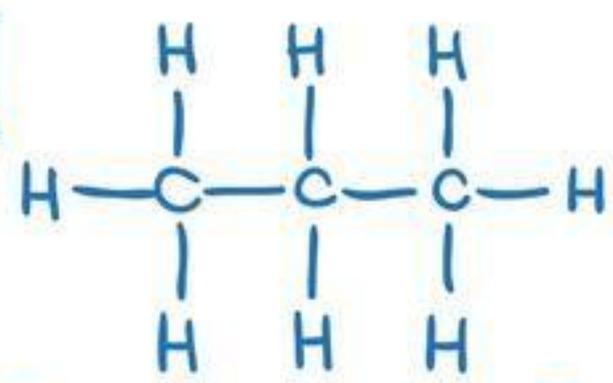
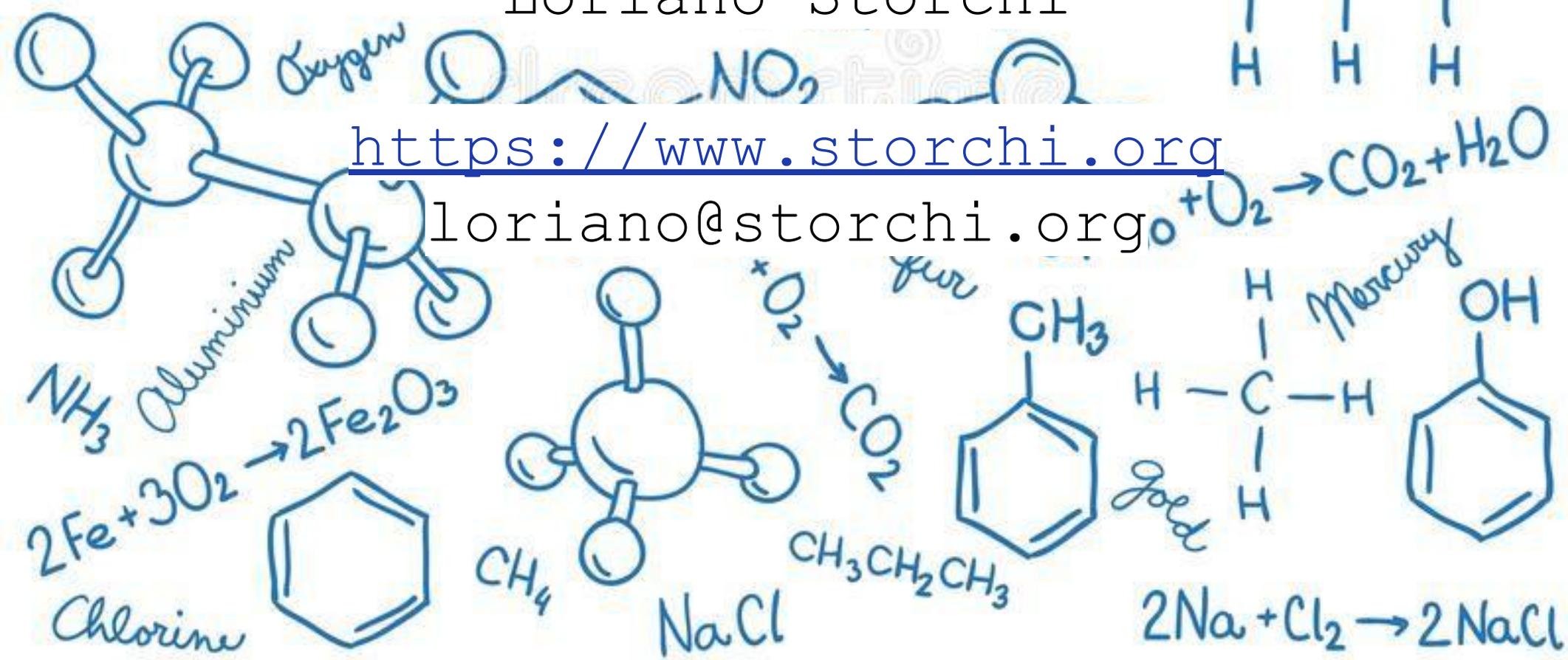


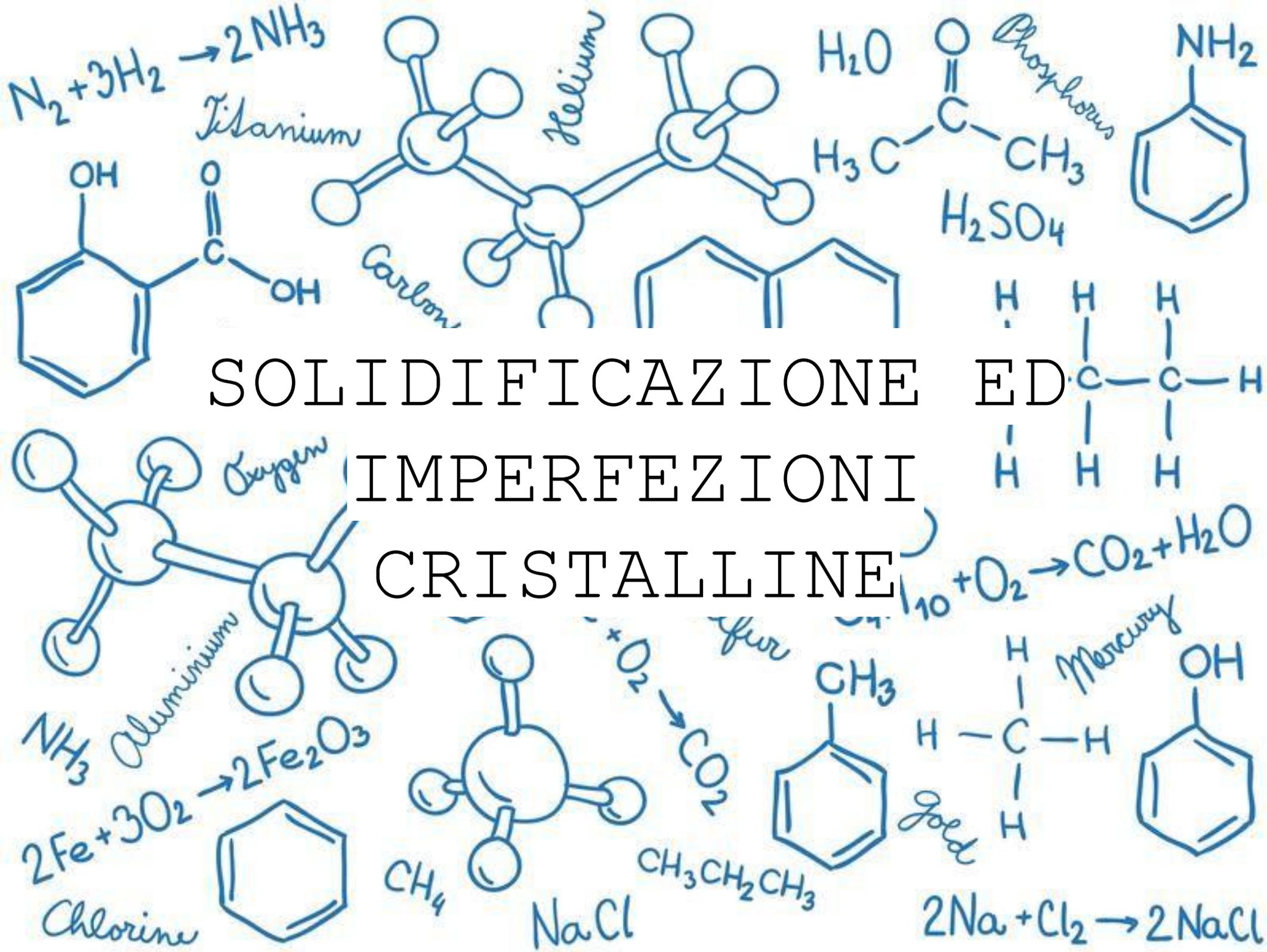
Loriano Storchi



<https://www.storchi.org>

loriano@storchi.org





SOLIDIFICAZIONE ED
 IMPERFEZIONI
 CRISTALLINE

Monocristalli

Se in un solido cristallino gli atomi sono perfettamente ordinati secondo una ripetizione periodica per tutto il solido senza interruzione, si ha un monocristallo.

Monocristalli esistono in natura, ma possono anche essere prodotti artificialmente, benchè la loro sintesi sia estremamente difficile in quanto richiede processi altamente controllati. I monocristalli sono importanti in molte tecnologie avanzate, in particolare nei microcircuiti elettronici, che impiegano monocristalli di Si o di altri semiconduttori.

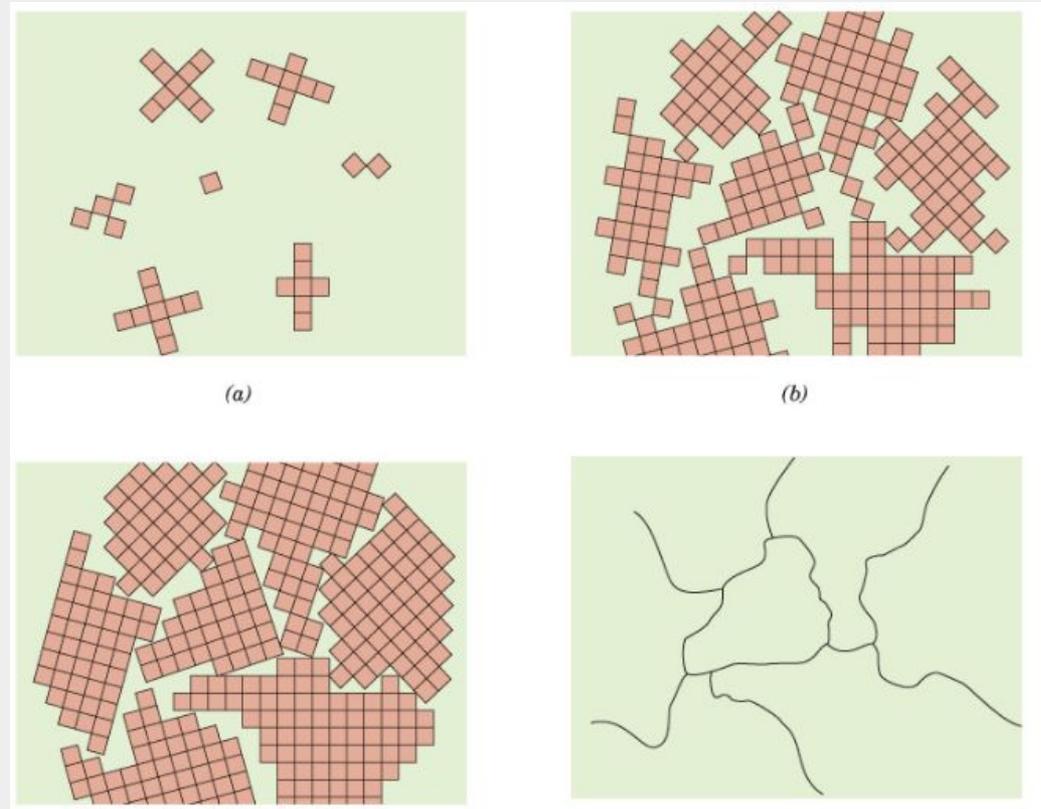


Se le estremità di un monocristallo possono crescere senza vincoli esterni, il cristallo assume forma geometrica regolare con facce piane e con forma indicativa della struttura cristallina.

Materiali Policristallini

Gran parte dei solidi cristallini, però, sono costituiti da aggregati di cristalli molto piccoli (grani).

