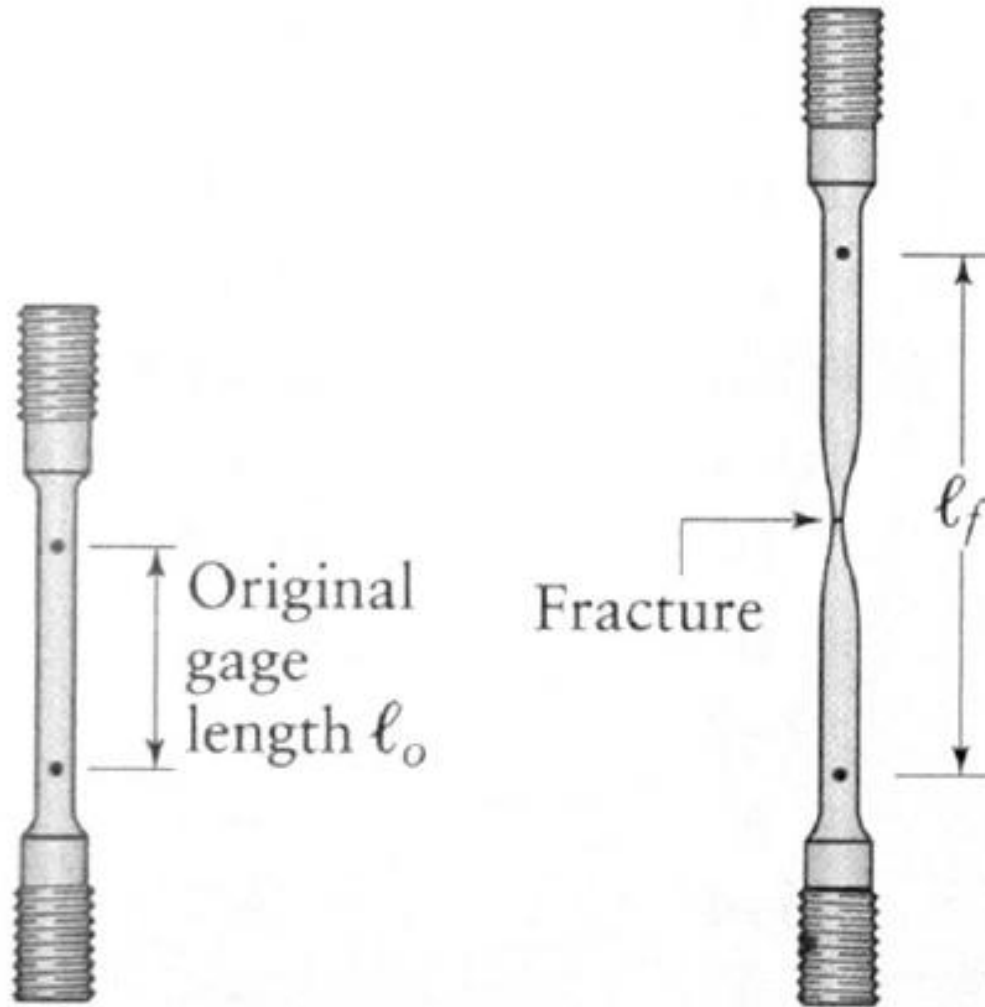
- Deformazione angolare: $\tan \vartheta = \frac{a}{b} = \gamma$



Sforzi e deformazioni

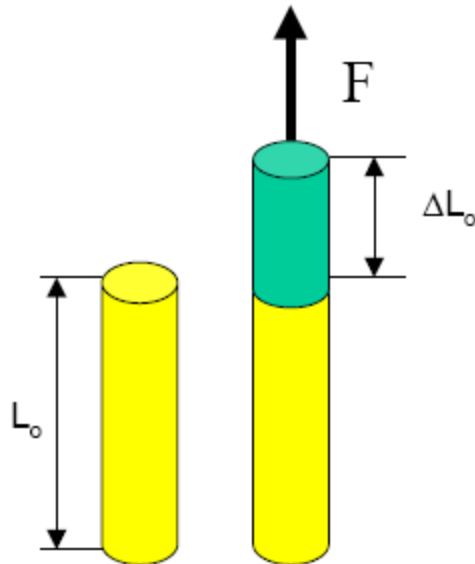
- In meccanica si preferisce usare:
 - sforzi al posto dei carichi
 - deformazioni al posto di allungamenti
- Sforzi e deformazioni e la legge che li lega sono dipendenti dal materiale ma indipendenti dalla forma e dimensioni
- Carichi e allungamenti invece dipendono anche dalla forma e dimensione del pezzo

Test di tensione



Proprietà dei materiali

- Comportamento elastico

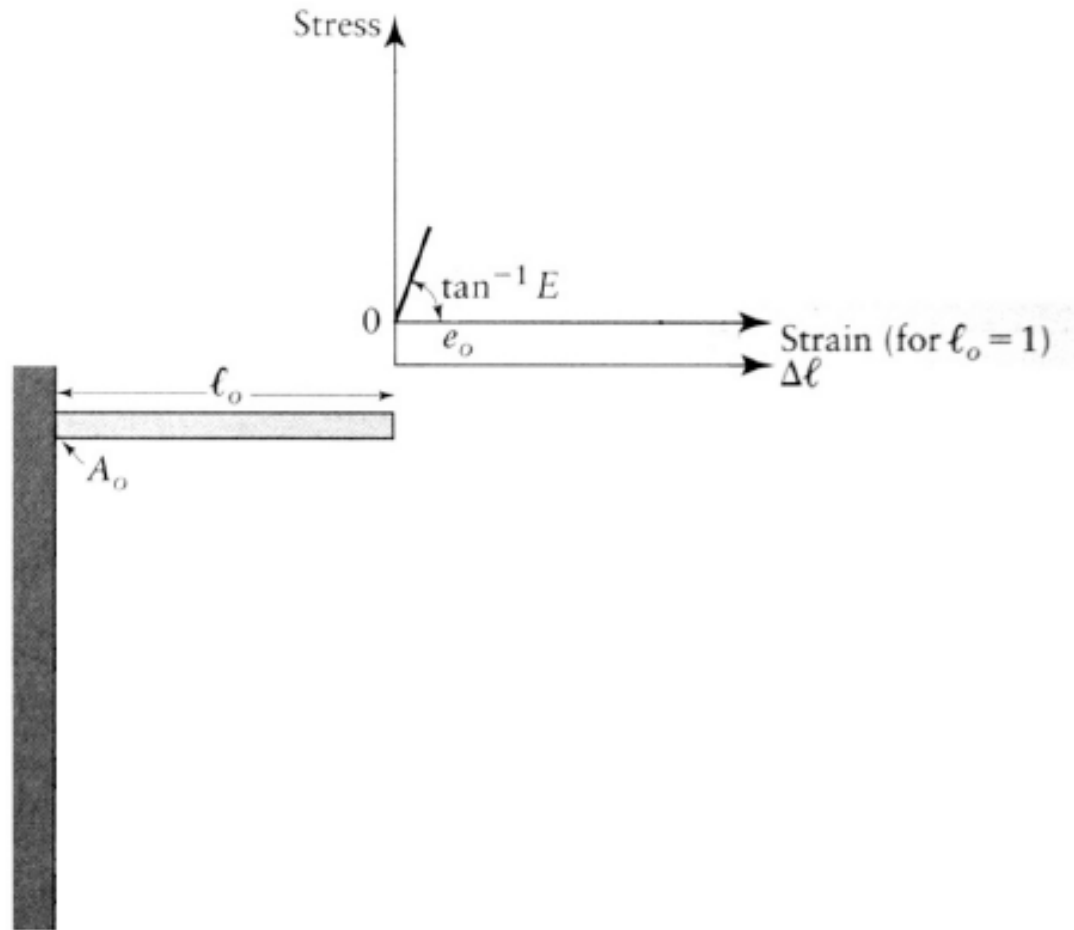


Un materiale sottoposto a trazione subisce una deformazione

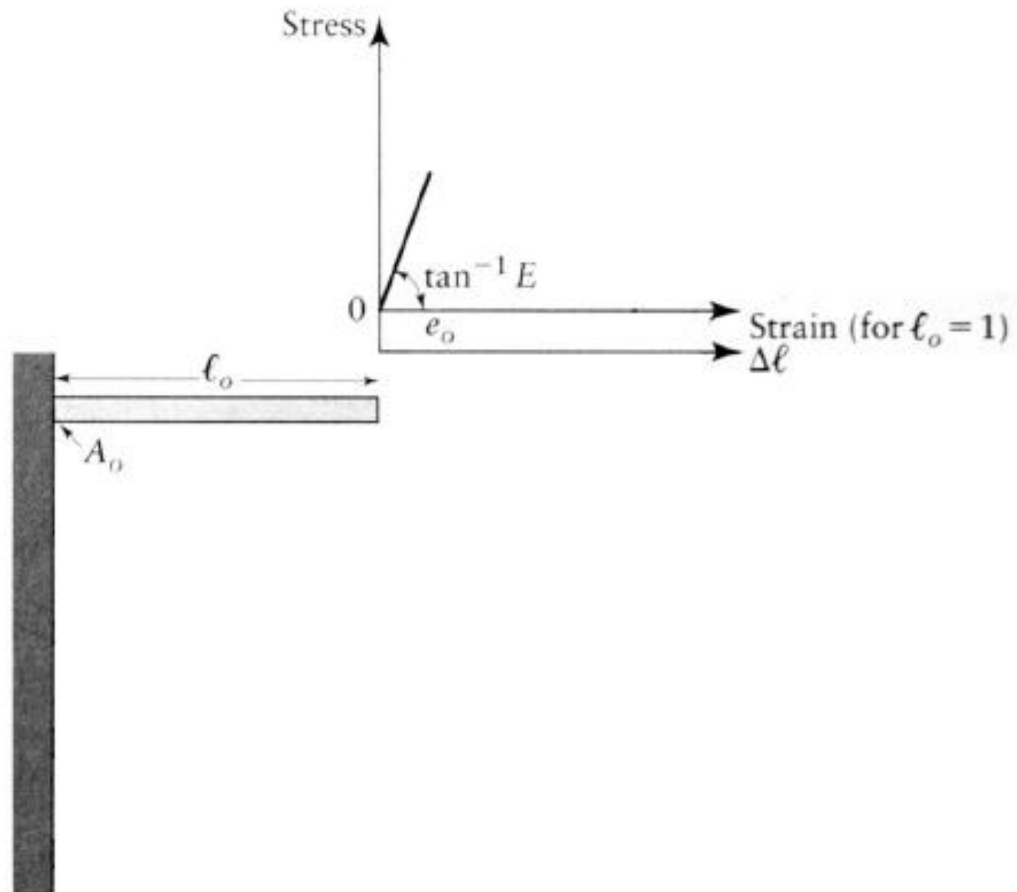
Cessata la forza applicata il materiale ritorna alle dimensioni originali

Comportamento Elastico

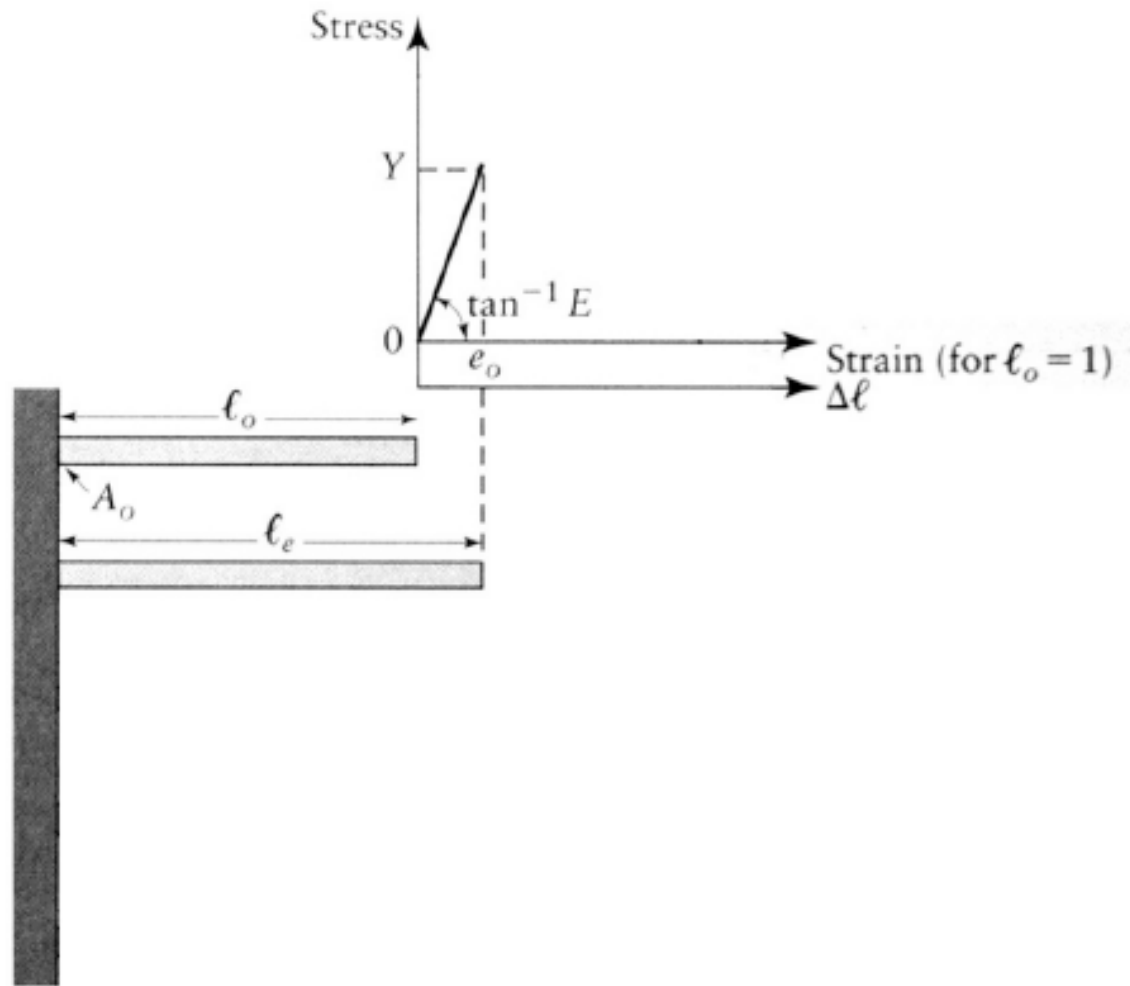
Tensione: tratto elastico lineare



Tensione: tratto elastico lineare continua

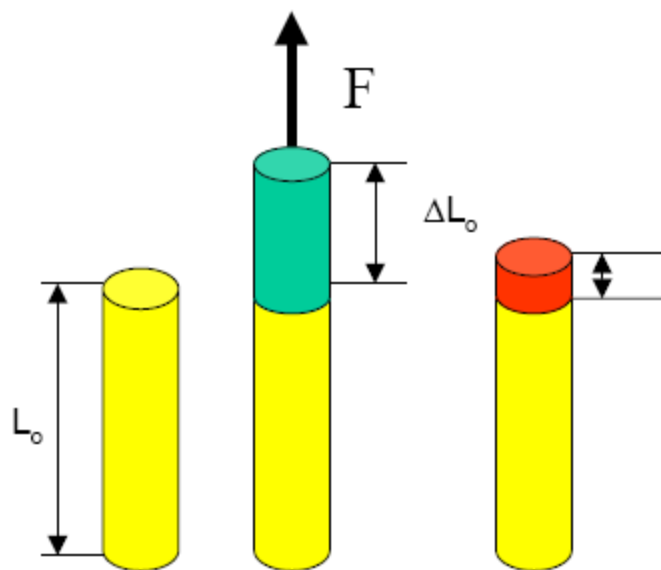


Tensione: limite elastico



Proprietà dei materiali

- Comportamento plastico

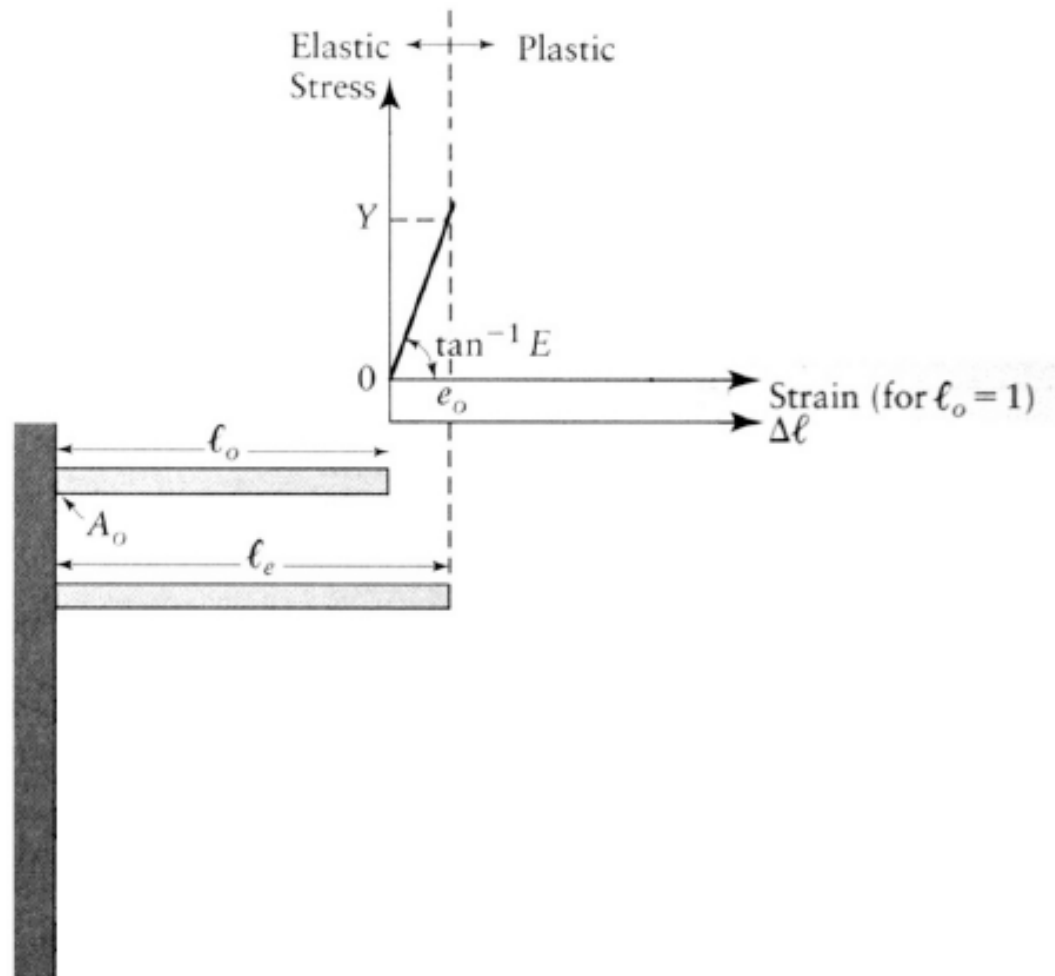


Un materiale sottoposto a trazione subisce una deformazione

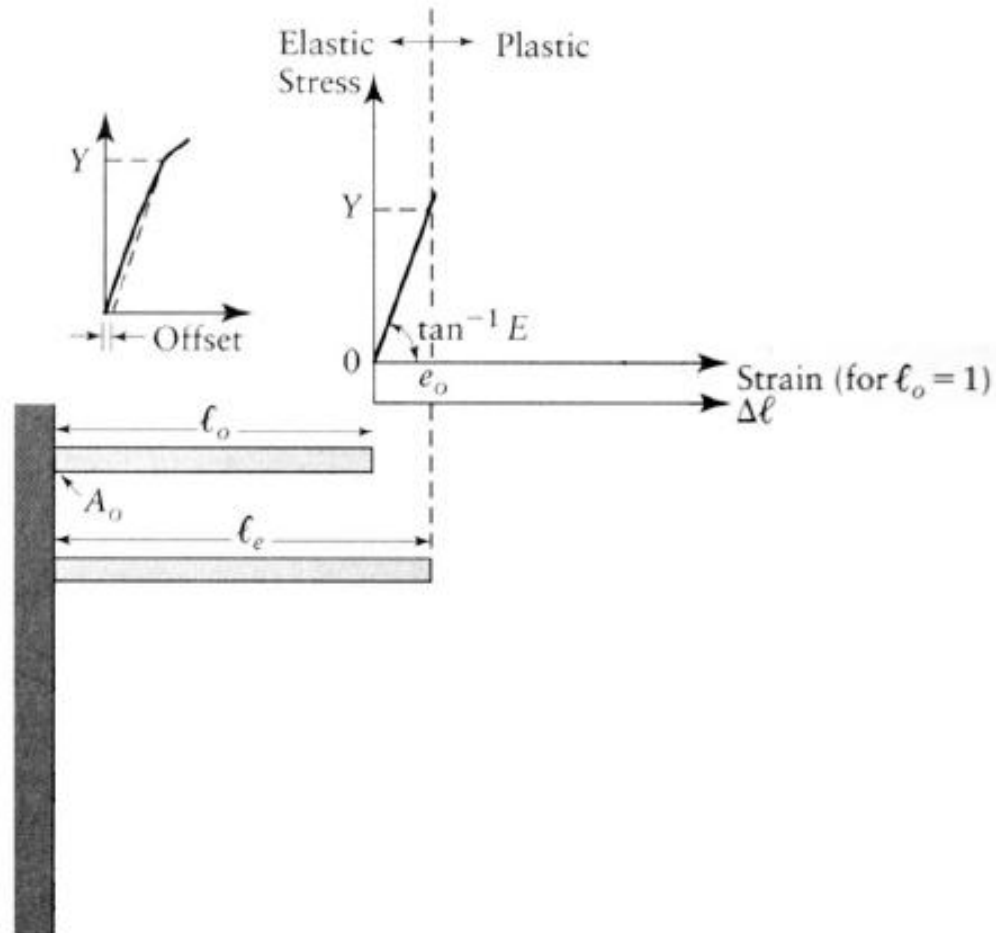
Cessata la forza applicata il materiale **NON** ritorna alle dimensioni originali

Comportamento Plastico

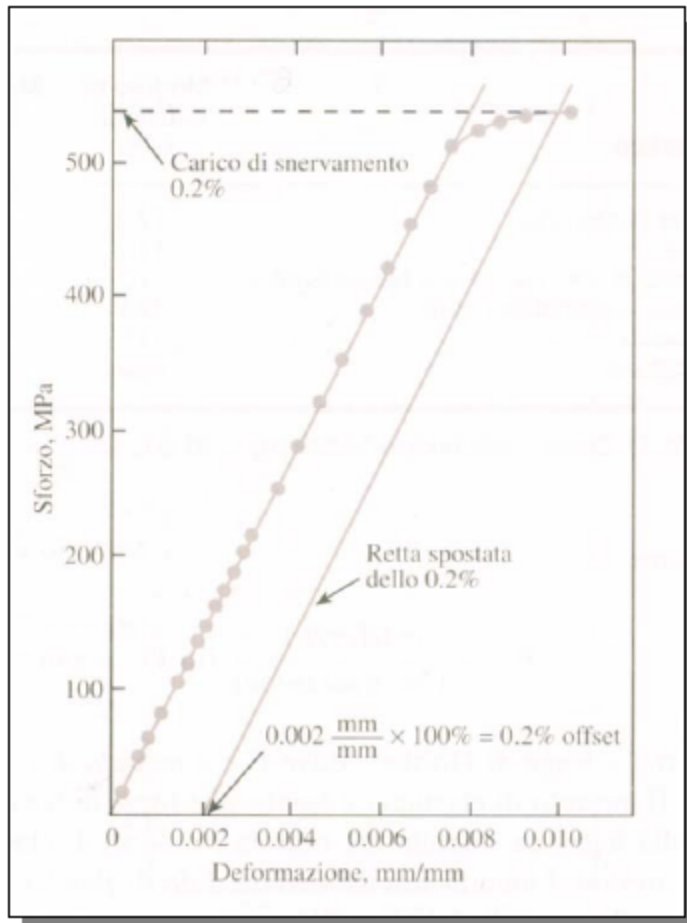
Tensione: deformazione plastica



Tensione: limite di snervamento (def. 0.2%)