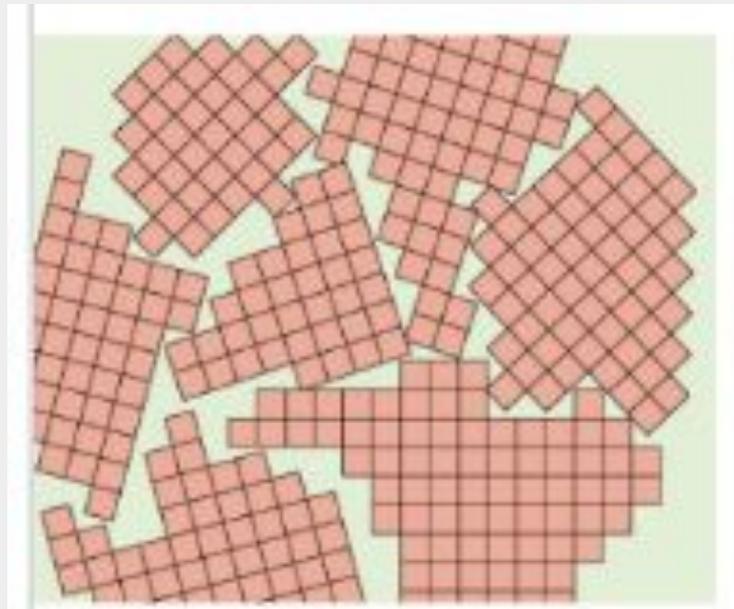
Inizialmente si formano piccoli cristalli (**grani**) in posizioni diverse, con orientazioni casuali. I grani crescono e quando il processo si avvicina al termine, le estremità dei grani adiacenti si urtano. **La regione dove i grani entrano in contatto sono detti bordi di grano.**



Materiali Policristallini

Nel caso dei materiali policristallini

- le orientazioni cristallografiche dei vari grani sono casuali quindi, **anche se il singolo grano e' anisotropo, l'aggregato diventa isotropo**
 - **Il valori di una proprietà lungo le tre direzioni sarà un valore medio**
- Se invece i grani assumono un **orientazione preferenziale** allora si dice che il materiale presenta una **grana**



Solidificazione dei Metalli

Due principali meccanismi: **omogeneo ed eterogeneo.**

Nucleazione omogenea:

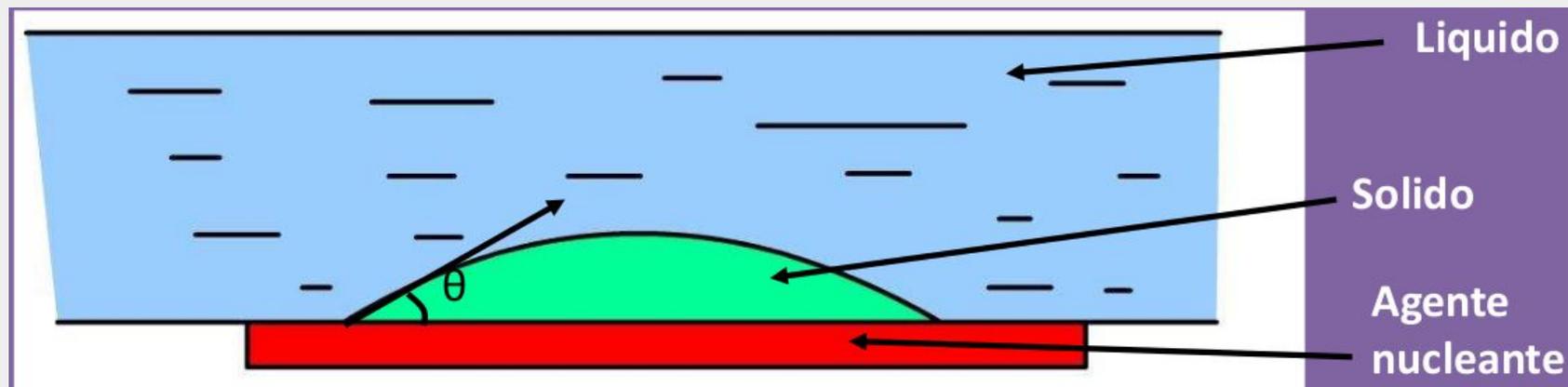
- **Il metallo stesso fornirà atomi per formare nuclei**
- Il metallo, quando sottoraffreddato in modo significativo, ha molti atomi che si muovono lentamente che si legano tra loro per formare i nuclei
- Gruppo di atomi **al di sotto della dimensione critica** è detto **embrione**
- Se i **gruppi di atomi raggiungono la dimensione critica, crescono nei cristalli.** Gli altri si dissolvono
- I gruppi di atomi di dimensione **maggiore della dimensione critica sono chiamati nuclei**

La dimensione critica e' il risultato dell'equilibrio tra energia libera di volume (negativa dovuta al passaggio solido liquido a T basse) e di superficie (che si oppone alla formazione di nuclei ed embrioni)

Solidificazione dei Metalli

Nucleazione eterogenea

- La nucleazione eterogenea avviene in un liquido **sulla superficie del materiale strutturale**. Es.: impurezze insolubili
- Queste strutture, dette **agenti nucleanti**, **abbassano l'energia libera** richiesta per formare nuclei stabili
- Gli agenti nucleanti **abbassano anche la dimensione critica**
- Per la solidificazione è richiesto un minore sottoraffreddamento
- Usata ampiamente nelle industrie



Solidificazione dei Metalli

Il numero di siti di nucleazione che si creano in un metallo che solidifica influenzerà la struttura dei grani del metallo solido

- Pochi siti di nucleazione, si formerà una struttura grossolana, a grani grossi
- Molti siti di nucleazione, si formerà una struttura a grani fini

Quasi tutti i metalli e le leghe di interesse tecnologico sono fatte solidificare in modo da ottenere una struttura a grani fini:

- Questo tipo di struttura determina **migliori proprietà di resistenza meccanica e di uniformità dei prodotti finiti**

Solidificazione dei Metalli

Per ottenere getti con dimensione dei grani “fine”, vengono aggiunti degli affinatori di grano al metalli liquido. Nel caso delle leghe di alluminio, per esempio si aggiungono piccole quantità di:

- titanio
- boro
- zirconio



Struttura a grani di alluminio fuso con (a) e senza (b) raffinatori di grano

Solidificazione dei Metalli

Le dimensioni del grano influenza le proprietà meccaniche del materiale

- Minore è la dimensione di grano, maggiori sono i bordi di grano
 - **Maggiori bordi di grano significa maggiore resistenza allo scorrimento (la deformazione plastica è dovuta allo scorrimento)**
- **Più grani significa proprietà meccaniche più uniformi**



Struttura a grani di alluminio fuso con (a) e senza (b) raffinatori di grano

Solidificazione dei Metalli

Quasi tutti i materiali cristallini di interesse tecnologico sono costituiti da molti cristalli e sono quindi **policristalline**:

- **Alle alte temperature (circa al di sopra della metà della temperatura assoluta di fusione) i bordi di grano diventano più deboli dei cuori dei grani.**
 - Per ottenere strutture monocristalline, la solidificazione deve avvenire attorno a un singolo nucleo.
 - Per favorire ciò la temperatura di interfaccia tra solido e liquido deve essere solo leggermente più bassa del punto di fusione del solido
- **Esempio: wafer di Silicio** per i chip i bordi dei grani impediscono il normale flusso elettronico

Leghe

Raramente i metalli sono usati in purezza elevata:

- Rame 99.99% per fili elettrici grazie alla sua elevata conducibilità.
- Alluminio 99.99% (alluminio superpuro) per applicazioni decorative dovute alla sua elevata lucentezza.

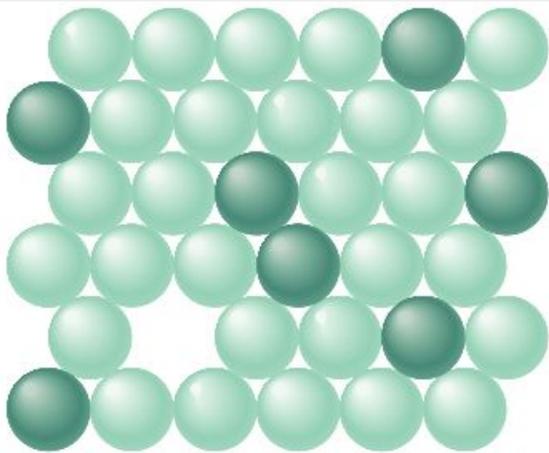
Le leghe sono utilizzate nella maggior parte delle applicazioni industriali

- La **lega** è una miscela di due o più elementi metalli e non metalli
- La **soluzione solida** è un tipo semplice di lega nella quale gli elementi sono dispersi in una singola fase

Soluzioni solide: sostituzionali

Soluzioni solide sostituzionali

- **Gli atomi di soluto sostituiscono atomi di solvente in un reticolo cristallino**
- **La struttura rimane invariata**
- **Il reticolo cristallino può essere leggermente distorto per la variazione di diametro degli atomi**



Soluzione solida sostituzionale. I cerchi scuri rappresentano atomi di un tipo e quelli bianchi di un altro. Il piano di atomi è un piano (111) in un reticolo cristallino CFC.

Soluzioni solide: sostituzionali

Nelle soluzioni solide sostituzionali la **solubilità e' favorita da alcuni fattori** :

- Il **diametro degli atomi non differisce più del 15%**, altrimenti si verifica una distorsione eccessiva del reticolo
- Le **strutture cristalline sono simili**, ovviamente se i due solidi hanno stessa struttura cristallina e' favorita un'ampia solubilità
- **Non c'è grande differenza nella elettronegatività** in modo che **non si formino composti** (non si abbia quindi una reazione con passaggio di elettroni)
- Gli **elementi hanno la stessa valenza**, una diversità nella struttura elettronica altera inevitabilmente la formazione del legame fra soluto e solvente

Soluzioni solide: interstiziali

Soluzioni solide interstiziali

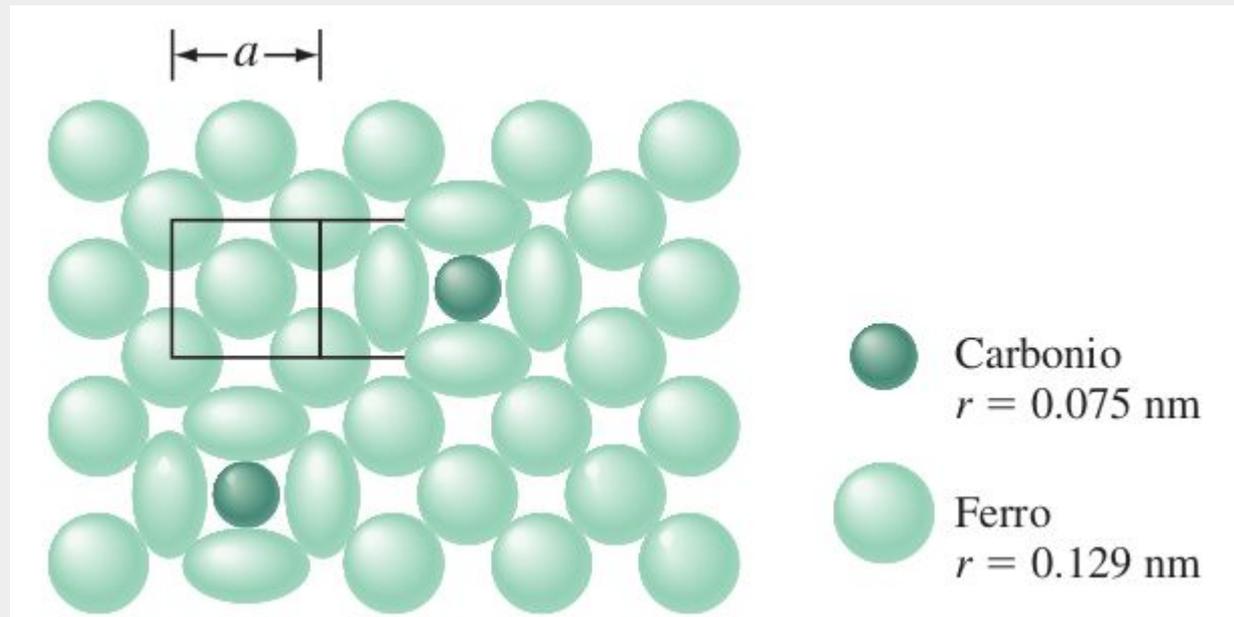
- **Gli atomi del soluto in questo caso si inseriscono negli spazi vuoti del reticolo del solvente**
- **In questo caso il soluto deve avere un raggio più piccolo per poter riempire, appunto, gli spazi vuoti (interstizi)**

Esempio: carbonio nel ferro- γ di tipo FCC il raggio atomico del ferro- γ è 0.129 nm e quello del carbonio è 0.075 nm, con una differenza del raggio atomico del 42%.