Carico di snervamento

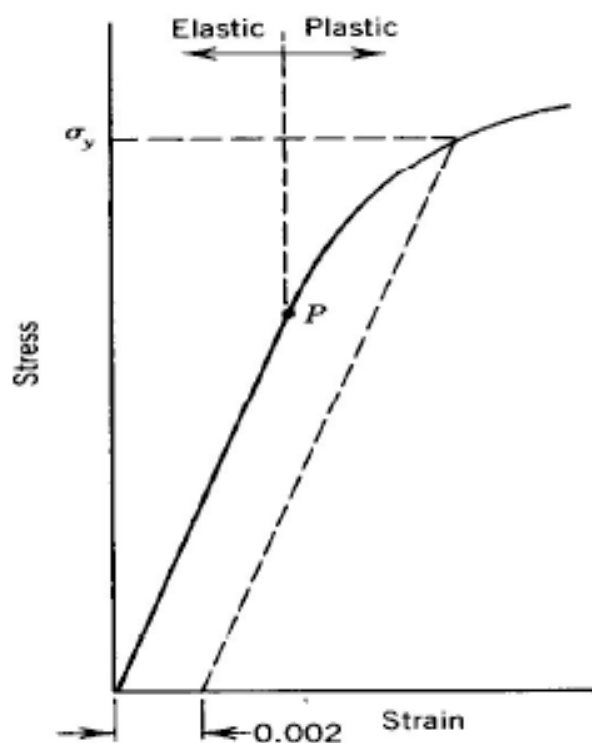


Sforzo in corrispondenza del quale si ha una fissata deformazione plastica permanente residua nella prova di trazione.

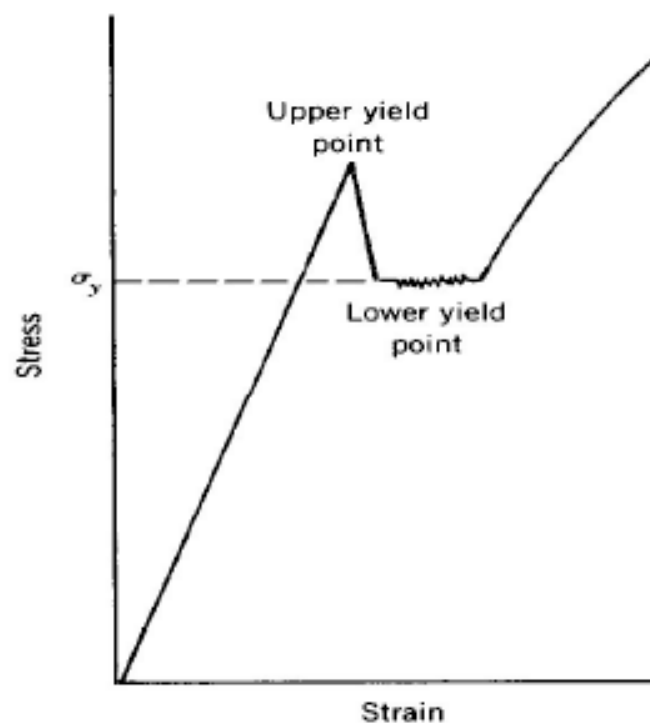
Normalmente il carico di snervamento è determinato per lo 0,2% di deformazione

Tale valore è arbitrario, in considerazione della specifica necessità si possono considerare anche altri valori

Punto di snervamento



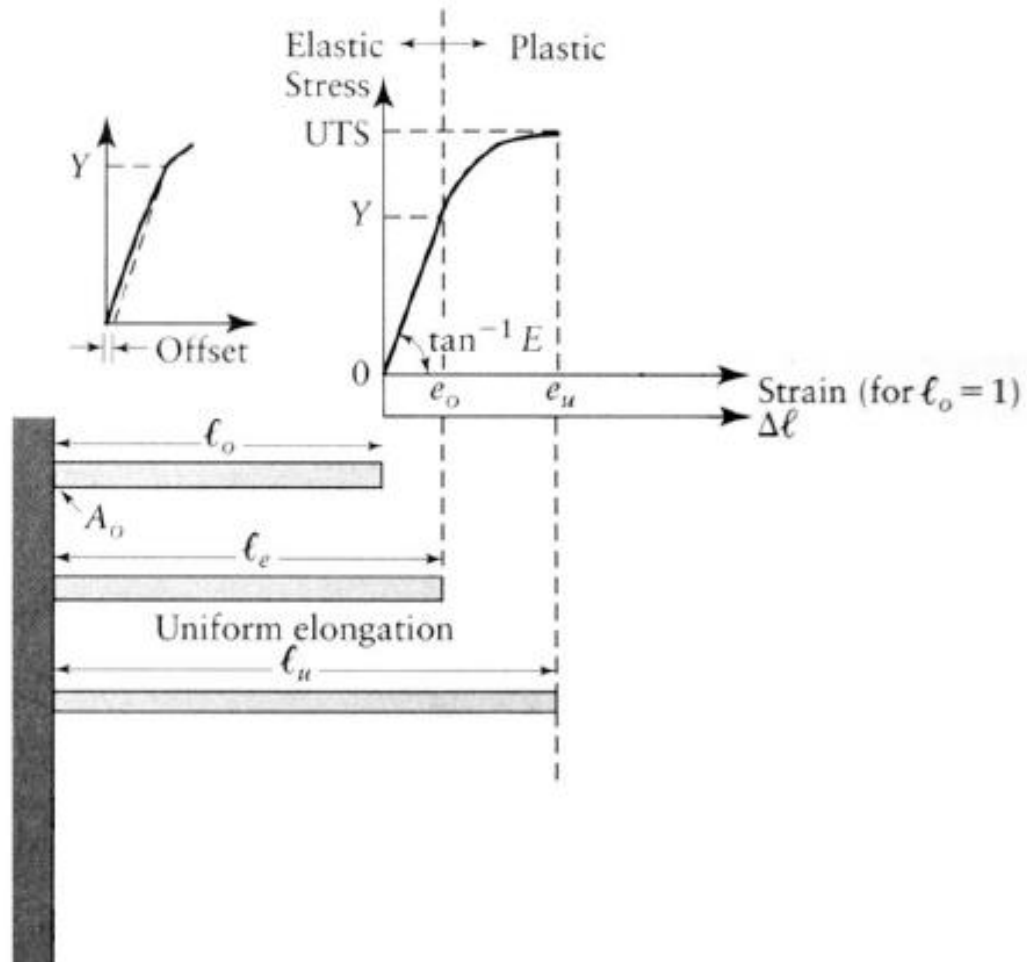
(a)



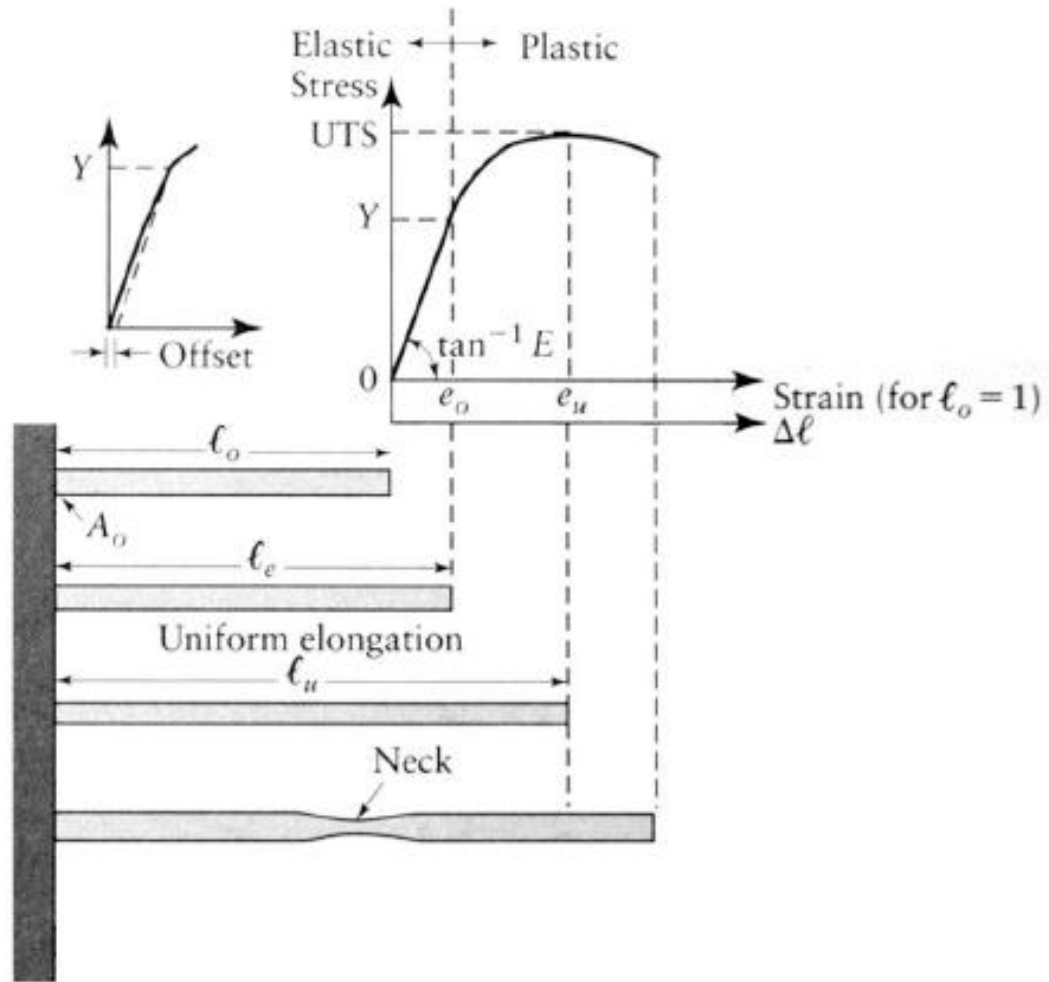
(b)

- Definizione punto di snervamento ingegneristico (0.2% di deformazione plastica residua)
- Punto di snervamento e bande di scorrimento nei metalli duttili