- **Massimo di C 2.08% (solo spazi vuoti)**

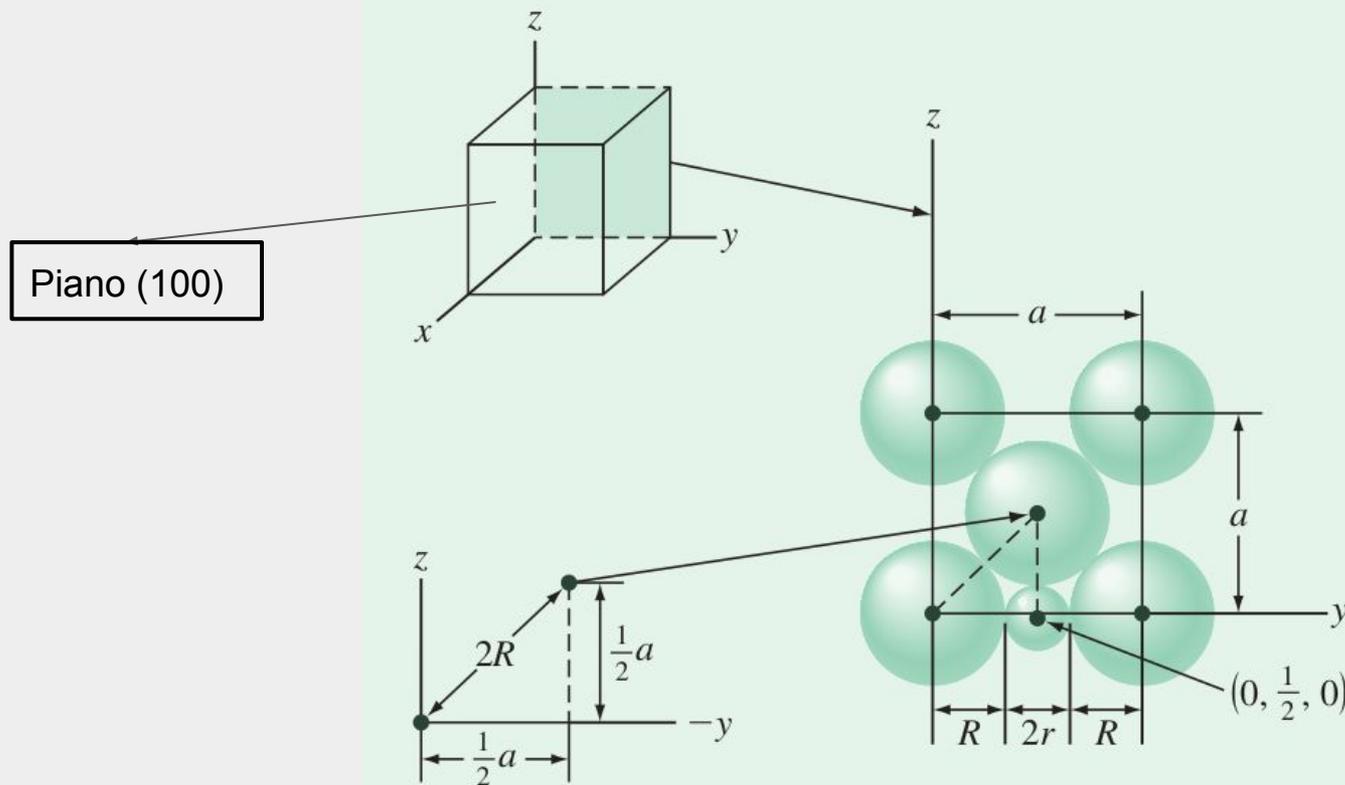
Soluzioni solide: interstiziali

Soluzione solida interstiziale di **carbonio in ferro- γ** con reticolo CFC appena sopra 912 °C in un piano (100). Si **noti la distorsione degli atomi di ferro** (0.129 nm di raggio) attorno agli atomi di carbonio (raggio 0.075 nm), che si collocano in vuoti di raggio 0.053 nm.



Soluzioni solide: interstiziali

Esempio determinazione del raggio dell'interstizio per un reticolo CFC del ferro γ . Il raggio atomico dell'atomo di ferro è 0.129 nm nel reticolo CFC, e i vuoti interstiziali più grandi si hanno nelle posizioni di tipo $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$ ecc.



Soluzioni solide: interstiziali

R = raggio Ferro 0.129 nm , r = raggio interstizio, a = costante reticolare

$$2R + 2r = a$$

$$a^2 + a^2 = (4R)^2 \Rightarrow \text{Teorema di Pitagora}$$

$$a^2 = 8 R^2$$

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

Se sostituisco il tutto nella prima equazione avro' una relazione fra r e R:

$$2R + 2r = 2\sqrt{2}R$$

da cui $r = 0.053 \text{ nm}$

Soluzioni solide: interstiziali

Descrivere la composizione o concentrazione di una lega:

Percentuale in peso \Rightarrow

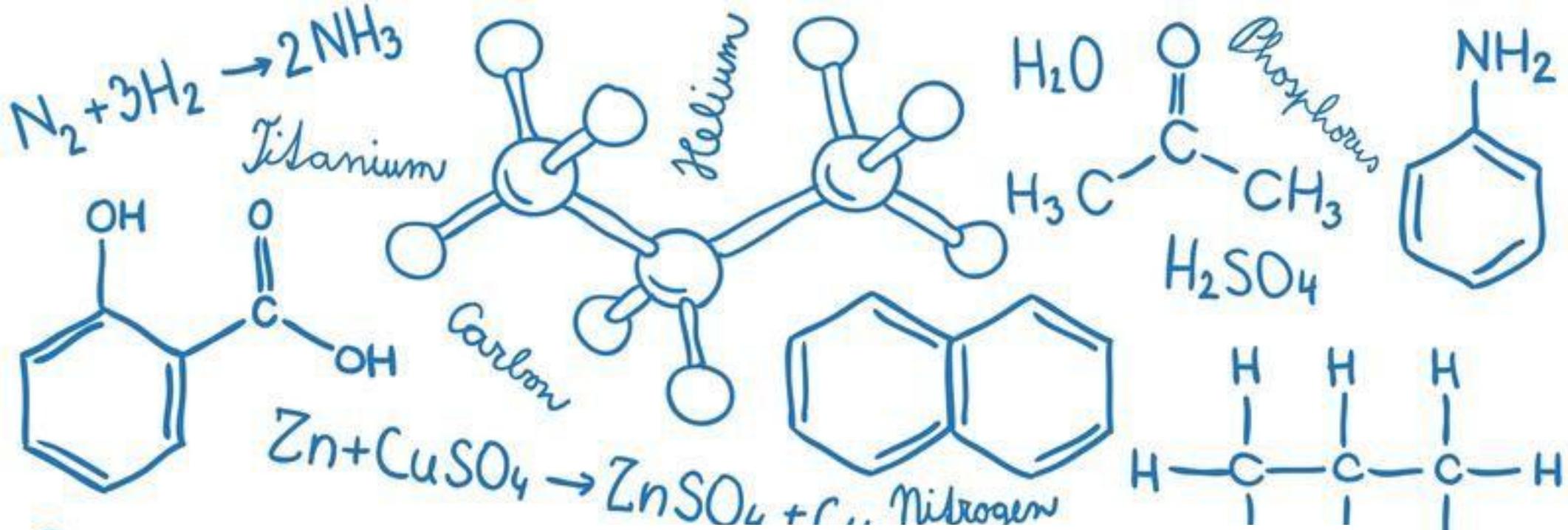
$$C_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100$$

Dove m_1 ed m_2 sono le masse degli elementi costituenti la lega

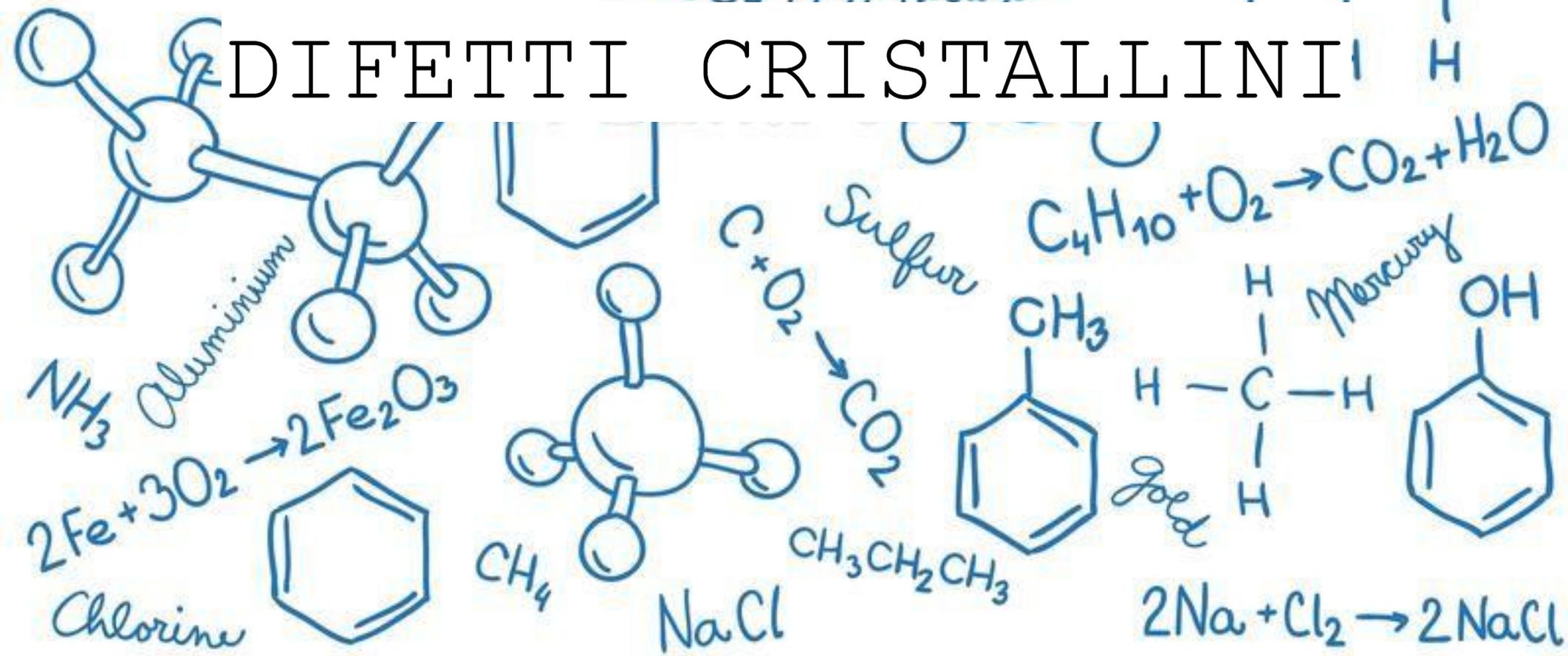
Percentuale atomica \Rightarrow

$$C'_1 = \frac{n_{m1}}{n_{m1} + n_{m2}} \times 100$$

In questo caso un rapporto fra il numero di moli degli elementi costituenti la lega



DIFETTI CRISTALLINI



Difetti cristallini

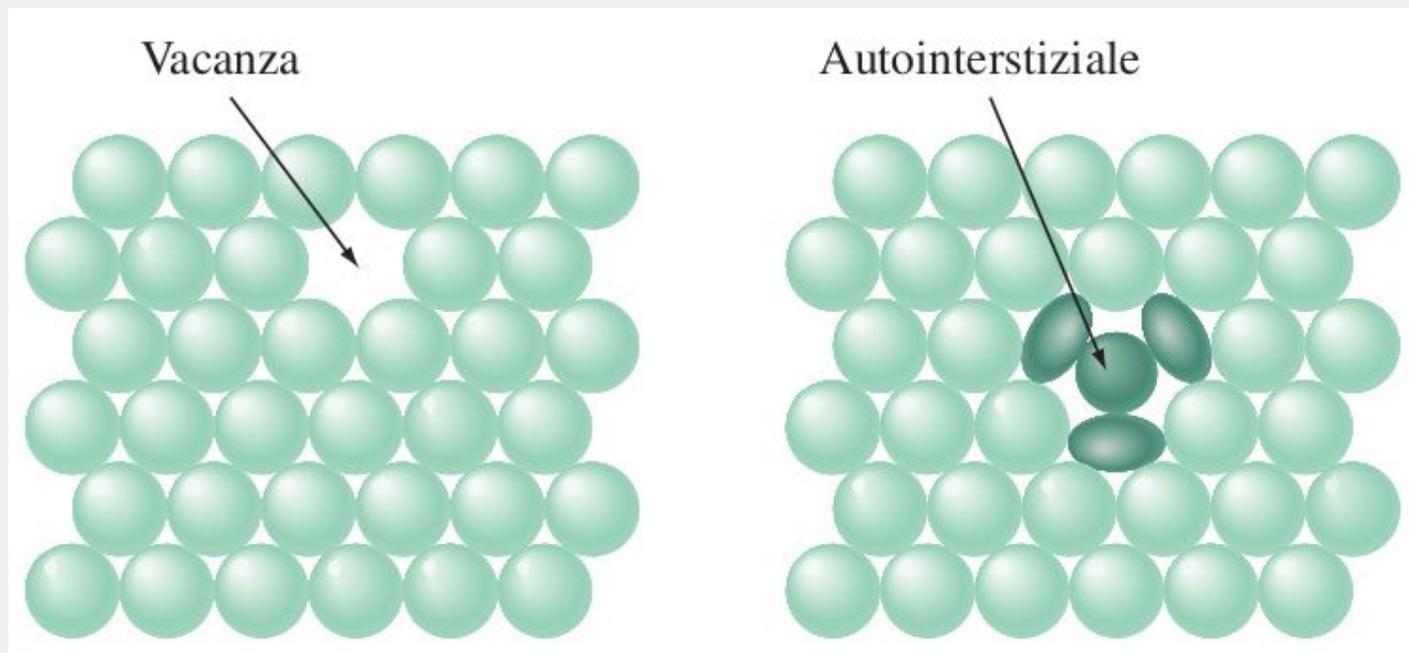
Nella realtà i cristalli presentano una grande quantità di difetti che determinano modifiche nelle proprietà meccaniche, ottiche, elettriche e chimiche dei solidi. Poiché la presenza di imperfezioni reticolari è inevitabile nella realtà, il loro studio è di particolare importanza

I difetti possono essere classificati come:

1. difetti di punto/zero dimensioni
2. difetti a una dimensione o difetti di linea
3. difetti a due dimensioni o difetti di superficie

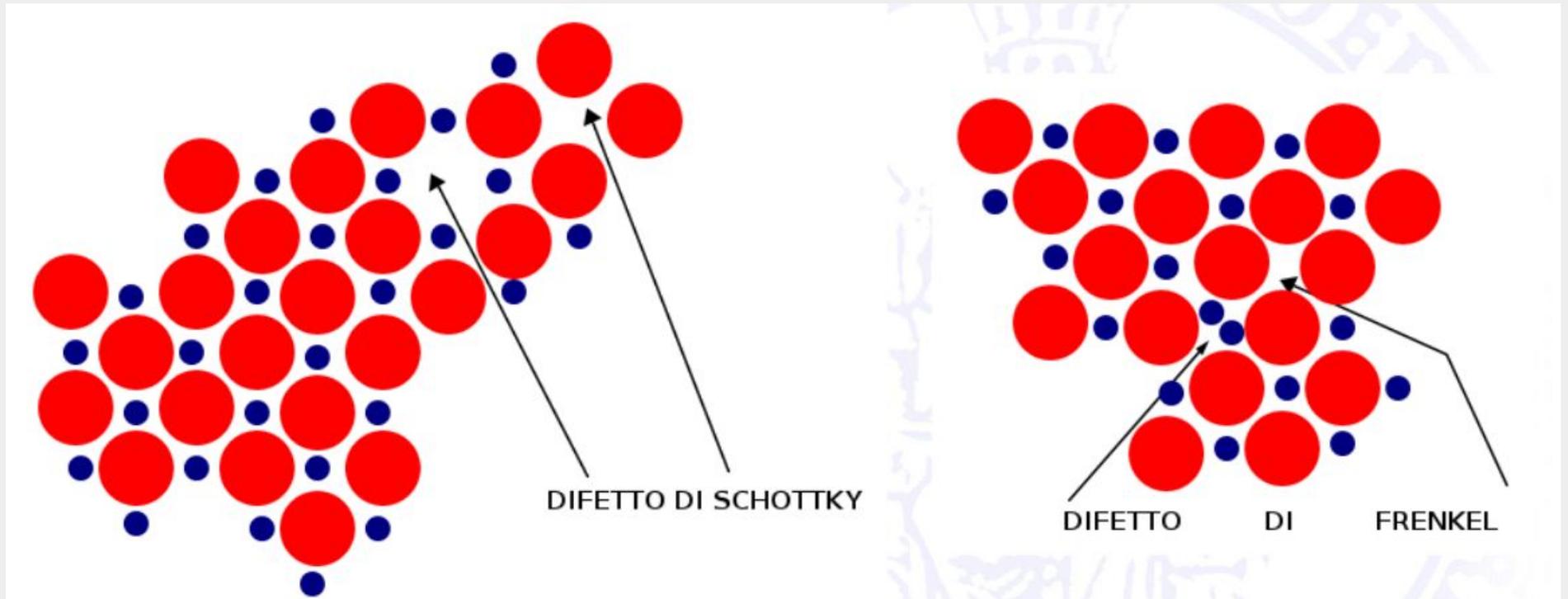
Difetti di punto

- La vacanza è formata dall'assenza di un atomo
- La vacanza si forma (una su 10.000 atomi) durante la cristallizzazione o a causa della mobilità degli atomi
- L'energia di formazione è 1 eV
- Sono dovute anche a deformazione plastica, al raffreddamento rapido o al bombardamento di particelle



Difetti di punto

Nei cristalli ionici piu' complessi dovendo mantenere la neutralità elettrica



Difetti di linea

Formata dall'inserimento di semipiani di atomi extra. **Dislocazioni** si creano durante la solidificazione di solidi cristallini; dislocazioni sono anche formate dalla deformazione plastica dei solidi cristallini, dall'addensamento di vacanze e dal disadattamento atomico nelle soluzioni solide.

- La "T invertita", \perp , indica una dislocazione a spigolo positiva
- la "T diritta", T, indica una dislocazione a spigolo negativa.

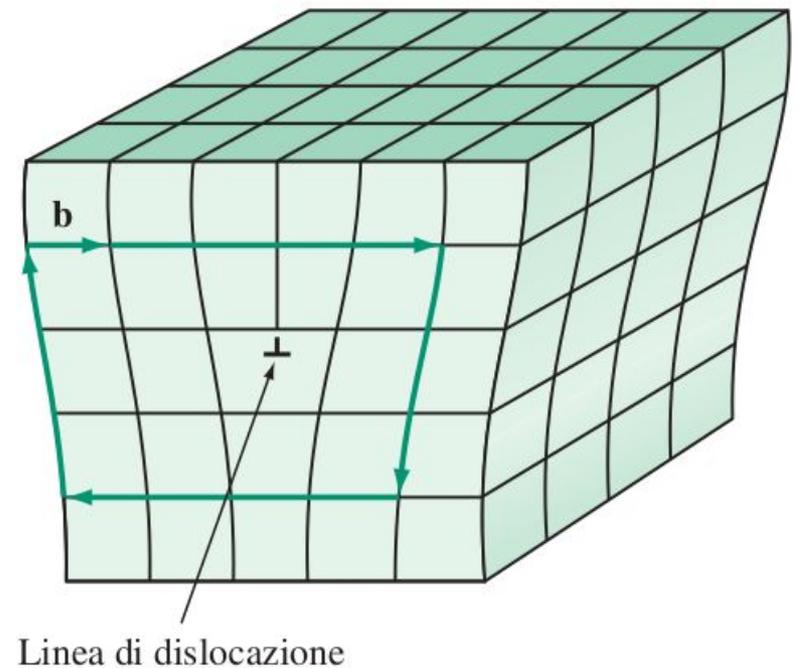
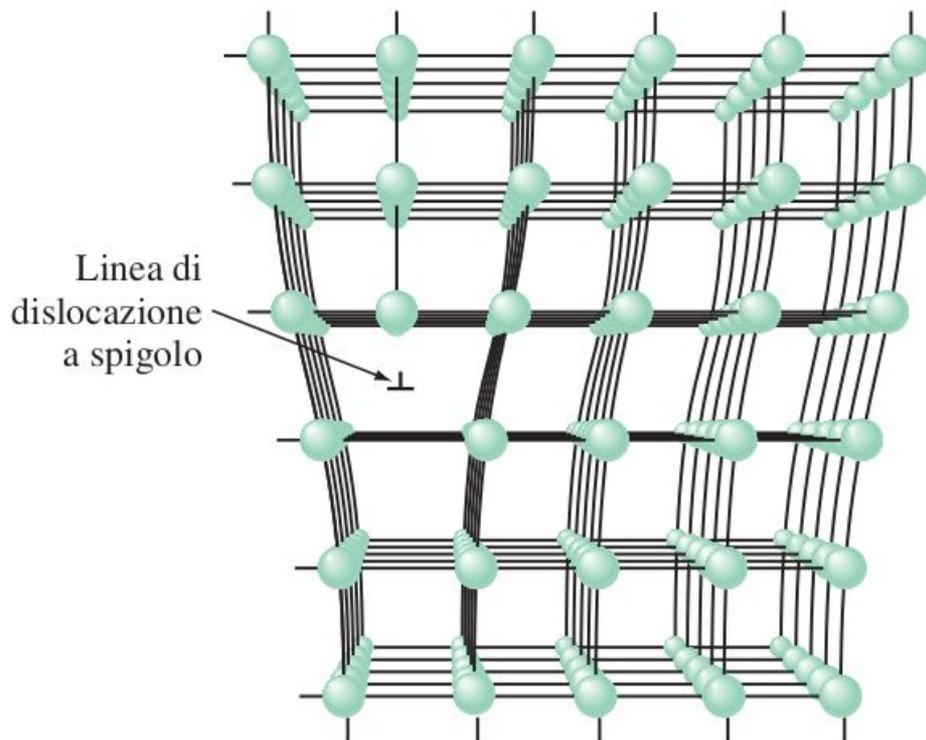


Positive Edge dislocation

Negative Edge dislocation

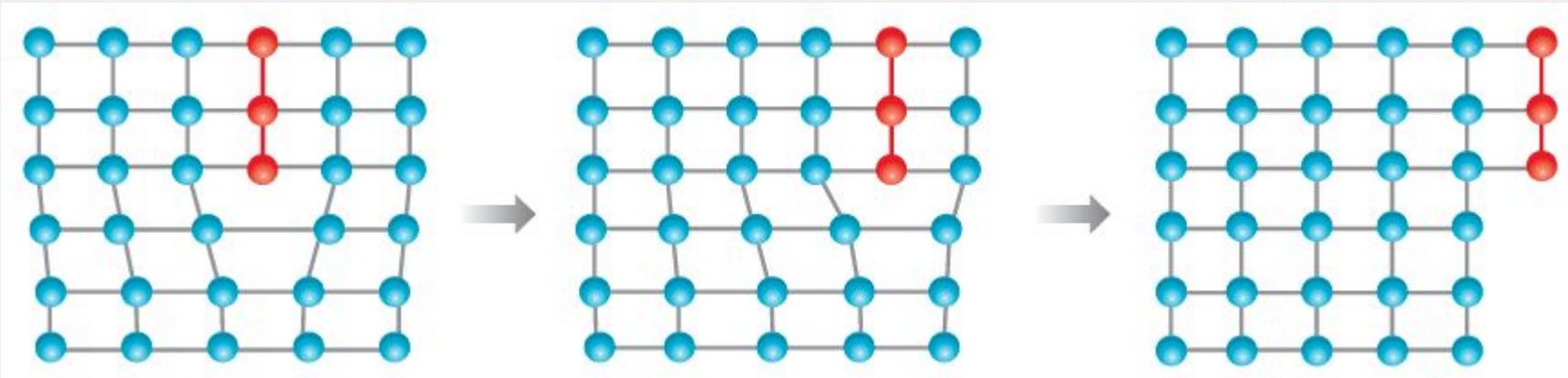
Difetti di linea

La distanza di scostamento degli atomi attorno alla dislocazione è detta vettore di Burgers b (serve a caratterizzare l'orientazione e l'intensità di una dislocazione) ed è perpendicolare alla linea della dislocazione