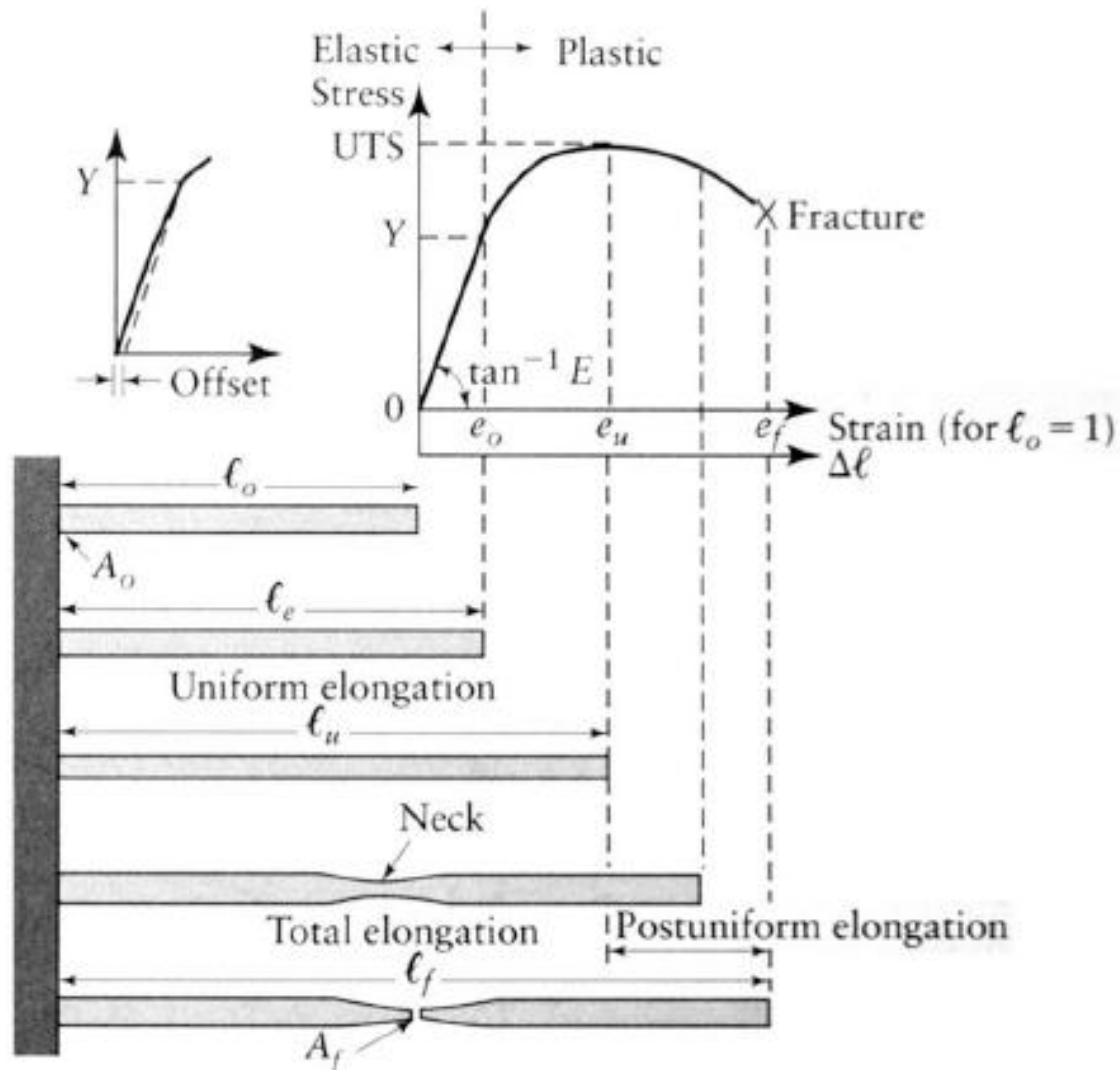
Tensione: limite ultimo



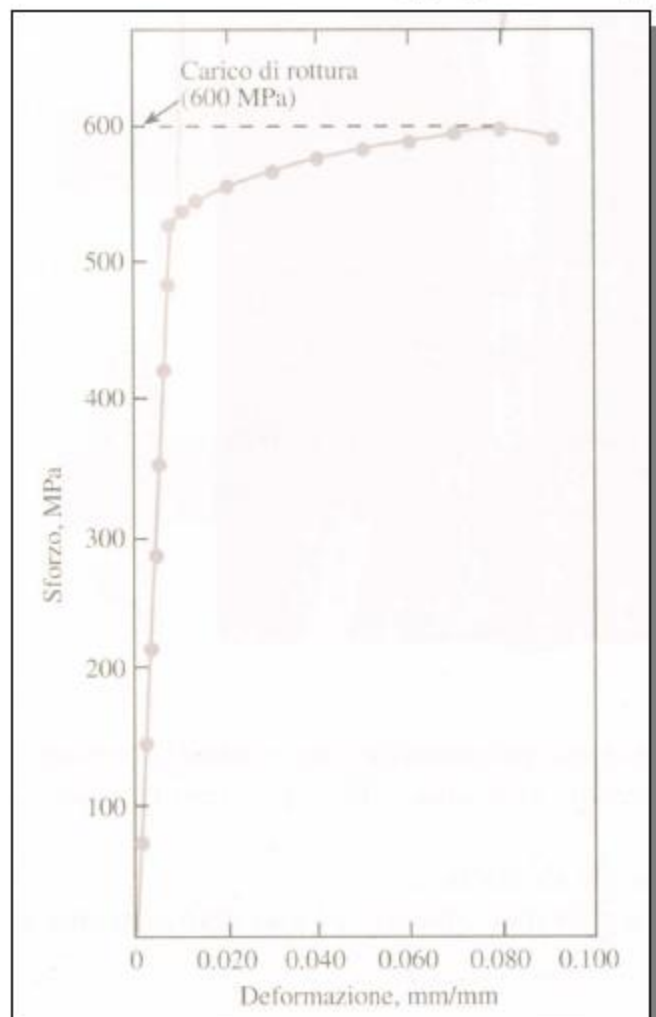
Tensione: strizione



Tensione: frattura

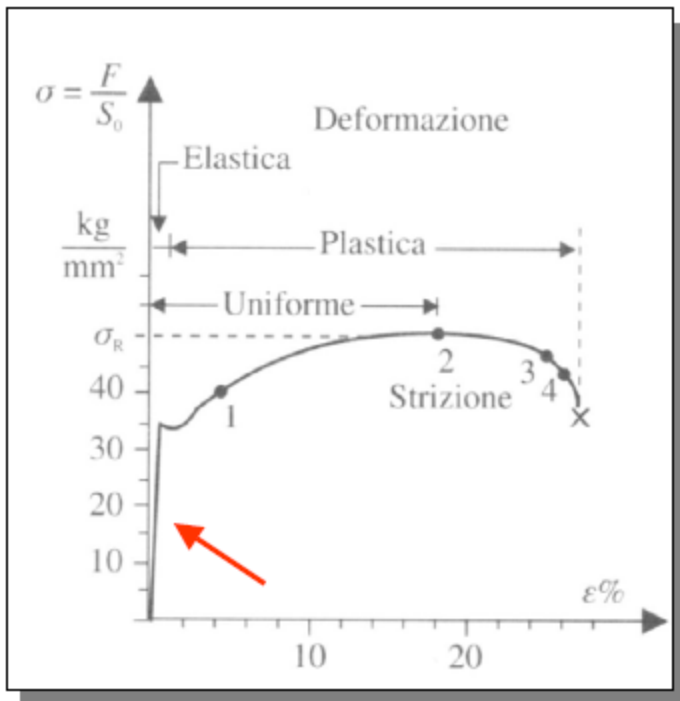


Carico di rottura



Sforzo massimo raggiunto nel diagramma nominale sforzo-deformazione

Il carico di rottura si calcola tracciando una riga orizzontale al valore massimo della curva sforzo-deformazione



Legge di Hooke

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad \text{Pa}$$

E = modulo di Young

E è un parametro che caratterizza la resistenza del solido alla deformazione uniaxiale ed è detto *modulo di Young* o *modulo di elasticità*

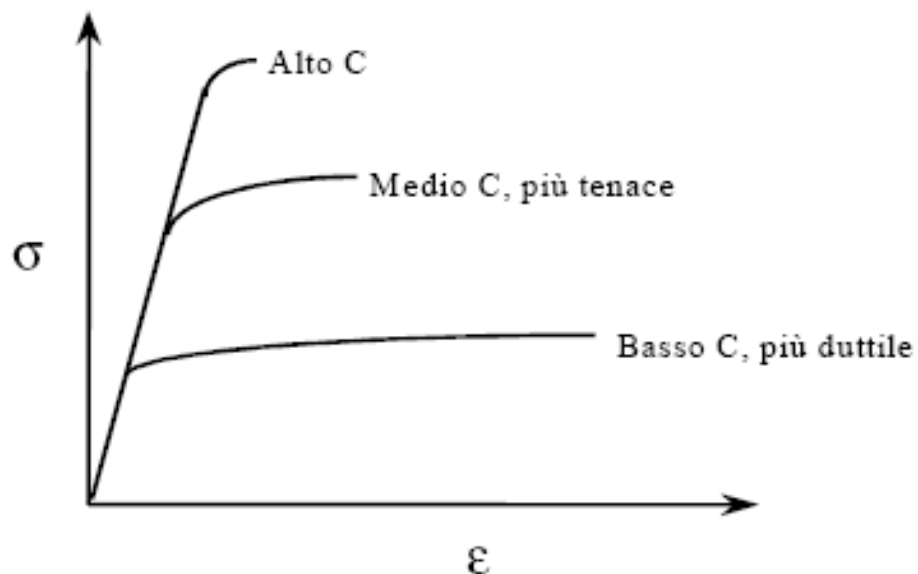
Valori del modulo di Young per materiali diversi.

Materiale	<i>E</i> (Gpa)	Materiale	<i>E</i> (GPa)
Diamante	10 ³	Ti e sue leghe	85-130
WC	500-600	Zn e sue leghe	45-95
SiC	450	Al e sue leghe	70-80
Al ₂ O ₃	300-400	Mg e sue leghe	40-45
TiC	320	GFRP*	10-40
Ni	215	Legno II alle fibre	10-15
Acciai	195-215	Legno I alle fibre	0,5-1
CFRP**	100-200	Materie plastiche	10 ⁻¹ -5
Rame e sue leghe	120-150	Polimeri espansi	10 ⁻³ -10 ⁻²

* Polimeri rinforzati con fibra di vetro.

** Polimeri rinforzati con fibra di carbonio.

Il modulo elastico risente dell'alligazione, il modulo elastico della lega segue la legge delle miscele. L'aggiunta di piccole frazioni in volume di legante non produce apprezzabili variazioni di modulo di elasticità. Infatti gli acciai al carbonio (C fino a 1.2% in peso) hanno lo stesso modulo elastico e diversa deformabilità (vedi figura seguente).



I materiali anisotropi possiedono più moduli elastici, per ciascuna direzione di misura (ad esempio legno e materiali compositi).

Deformazione elastica lineare: legge di Hooke

- Caso uniassiale: modulo di elasticità o di Young:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{MPa;GPa,MPa;-})$$

- Nel caso del taglio:

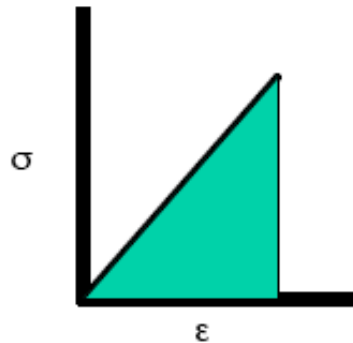
$$\tau = G\gamma \quad (\text{MPa;GPa,MPa;-})$$

- Resilienza (lavoro per portare il materiale a snervamento = energia per portare a rottura il materiale in campo elastico):

$$\text{Resilienza} = \frac{Y\varepsilon_o}{2} = \frac{Y^2}{2E} \quad (\text{J/m}^3)$$

Resilienza

- Capacità del materiale di assorbire energia mentre viene deformato elasticamente



$$U_r = \int_0^{\epsilon_y} \sigma d\epsilon$$

Caso elastico-lineare

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_y \epsilon_y \quad U_r = \frac{Y^2}{2E}$$

materiali resilienti hanno alto snervamento e basso modulo elastico

Proprietà dei materiali

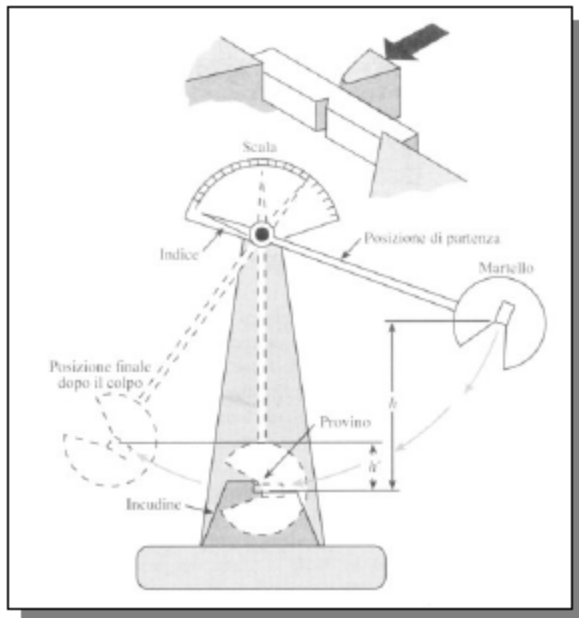
- Resilienza

È la capacità di un materiale di assorbire energia quando è deformato in modo elastico

In pratica è definita dal lavoro occorrente per rompere con un sol colpo un'asta del materiale in esame, riferito all'unità di superficie della sezione in cui si verifica la rottura.