Difetti di linea

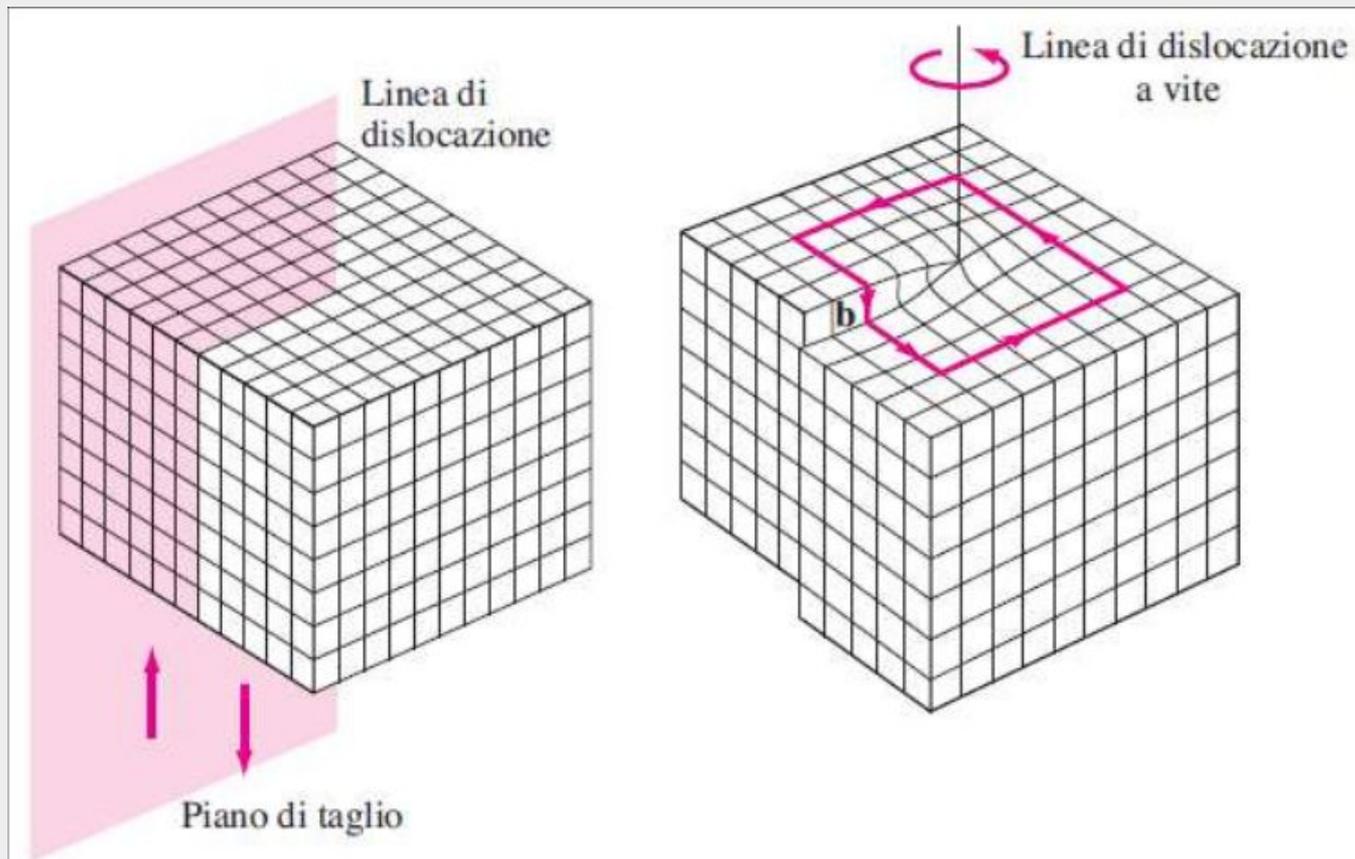
Nel caso della dislocazione a spigolo si osserva che i legami di alcuni piani cristallini vengono compressi e altri vengono posti in tensione, con una notevole influenza sulle proprietà meccaniche del materiale, poiché una forza applicata in direzione corretta può determinare lo scorrimento della dislocazione



Difetti di linea

Dislocazione a vite

- Formata dagli sforzi di taglio applicati su regioni di un cristallo perfetto separato da un piano di taglio
- Il vettore di Burgers è parallelo alla linea di dislocazione



Difetti di piano

I difetti planari comprendono:

- le superfici esterne
- i bordi di grano,
- torsioni o difetti di impilamento.

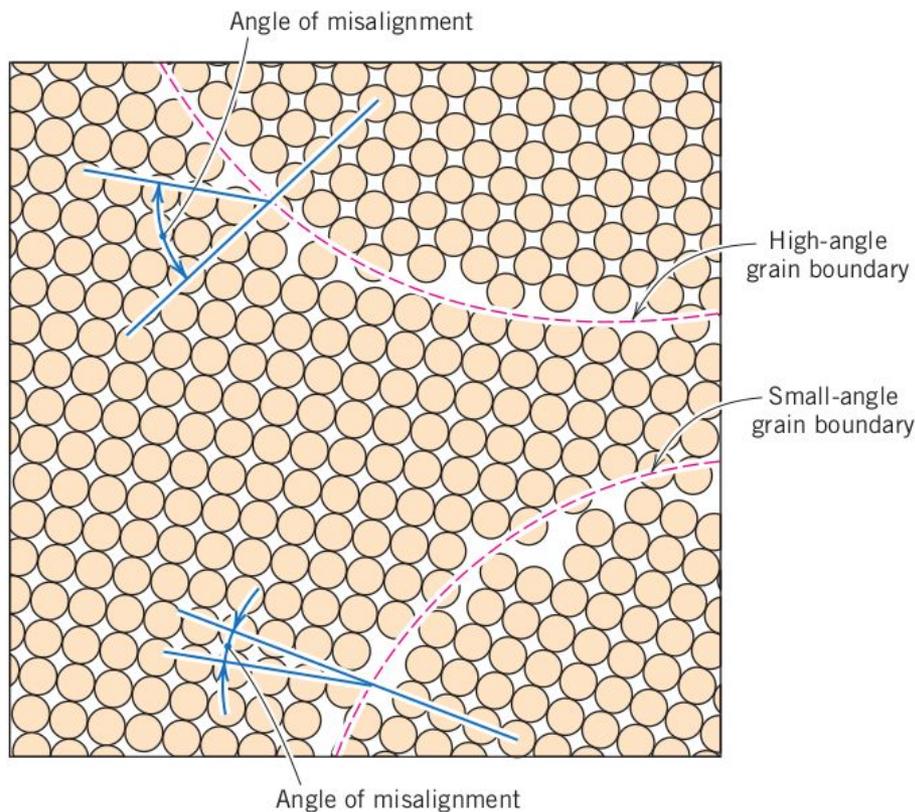
La superficie libera o esterna di ogni materiale è il tipo più comune di difetto planare (nei liquidi infatti si formano gocce proprio per minimizzare tale superficie, ma i solidi sono meccanicamente rigidi)

- Gli atomi superficiali hanno un numero minore di atomi vicini.
- Questo rende la superficie suscettibile all'erosione ed alla reazione con elementi nell'ambiente.

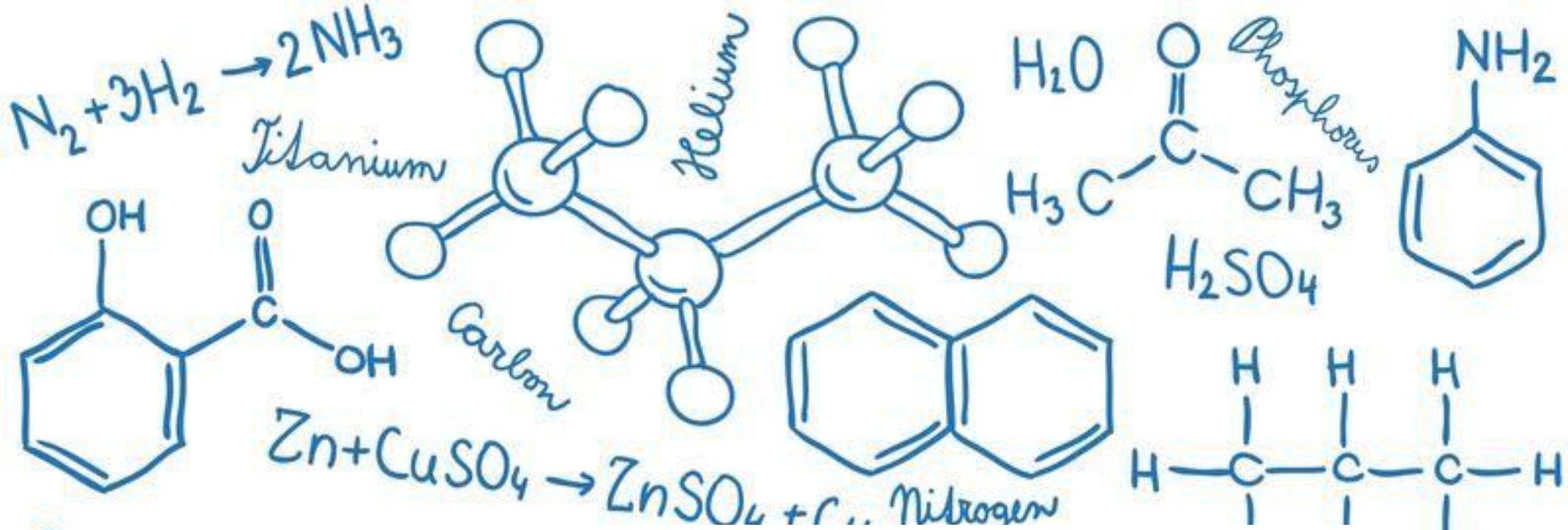
Difetti di piano

Esempio, i bordi di grano:

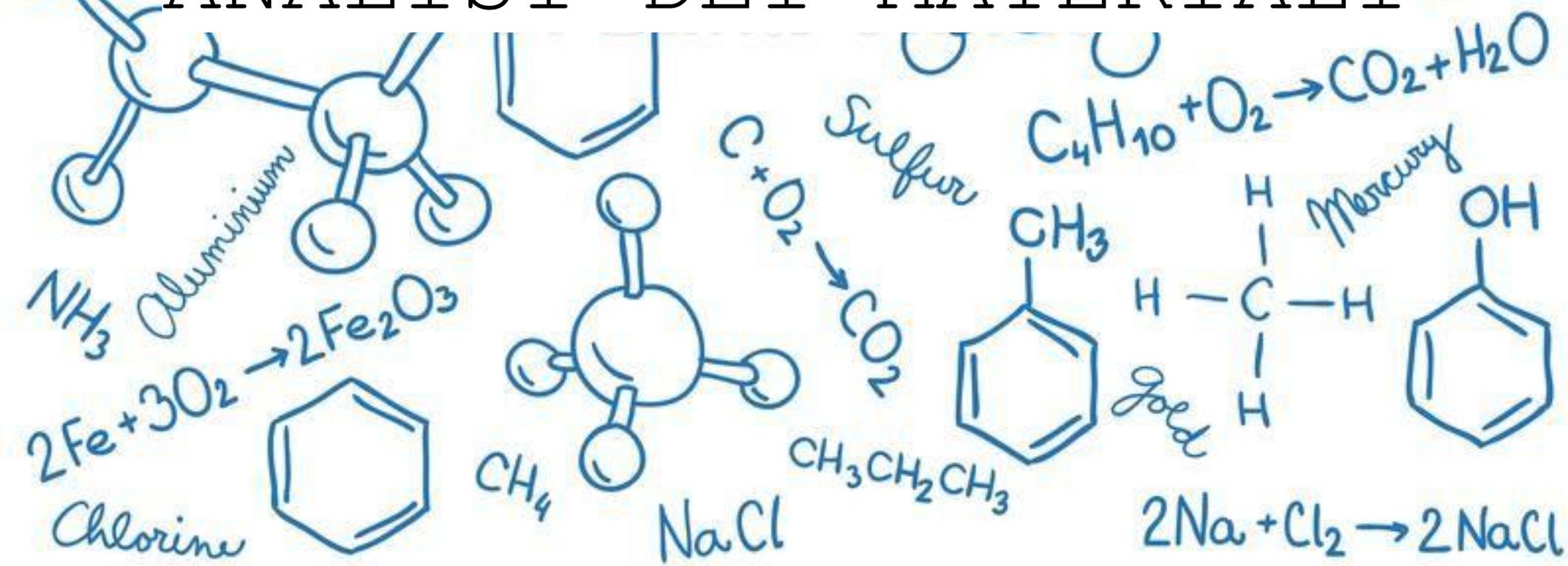
- **Gli atomi sono legati meno regolarmente lungo un bordo di grano** (ad esempio, angoli di legame sono più lunghe) e, di conseguenza, **si trovano ad energia più alta**



- L'entità di questa energia è una funzione del grado di disorientamento, essendo maggiore per i confini ad alto angolo.
- **Quindi le impurezze generalmente vanno a collocarsi proprio in queste aree**



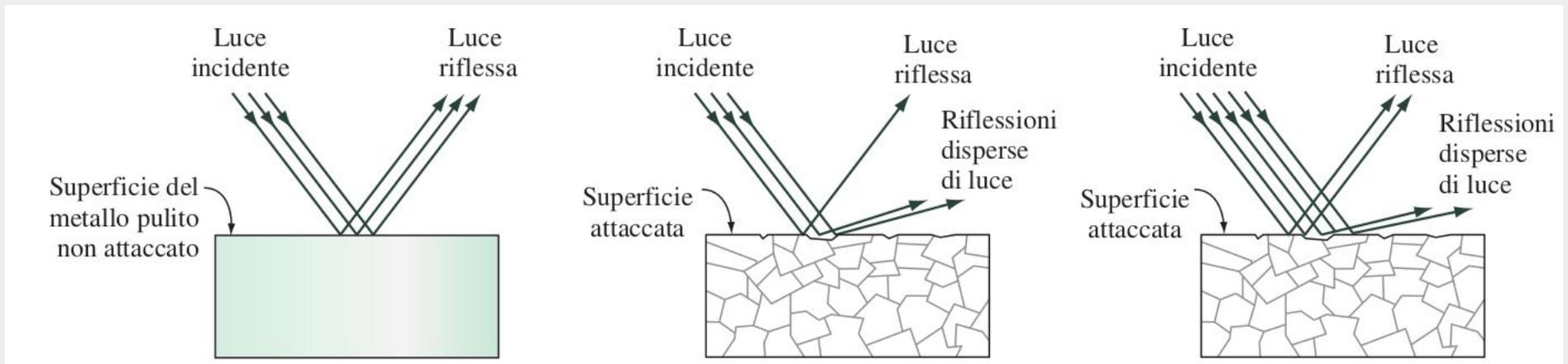
ANALISI DEI MATERIALI



Metallografia ottica

Determinare le dimensioni del grano:

- Preparazione del materiale: la superficie pulita viene poi sottoposta ad attacchi chimici
 - Gli atomi al bordo di grano saranno attaccati più rapidamente di quelli all'interno del grano



SEM

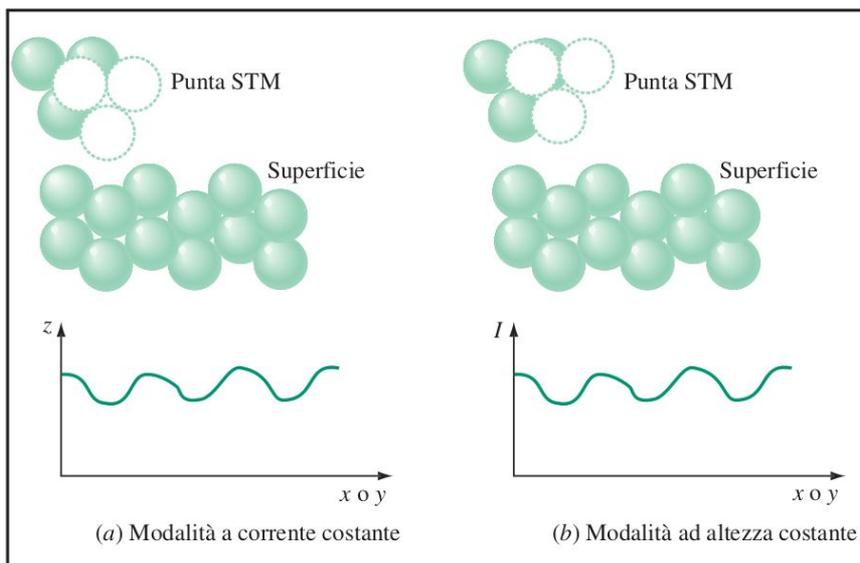
Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento importante per la scienza e l'ingegneria dei materiali; è utilizzato per misure di caratteristiche microscopiche, caratterizzazione di fratture, studi di microstruttura, valutazione di rivestimenti sottili, esame di contaminazioni superficiali e analisi di fallimento di materiali

- **Il SEM invia un fascio di elettroni concentrato sulla superficie**
- **Raccoglie e mostra i segnali elettrici emessi dal materiale in esame**
- **Poiché la lunghezza d'onda di un elettrone può essere fino a 100.000 volte inferiore a quella dei fotoni della luce visibile, i microscopi elettronici hanno un potere risolutivo maggiore dei microscopi ottici e possono rivelare la struttura di oggetti più piccoli**

STM

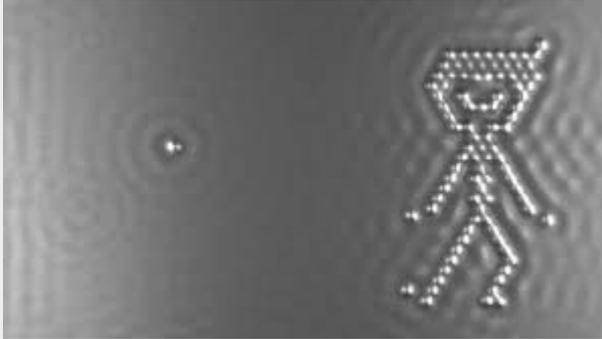
Microscopio a scansione **ad effetto tunnel** I ricercatori dell'IBM G. Binnig e H. Rohrer hanno sviluppato la tecnica STM all'inizio degli anni Ottanta e più tardi ricevettero il Premio Nobel in Fisica nel 1986 per la loro invenzione

- Si misura la differenza di corrente con una punta molto vicina alla superficie (**effetto tunnel elettronici che si muovono nel vuoto fra atomi e punta**)
- variazioni della corrente = variazione distanza punta-atomi della superficie



SUPERFICIE PLATINO

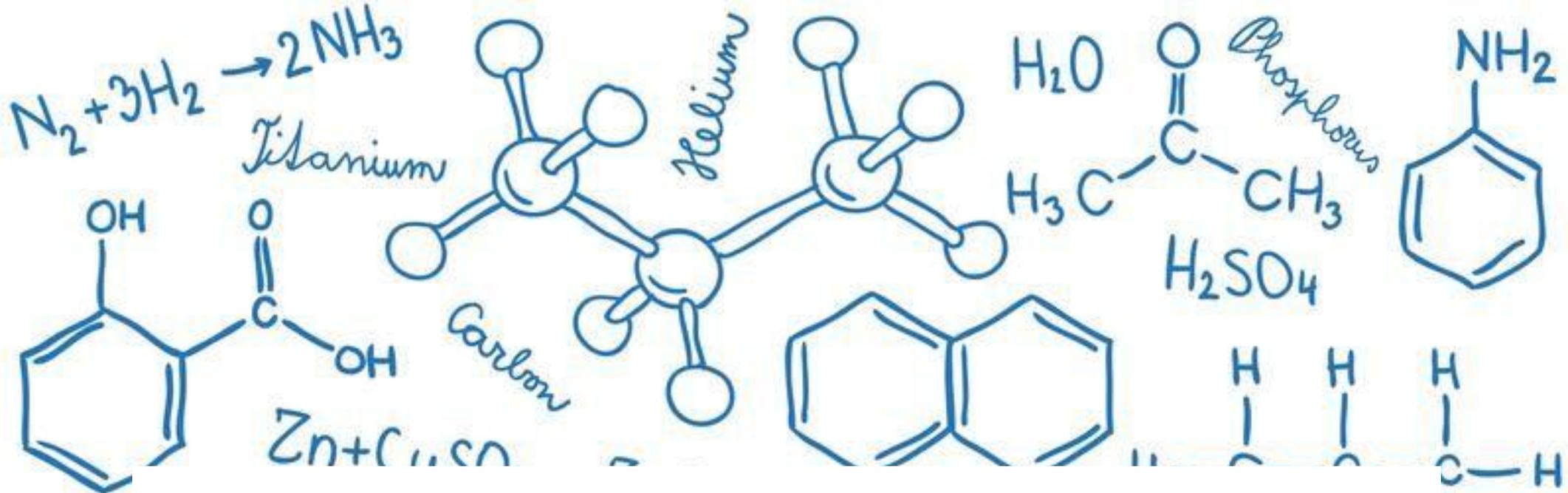
STM



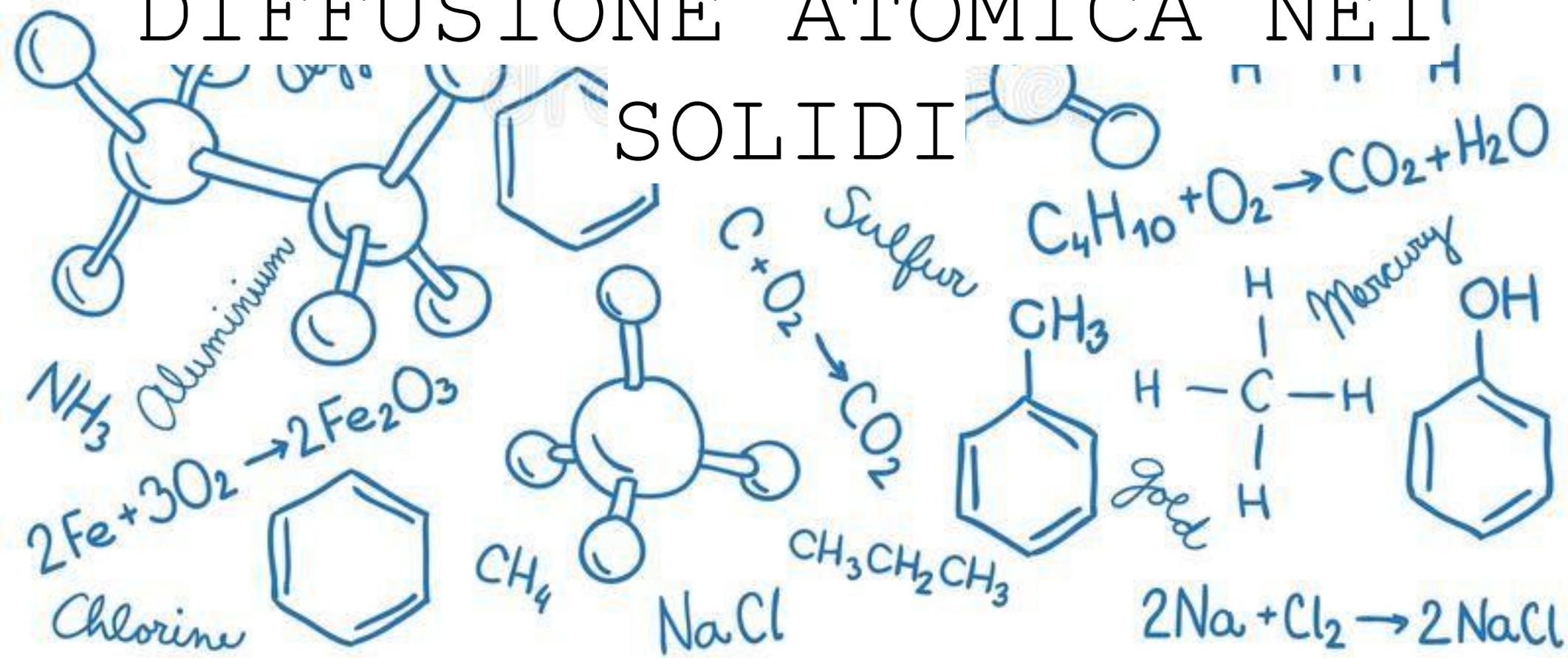
<https://www.bbc.com/news/science-environment-22364761>

I ricercatori IBM hanno creato il film più piccola al mondo manipolando singoli atomi su una superficie di rame.

L'animazione in stop-motion utilizza dozzine di molecole di monossido di carbonio, spostate dalla piccola punta di un microscopio a scansione a tunnel (STM).