Il reciproco dell'indice di resilienza viene assunto come indice di fragilità.

Materiali di elevata resilienza sono detti tenaci, a differenza di quelli fragili, aventi piccolo valore di resilienza e quindi poco resistenti agli urti.

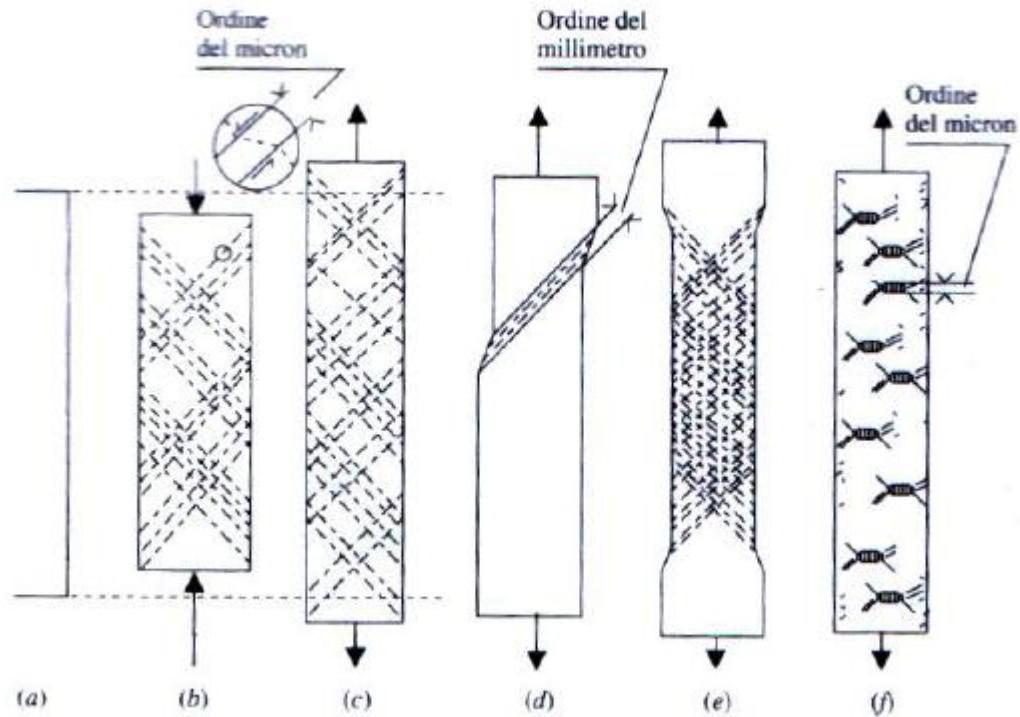


Pendolo di Charpy

Una volta superati i limiti di elasticità, la deformazione anaelastica è due tipi,

Formazione di bande di scorrimento a taglio diffuse

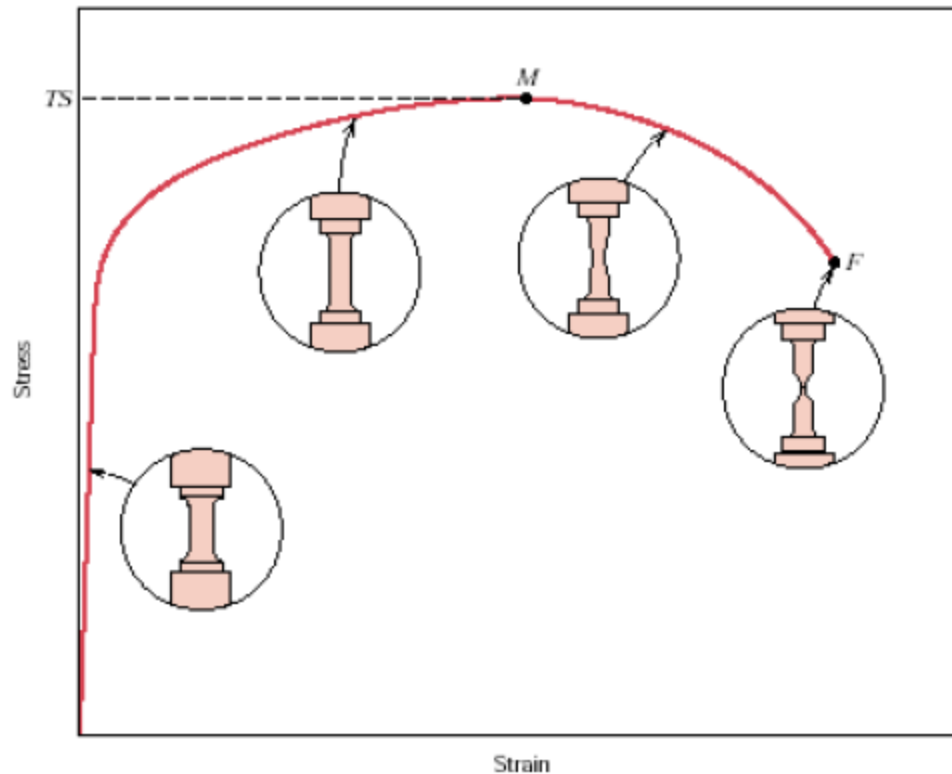
Formazione di microcavità (craze) di forma lenticolare e diametro di qualche micron. La formazione di craze provoca un aumento di volume, e nel caso tali cavità coalescano si perviene a rottura fragile del provino



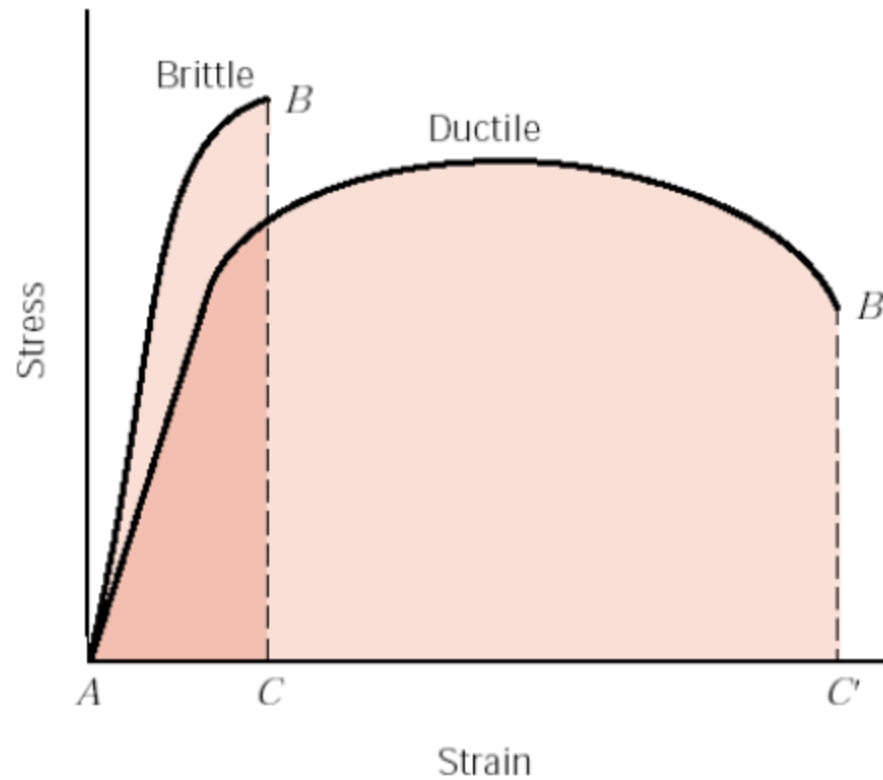
Proprietà dei materiali

- Comportamento a rottura

FIGURE 7.11
Typical engineering stress-strain behavior to fracture, point F . The tensile strength TS is indicated at point M . The circular insets represent the geometry of the deformed specimen at various points along the curve.



Proprietà dei materiali



Comportamento a trazione di un materiale fragile (Brittle) e di uno duttile (Ductile)

Proprietà dei materiali

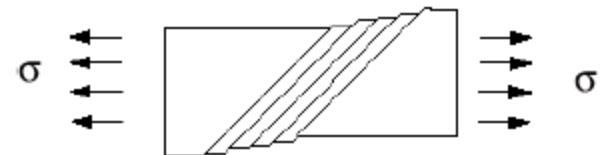
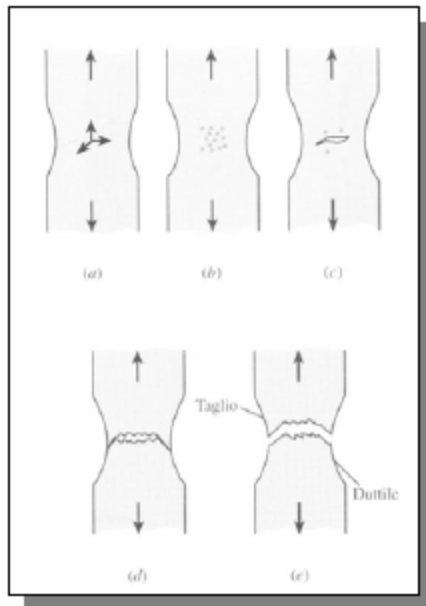
- Comportamento a rottura

Rottura duttile

Rottura che avviene dopo una deformazione plastica.

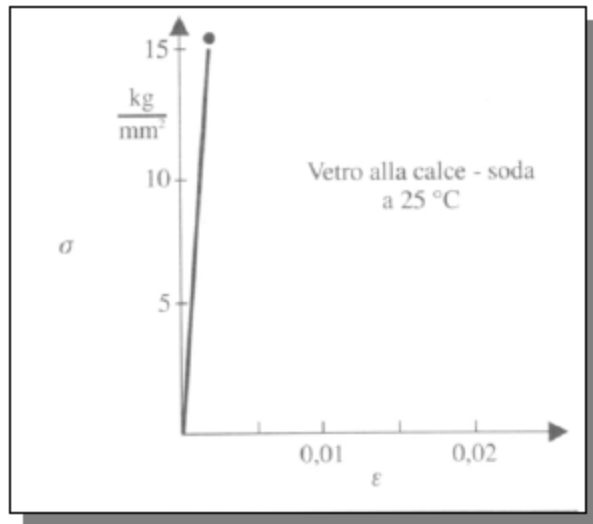
Il cedimento che mette fine al comportamento elastico è causato dallo scorrimento dei piani cristallini, che si verifica su piani inclinati di circa 45° rispetto alla direzione di applicazione della forza dove le tensioni di tipo tangenziale (t) sono massime.

Tipica dei metalli



Proprietà dei materiali

- Comportamento a rottura



Rottura fragile

Rottura che avviene dopo una piccola o in assenza di deformazione plastica.

Il cedimento consiste nella perdita di coesione fra gli atomi, fenomeno che porta al distacco frontale del materiale.

Tipica dei ceramici e di alcuni metalli



Duttilità

- E' pari all'ammontare di deformazione plastica del materiale prima di arrivare a rottura. Si misura dai due segni dell'estensimetro sui pezzi rotti ricombaciandoli:

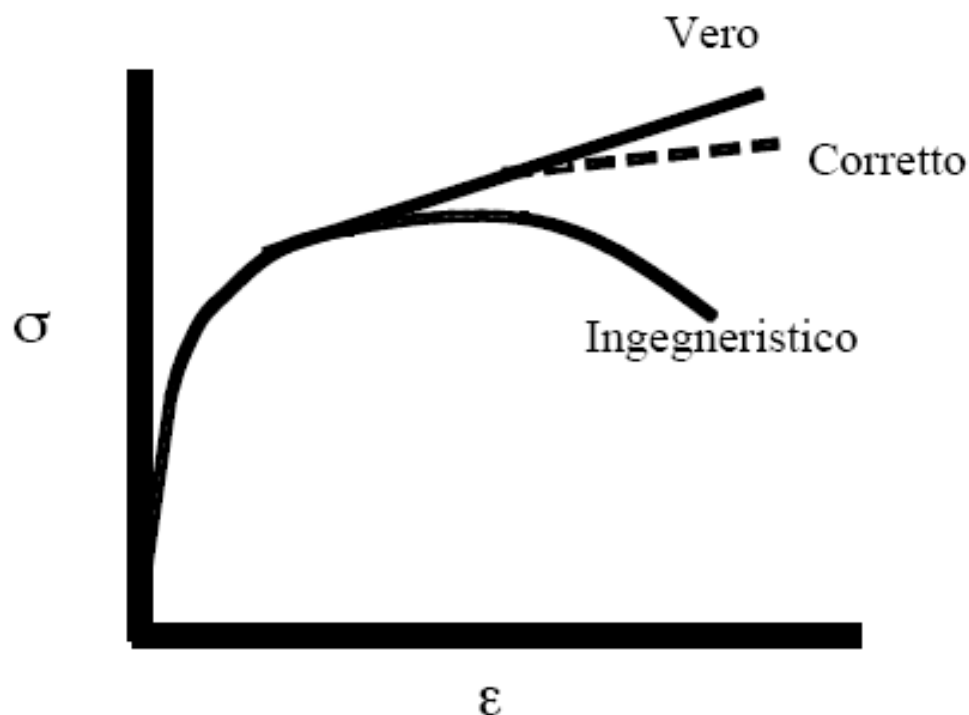
$$\%EL = \left(\frac{l_f - l_o}{l_o} \right) \times 100$$

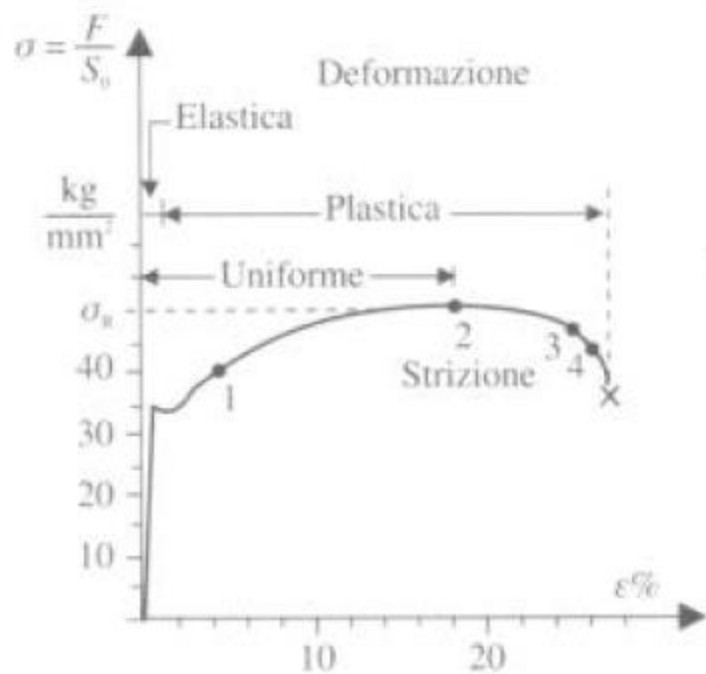
- In termini di sezione; si misura l'area della strizione:

$$\%AR = \left(\frac{A_o - A_f}{A_o} \right) \times 100$$

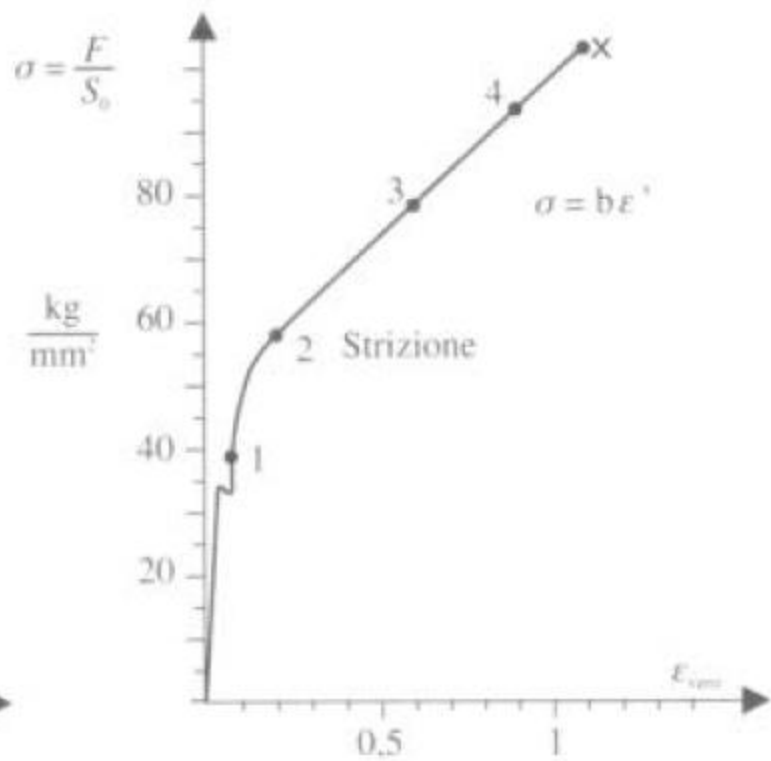
Curva sforzo vero - deformazione vera

- Si ottiene correggendo la curva sforzo-deformazione misurata con la deformazione vera (\ln) e lo sforzo vero (considerando la strizione):





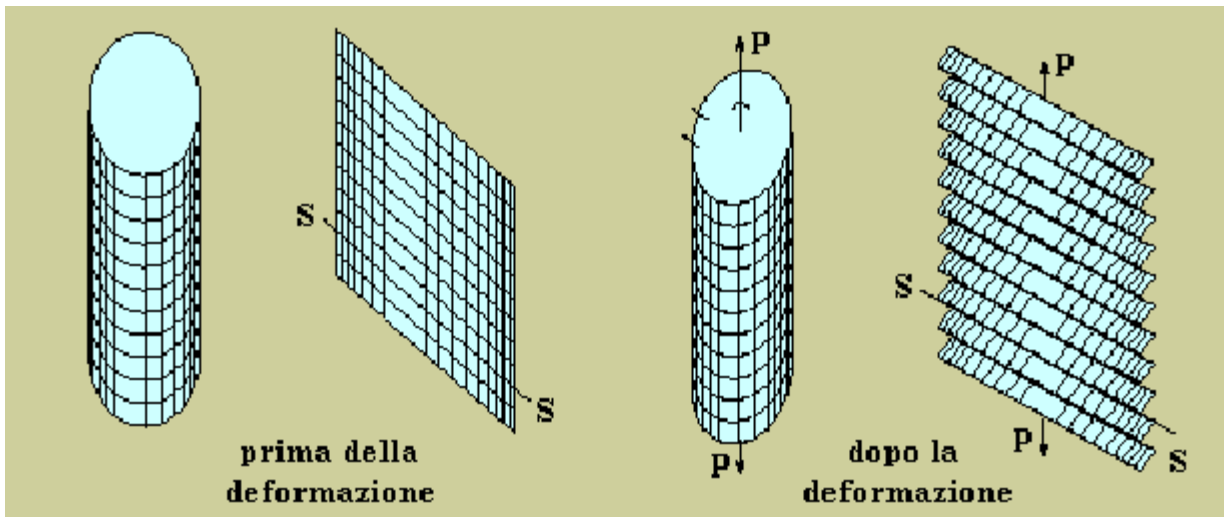
Curva nominale



Curva reale

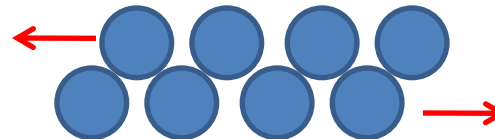
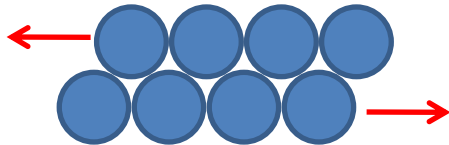
Deformazione plastica

- Il comportamento meccanico dei metalli è legato al fenomeno dello scorrimento
- Un solido soggetto ad uno sforzo si deforma plasticamente
- La deformazione ha luogo sui sistemi di scorrimento, e provoca dei gradini di scorrimento
- L'effetto macroscopico è l'allungamento permanente del pezzo tirato!
- Lo scorrimento spiega perché la resistenza reale dei metalli è molto inferiore di quella teorica calcolabile in base all'energia del legame metallico
- Inoltre, lo scorrimento conferisce duttilità ai materiali metallici



Sistemi di scorrimento

- I sistemi di scorrimento sono individuati da piani compatti e direzioni compatte
- I piani compatti sono piani preferenziali di scorrimento perché è richiesta meno energia per muovere un piano cristallino sull'altro
- Analogamente, le direzioni di scorrimento sono le direzioni compatte
- Se lo scorrimento sui sistemi è ostacolato dalla presenza di difetti, diventano attivi altri sistemi di scorrimento (ad energia di attivazione maggiore)



Influenza della struttura cristallina

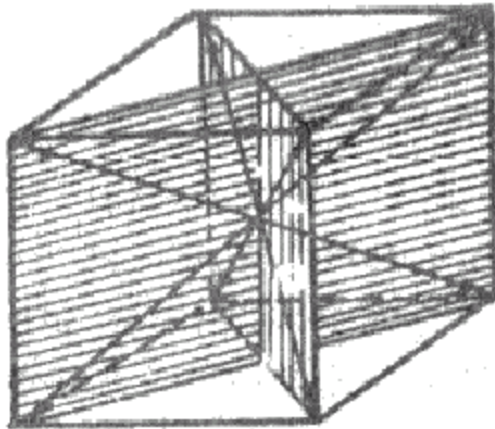
- Per ogni differente struttura cristallina esistono dei sistemi di scorrimento
- Per la struttura CCC i sistemi compatti sono meno compatti dei sistemi per CFC ed EC
- I valori di forza necessari per permettere lo scorrimento nei metalli CCC perciò sono più alti

Struttura	piani	Numero di piani	direzioni	Direzioni per piano	Numero di sistemi
CFC	{111}	4	$\langle 110 \rangle$	3	12
CCC	{110} {112} {123}	6	$\langle 111 \rangle$	2	12
EC	{0001}	1	$\langle 1120 \rangle$	3	3

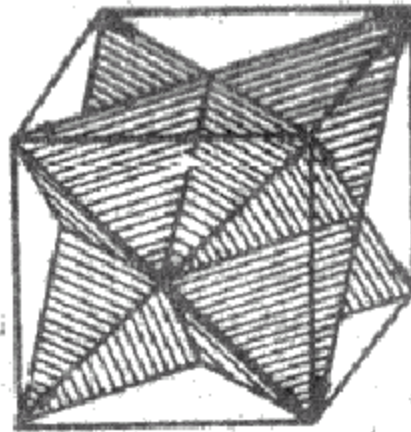
Piani di scorrimento

- I piani a massima densità per i tre tipi di strutture sono rappresentati

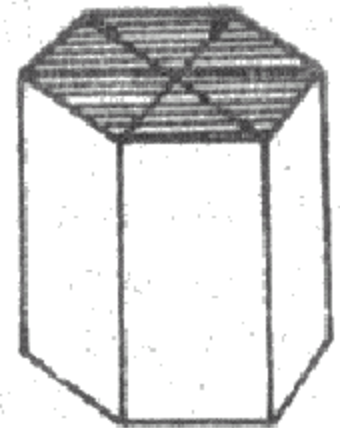
CCC



CFC



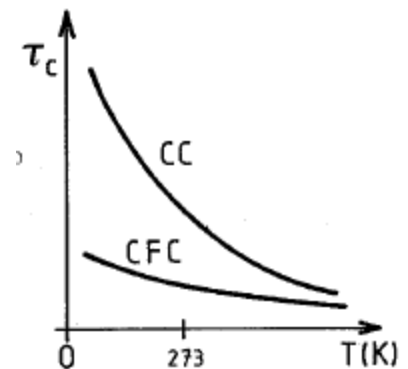
EC



Sforzo critico di taglio

- E' lo sforzo τ_c richiesto per provocare lo scorrimento di un metallo puro monocristallino
- Quando lo sforzo di taglio agente sul piano di scorrimento e nella direzione di scorrimento (tensione risolta) raggiunge il valore τ_c avviene lo scorrimento
- Lo sforzo critico di taglio è molto alto nei metalli CCC