DIFFUSIONE ATOMICA NEI SOLIDI



Diffusione Atomica

Gli atomi nei gas, nei liquidi e nei solidi sono in costante movimento e possono migrare, pur se con tempi diversi

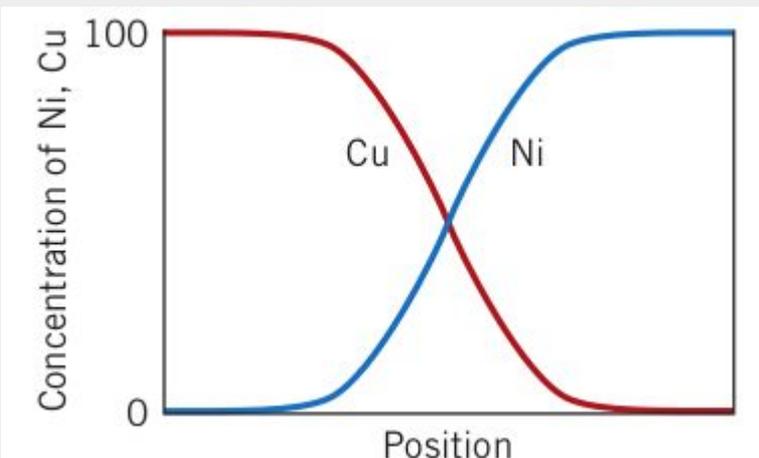
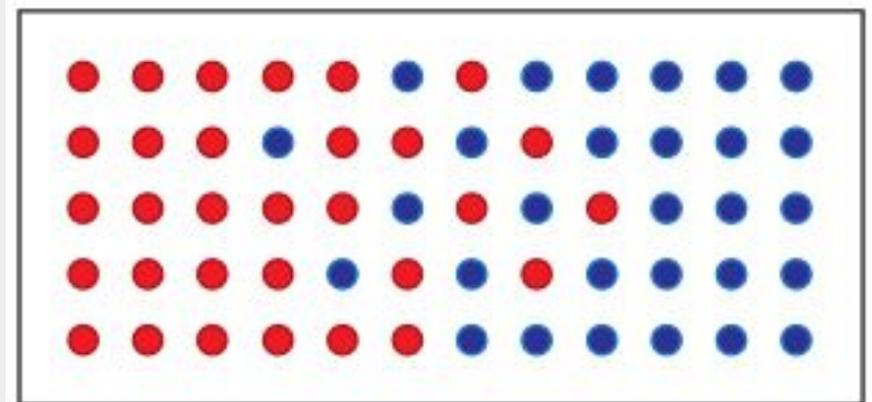
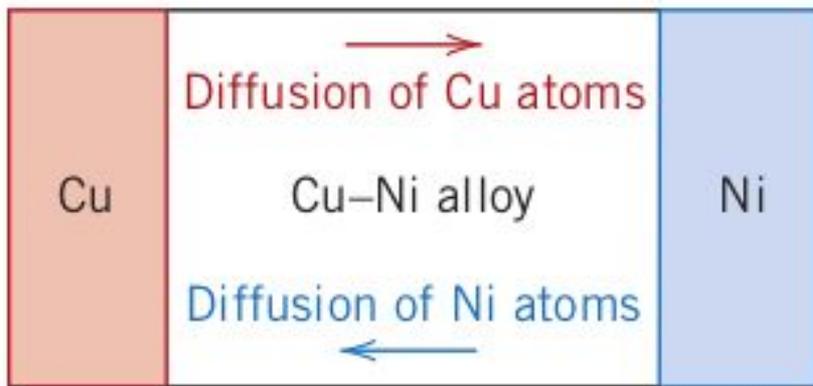
- I movimenti di **atomi nei liquidi** sono in generale più **lenti** rispetto a quelli nei **gas**, come evidenziato dal movimento di tinture colorate nell'acqua liquida ed invece alla diffusione degli odori

Nei solidi i movimenti atomici sono ancora più lenti, a causa dei legami che tendono a mantenerli nelle posizioni di equilibrio;

- In un solido **le vibrazioni degli atomi** possono essere viste anche come **imperfezioni**
- la **velocità** delle vibrazioni è in buona sostanza una misura della **temperatura**

Diffusione Atomica

Immaginiamo di avvicinare e riscaldare un pezzo di zinco ed uno di rame, cosa succede ?



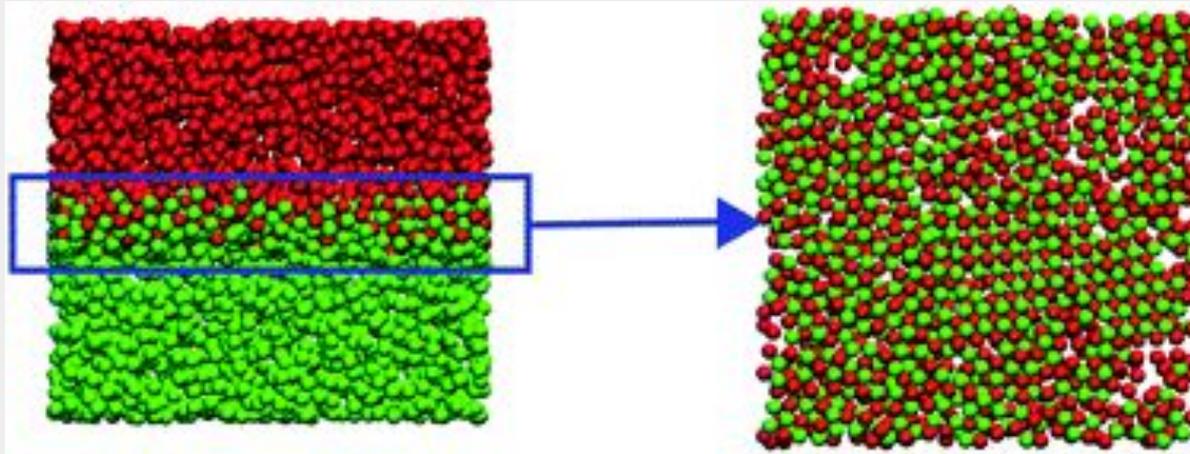
Il flusso di atomi, ioni, molecole nei solidi dipende da come sono distribuiti, dalla temperatura e dalla cinetica di diffusione

Diffusione Atomica

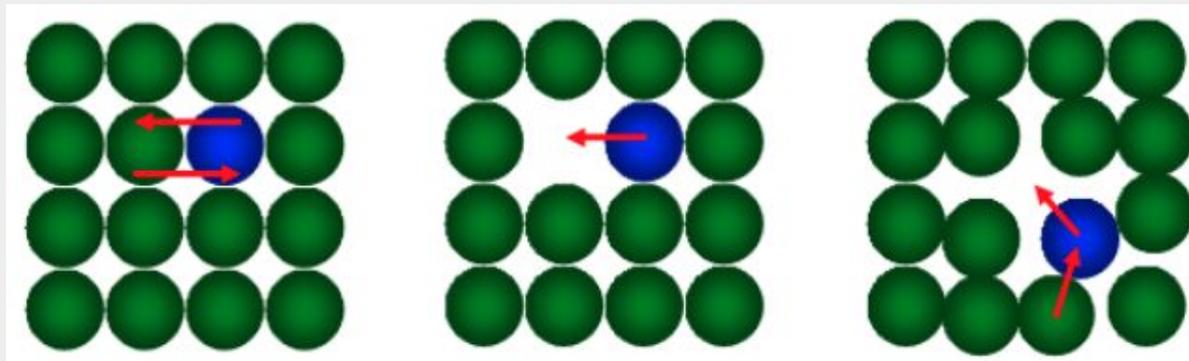
- Molti processi utilizzati nella produzione e nell'utilizzo di materiali d'interesse ingegneristico sono legati alla velocità con cui si muovono gli atomi nei solidi
- In molti processi che coinvolgono trasformazioni allo stato solido la ridistribuzione degli atomi tende a formare sistemi più stabili (a energia più bassa)
- **Affinché queste trasformazioni possano avvenire, è necessario che gli atomi posseggano energie sufficientemente alte per superare una energia di attivazione, e ricadere in un nuovo stato a minore energia**
- **Il processo generalmente è esotermico, ovvero la nuova configurazione è più stabile della configurazione originaria**

Diffusione nei solidi

- **interdiffusione:** gli atomi di un metallo si diffondono in un altro



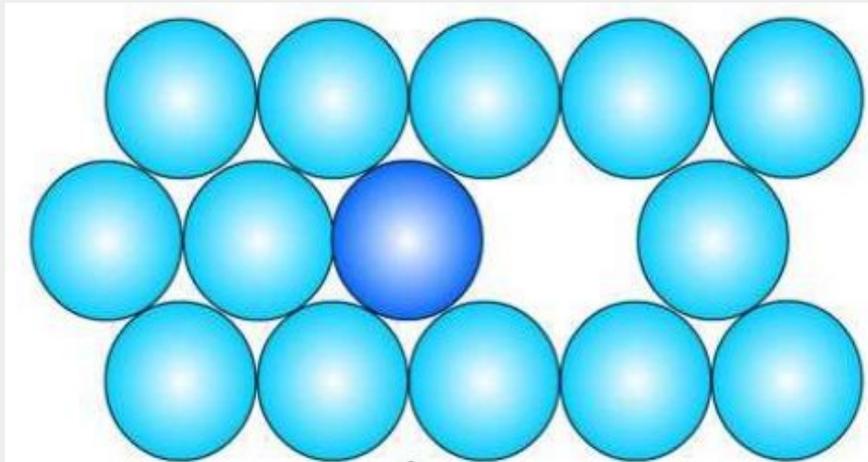
- **autodiffusione:** la diffusione si verifica anche per i metalli puri, ma tutti gli atomi che si scambiano le posizioni sono dello stesso tipo



Diffusione Atomica: per vacanza

Diffusione per vacanza o sostituzionale

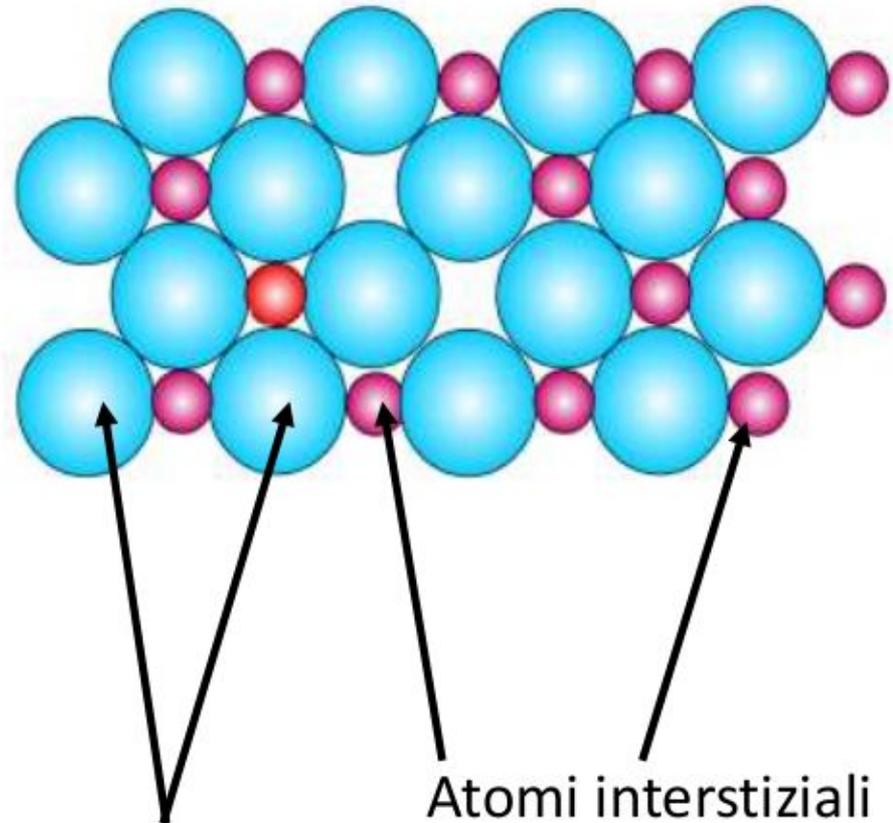
- Esempio: se l'atomo 'A' ha sufficiente energia di attivazione, si muove nella vacanza
- Ovviamente c'è bisogno che siano presenti vacanze
 - **Il numero delle vacanze presenti è funzione della temperatura come abbiamo visto**
- Ovviamente tale meccanismo è influenzato anche dalla differenza delle dimensioni atomiche e dalle differenti energie di legame