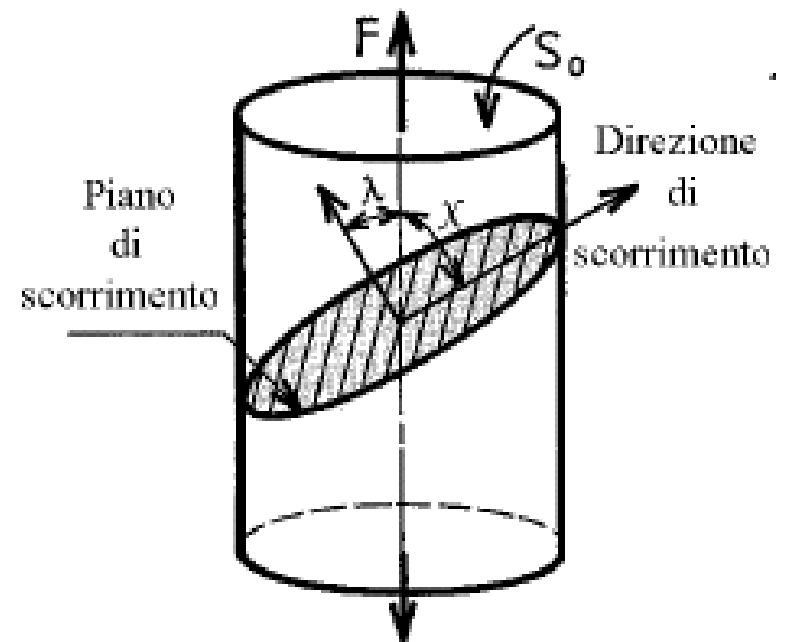
Metallo	struttura	Sforzo critico di taglio (MPa)
Zn	EC	0.18
Mg	EC	0.77
Cd	EC	0.58
Ag	CFC	0.48
Cu	CFC	0.65
Fe	CCC	27.5
Mo	CCC	49.0



Legge di Schmid

- Si suppone di applicare una forza di trazione ad un monocristallo
- La componente di taglio di $F\tau$ nella direzione di scorrimento è $F \cos(\chi)$
- L'area del piano di scorrimento è $A\tau = A/\cos(\lambda)$
- La tensione agente sul piano di scorrimento e nella direzione di scorrimento (tensione di taglio risolta) allora è:
- $\tau = F\tau/A\tau = F \cos \lambda / A\tau = (F/A) \cos(\lambda) \cos(\chi)$
- Se $\chi = \lambda = 45^\circ$ la tensione di taglio risolta è massima

- χ angolo tra la direzione della forza e la direzione di scorrimento
- λ angolo tra la direzione della forza e la normale al piano di scorrimento



Numero di sistemi di scorrimento

- Nei metalli EC ci sono pochi sistemi di scorrimento (3) di conseguenza è difficile che il sistema di scorrimento sia orientato favorevolmente allo scorrimento. I metalli EC sono in genere piuttosto fragili
- Nei metalli CFC ci sono 12 sistemi di scorrimento, e quindi è molto più probabile che un sistema di scorrimento si trovi in posizione tale che gli angoli siano 45° . I metalli CFC sono piuttosto duttili
- Nei metalli CCC ci sono molti sistemi di scorrimento (ad energia di attivazione maggiore) questo conferisce ai metalli CCC buona resistenza meccanica ed anche buona duttilità

LE IMPERFEZIONI DEI CRISTALLI

Parlando di struttura cristallina, si fa implicitamente riferimento a cristalli perfetti.

I cristalli reali, invece, contengono sempre imperfezioni o difetti, e molte fra le proprietà più importanti dei materiali cristallini, sono determinate dai tipi di imperfezione in essi presenti.

Tali difetti possono classificarsi come:

- difetti **di punto**,
- difetti **di linea**,
- difetti **di superficie**.

DIFETTI NEI SOLIDI CRISTALLINI

I difetti influenzano:

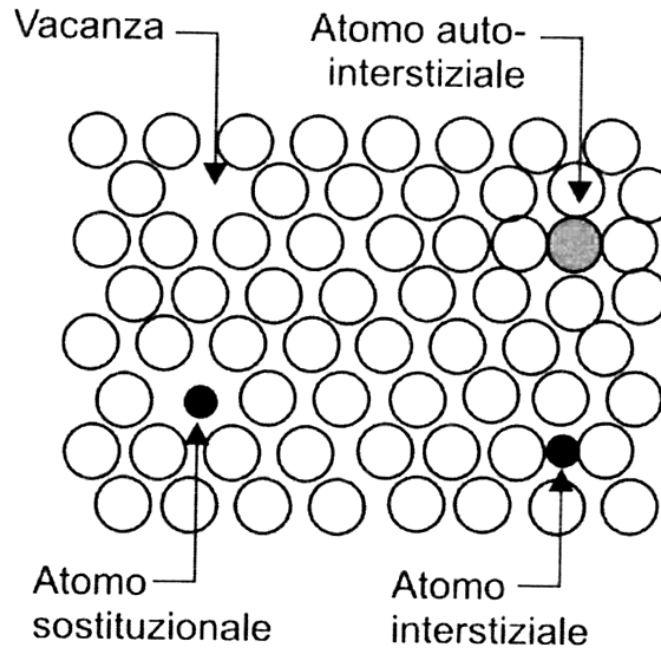
- proprietà fisiche
- proprietà meccaniche
- proprietà tecnologiche (deformabilità a freddo, conduttività elettronica dei semiconduttori, corrosione).

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

DIFETTI PUNTUALI

- Questo tipo di difetto prevede o la mancanza di un atomo nel reticolo (vacanza),
- o la presenza di un atomo più piccolo in posizione interstiziale (interstiziale),
- o un atomo diverso che sostituisce un atomo proprio del reticolo (sostituzionali).

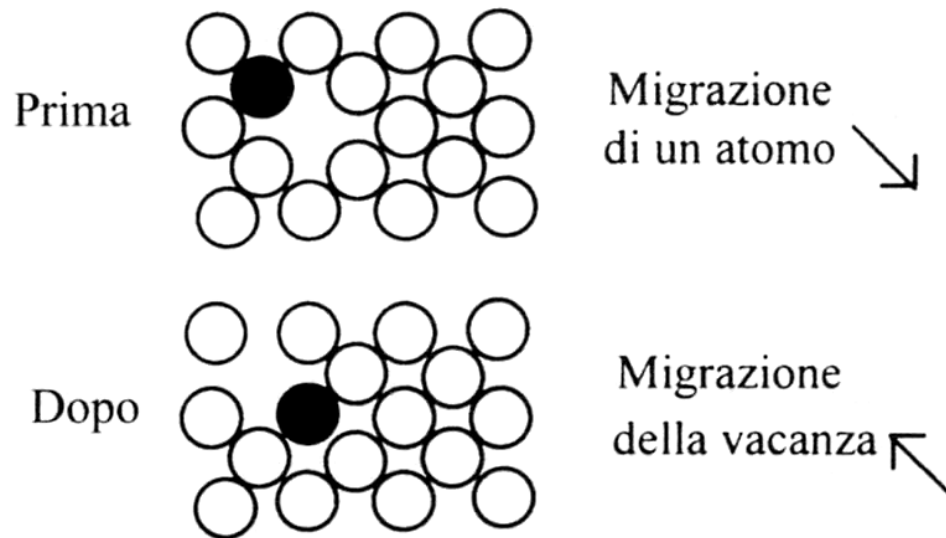
Il **difetto di punto** più semplice è la **vacanza**, costituito da un sito atomico dal quale è assente un atomo:



Analogamente può succedere che qualche atomo si collochi negli spazi tra gli atomi (interstizi) della struttura cristallina, generando in tal modo un difetto **interstiziale**

La presenza di difetti puntiformi permette il movimento degli atomi (o degli ioni) all'interno dei solidi, senza apprezzabili distorsioni di reticolo, come rappresentato in figura.

Analogamente si può avere, anche se con maggiore difficoltà, una migrazione di atomi interstiziali



Quando atomi o molecole di natura diversa si muovono gli uni rispetto agli altri si ha il fenomeno della **diffusione**.

La diffusione di un liquido in un altro avviene piuttosto rapidamente ed è relativamente facile da visualizzare.

La diffusione si determina anche allo stato solido, ma è difficile da apprezzare dato che procede molto lentamente. Ciò è dovuto al fatto che a "spingere" atomi o ioni attraverso il reticolo di un cristallo perfetto richiede una quantità di energia molto alta.

Per rendere praticamente possibile la diffusione è necessaria la presenza di **difetti puntiformi** (vacanze) oltre, ovviamente, ad un apporto di energia (calore) dall'esterno

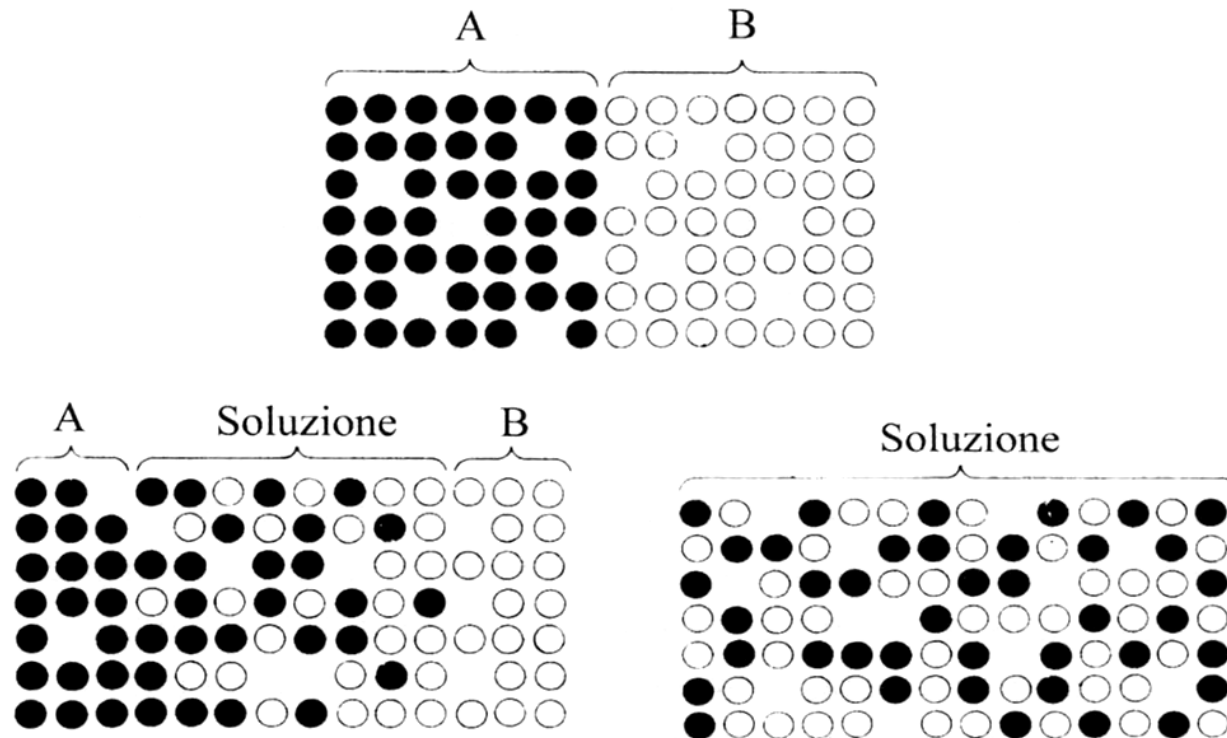
La formulazione matematica di questo processo è espressa dalla prima legge di Fick:

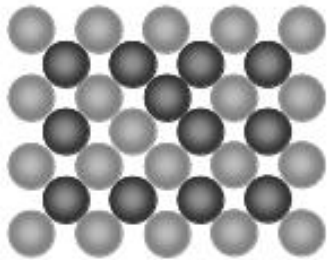
$$J_x = -D \frac{\delta C}{\delta x}$$

- ove J_x è il flusso di atomi secondo la direzione x dovuto al gradiente di concentrazione $\delta C/\delta x$
- e D è il coefficiente di diffusione (o diffusività) espresso in m^2/s
- il segno negativo indica che la direzione di diffusione è verso le basse concentrazioni.