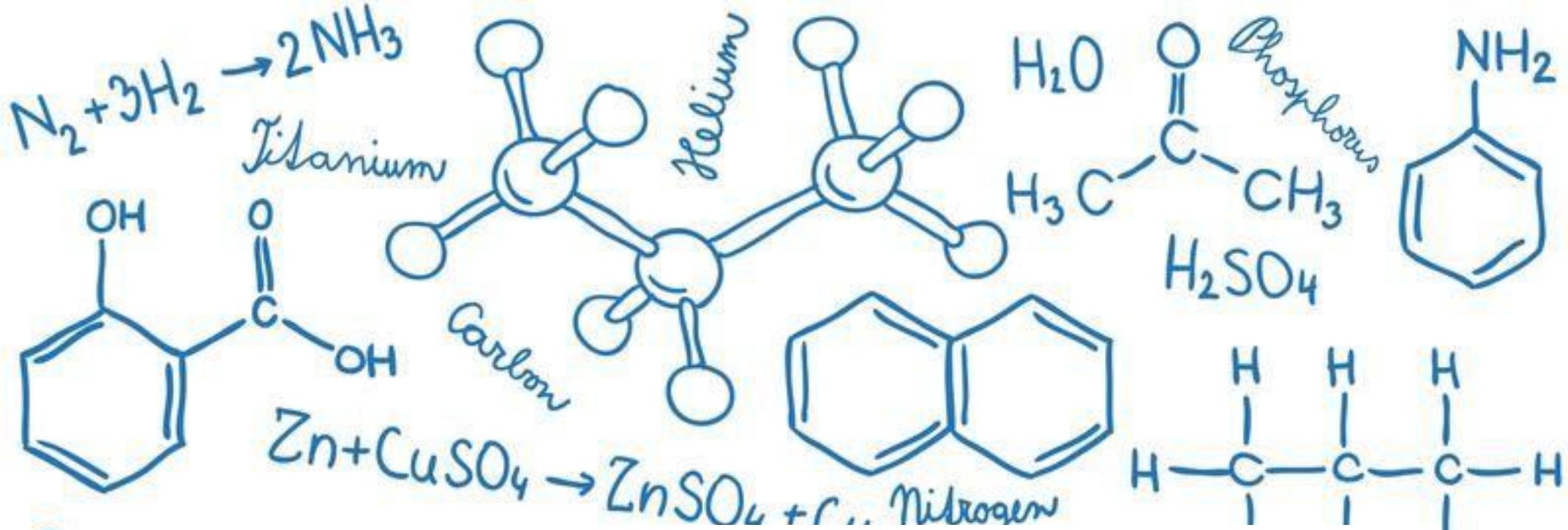


Diffusione Atomica: interstiziale

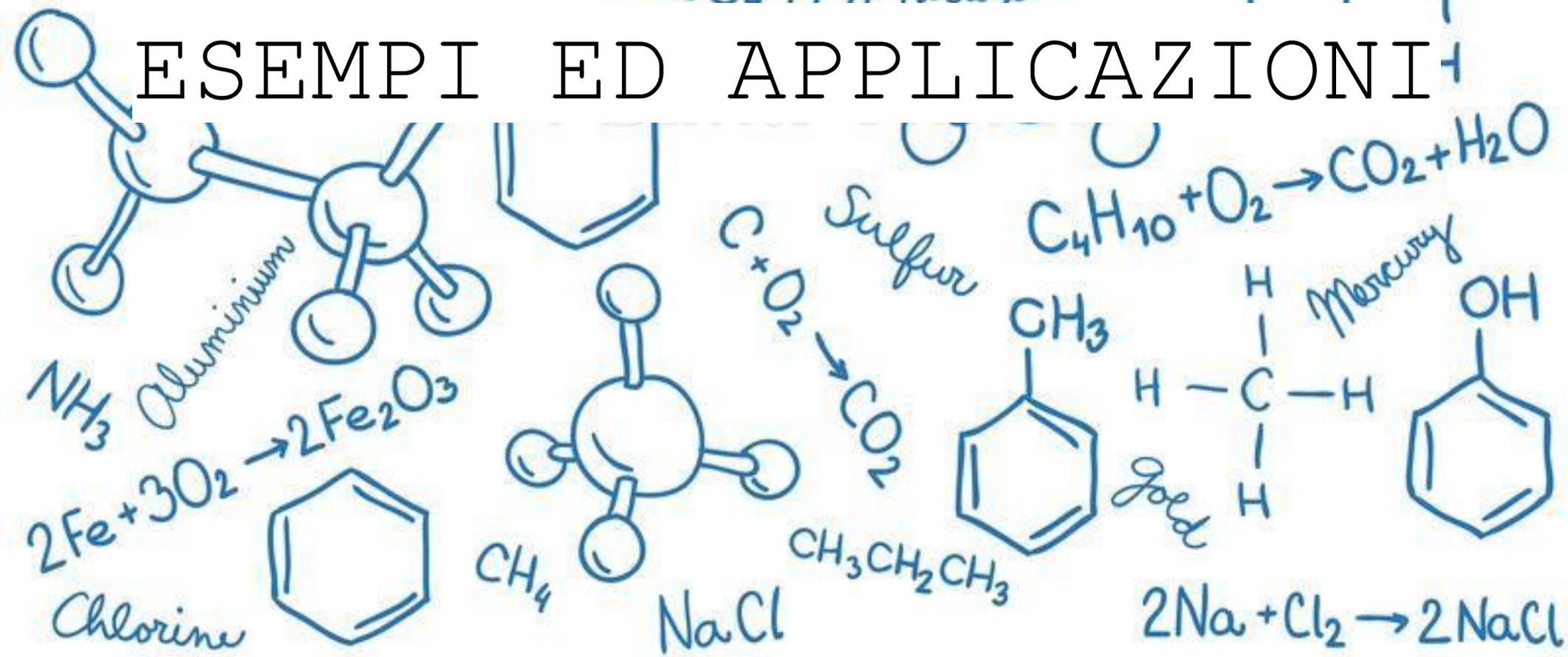
Diffusione interstiziale

- Gli atomi si muovono da un sito interstiziale ad un altro
- Gli atomi che si muovono devono essere più piccoli degli atomi della matrice
 - Esempio: il carbonio diffonde interstizialmente nel ferro α CCC o nel ferro γ CFC



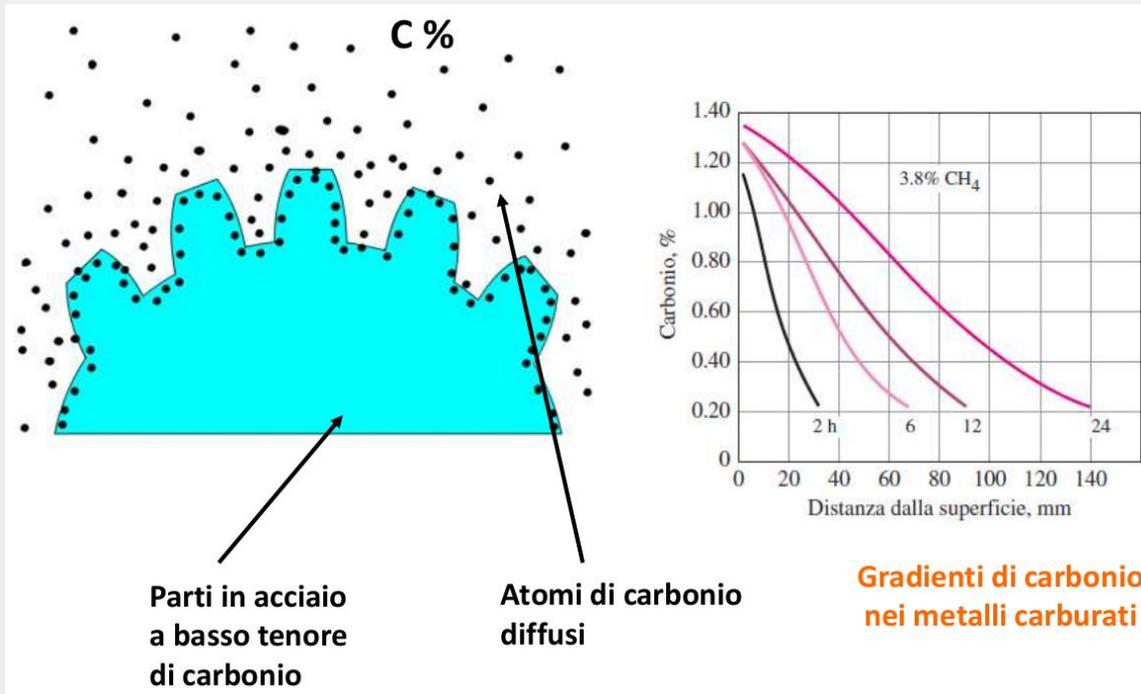


ESEMPI ED APPLICAZIONI



Cementazione gassosa

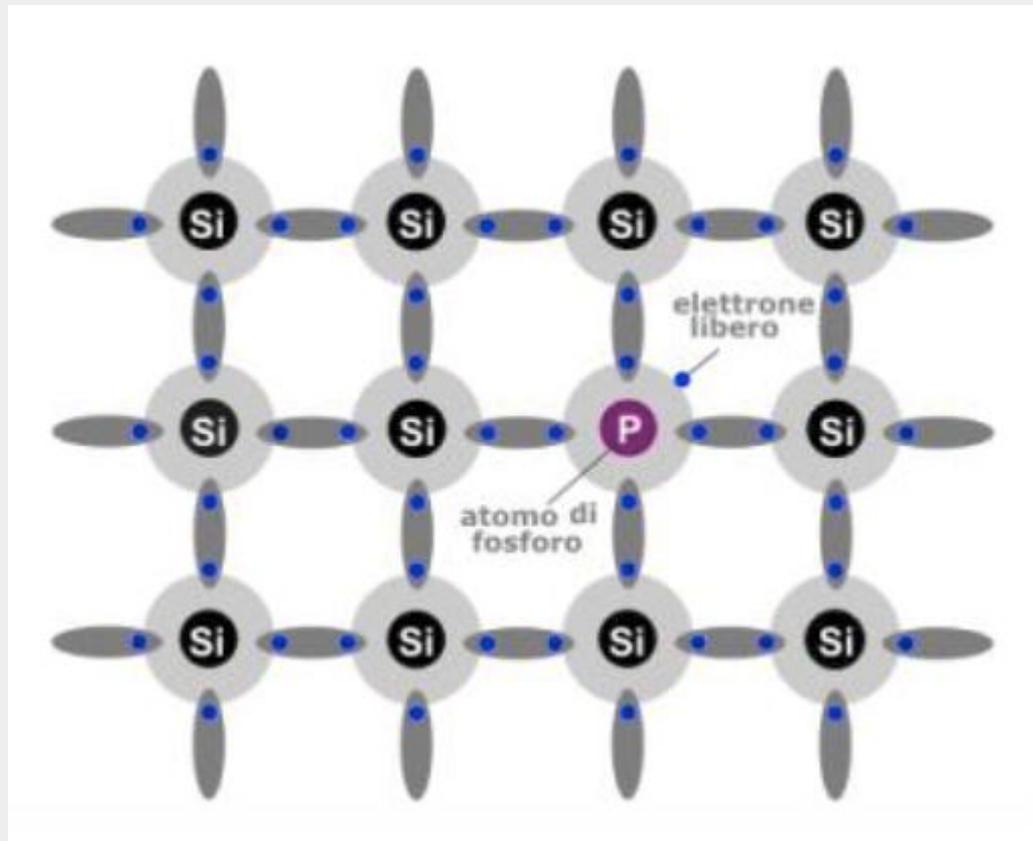
Molti componenti di acciaio che operano in condizioni di rotazione o scorrimento, come gli ingranaggi e gli alberi di motori, devono avere uno **strato superficiale indurito** resistente all'usura e contemporaneamente un cuore interno tenace resistente alle sollecitazioni statiche e dinamiche cui sono soggetti.



le parti di acciaio sono poste in un forno a contatto con un'atmosfera contenente metano o altri idrocarburi gassosi a 927 °C. Il carbonio dall'atmosfera diffonde attraverso la superficie degli ingranaggi,

Drogaggio Silicio

Per cambiare le loro caratteristiche di conduzione elettrica (drogaggio)



La superficie del silicio
viene
esposta al vapore di una
opportuna impurezza a una
temperatura superiore ai
1100 °C