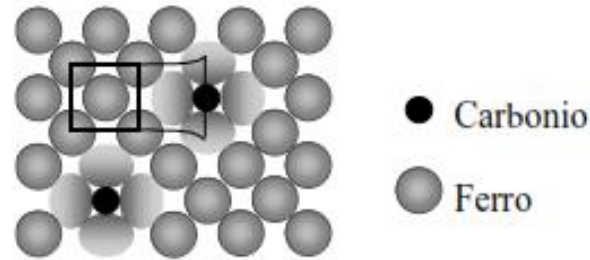
La legge di Fick ha validità generale e descrive la diffusione sia nello stato solido, sia nel liquido, sia nel gas.

In figura è presentata l'interdiffusione di due materiali, A e B. La migrazione delle vacanze favorisce lo spostamento degli atomi con un conseguente flusso di materia e variazione della composizione chimica. Infatti, anche se ogni atomo del materiale A può muoversi in ogni direzione, l'elevata concentrazione di A a sinistra del sistema determinerà un movimento casuale degli atomi A verso il materiale B. In modo analogo B diffonde in A.

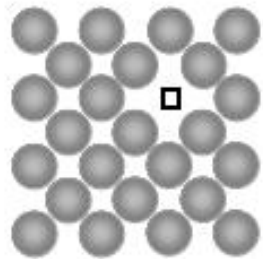




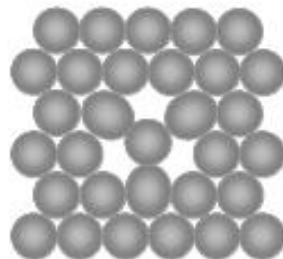
*Soluzione solida sostituzionale ordinata
(Atomi B sostituiscono atomi A nel loro reticolo)*



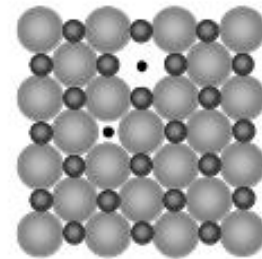
*Soluzione solida interstiziale
(Atomi B si inseriscono negli spazi interstiziali del reticolo A)*



Vacanza

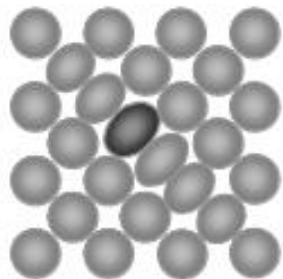


Vacanza



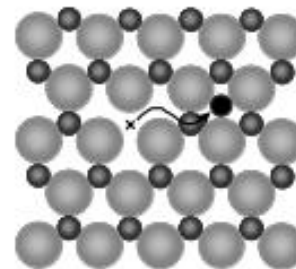
Difetto di Schottky

Nel difetto di Schottky sia il catione (ione positivo) che l'anione (ione negativo) risultano assenti dal reticolo. L'assenza di uno solo degli ioni causerebbe uno squilibrio nelle cariche elettriche, .



Difetto sostituzionale

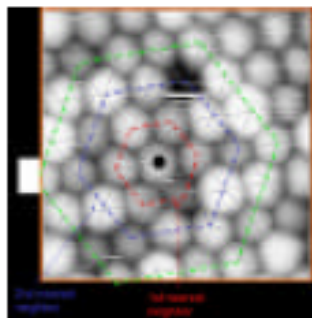
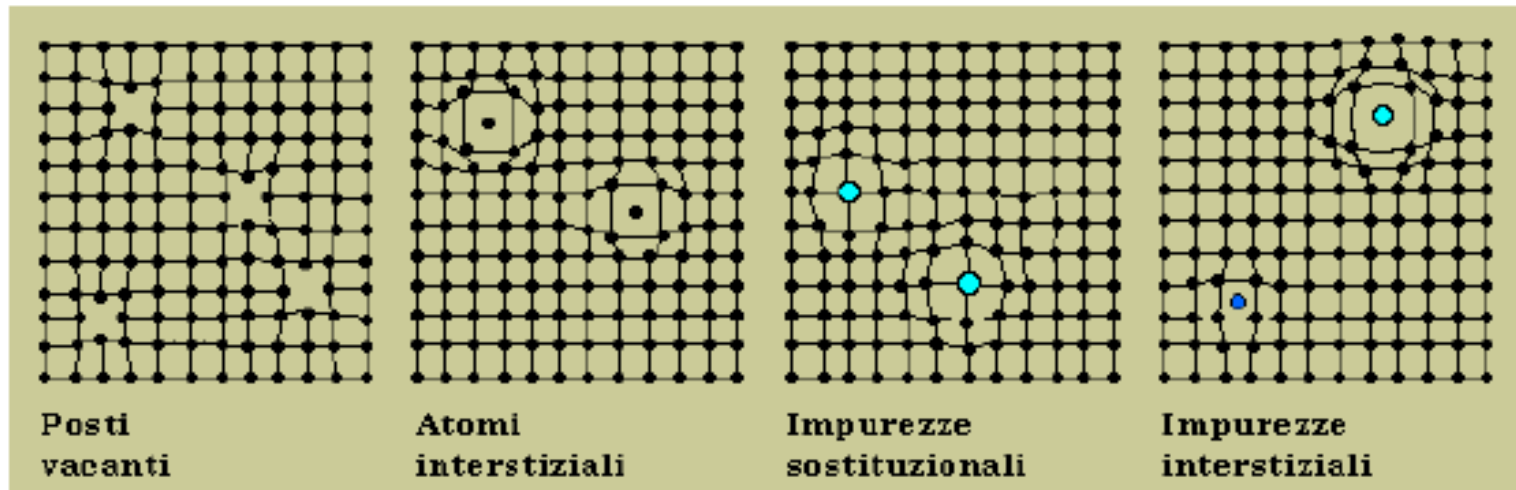
Difetti puntuali



Difetto di Frenkel

Atomo interstiziale :uno ione in genere un catione^l si sposta da una posizione regolare ad una interstiziale questi difetti hanno minore probabilità di formarsi in quanto hanno una maggiore energia di formazione rispetto agli altri.

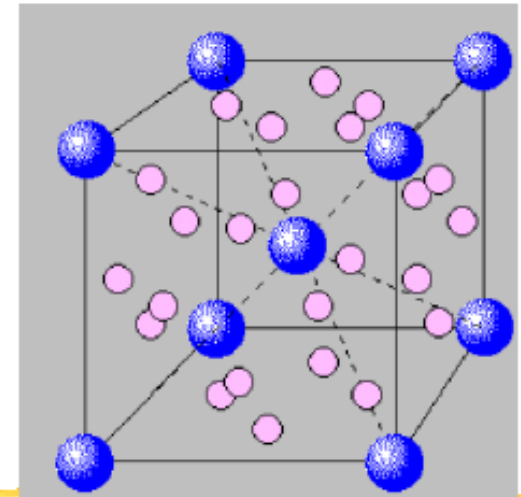
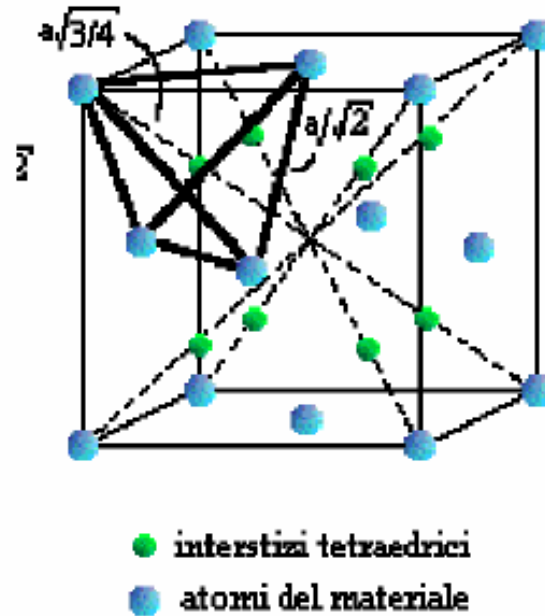
I difetti puntiformi



An STM image of a self-assembled Au cluster array. The hexagonal lines illustrate the unit cell properties of the cluster array. A defect vacancy is clearly evident. The image was taken under ultra-high vacuum conditions. Image by T. Lee.

Siti interstiziali tetraedrici

- CFC: 8 lacune tetraedriche (tutte appartenenti ad una sola cella)
- CCC: 24 lacune tetraedriche (4 per ogni faccia del cubo, celle)



Antonio Licciani | Scienza e tecnologia dei materiali

Fe α (CCC)
Raggio 0.36 Å tetraedrica

C raggio 0.8 Å
Occupava cavità ottaedrica
Energeticamente
più favorevole per anisotropia
Elastica
723 °C solubilità 0,02% in Peso di C
Occupava 0.03% posizioni ottaedriche possibili

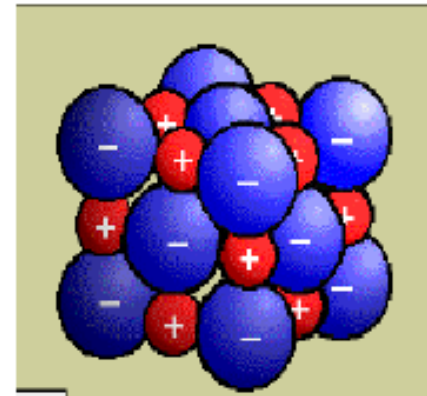
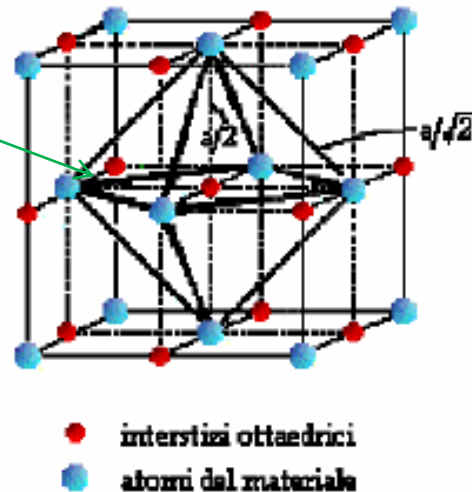
Siti ottaedrici ottaedriche

- CFC: 13 siti ottaedrici (non tutti appartenenti ad una singola cella), solo il vuoto ottaedrico al centro appartiene ad una singola cella
- CCC: 1 sito ottaedrico su ogni faccia del cubo, ed 1 per ogni spigolo (nessuno totalmente appartenente ad una sola cella)

Fe γ (CFC)
diametro 0.52 Å

C raggio 0.8 Å
Acciaio austenitico

1153 °C soluzioni solide al
2.06% in peso di C
occupati 9.8%
siti interstiziali



Difetti puntiformi



Soluzioni solide

● = Si, Ni, ecc.
sostituzionali

● = Ferro

interstiziali
○ = H, O, N, C, B

