

# Lezioni di Chimica Applicata 1

UniGe -1966

ferro, solidi amorfi e cristallini, legame omopolare, legame metallico, struttura interna di un metallo, proprietà termiche meccaniche elettriche magnetiche, valenza omopolare, semiconduttori, esperienza di Laue, legge di Mosely, esperienze di Friederich e Knipping, reticolo cubico esagonale, raggio atomico, imperfezioni, impurità, diamante, grafite, dislocazioni, deformazioni plastiche, soluzione solida sostituzionale, antifase, analisi spettrografica, composti

bene fino a 292

# CHIMICA APPLICATA

1.1

La chimica la possiamo suddividere in:

- 1) chimica dei materiali
- 2) chimica dei procedimenti
- 3) impiantistica chimica

La chimica dei materiali studia i materiali in se con le <sup>loro</sup> proprietà fisiche e chimiche in vista di determinarne l'impiego.

La chimica dei procedimenti studia la fabbricazione dei prodotti. Noi ci occuperemo della chimica dei materiali. I materiali che prenderemo in esame in genere sono solidi, perciò ci è d'aiuto la scienza dello stato solido.

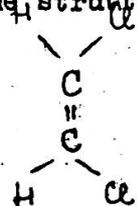
Esaminiamo ora i materiali metallici ed, a tal fine, il punto di vista chimico costituisce solo una parte dei mezzi atti a conoscerli. Infatti fattori extra dipendono dalla loro struttura. Ad esempio il dicloroetilene presenta proprietà fisiche e biochimiche diverse in rapporto alla sua struttura molecolare a parità di composizione centesimale. Esso si presenta nelle due forme strutturalmente diverse:

La conclusione è che in generale differenze nella struttura molecolare portano a differenze tecniche.

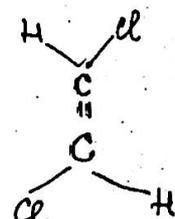
Appare chiaro che lo studio dei metalli è innanzitutto studio di struttura e in relazione a questa possono distinguersi tre tipi di scale:

- macroscopica-
- microscopica
- reticolare.

presenza di un piano di simmetria



presenza di un centro di simmetria



Nel macroscopico l'esame tecnologico dei metalli su scala ordinaria rivela interessanti particolari sulla lavorazione.

Nel microscopico (100-800 ingrandimenti) si possono distinguere vari particolari sulle leghe e distinguere queste dalle soluzioni solide.

Il punto di vista reticolare mi permette di studiare le fasi cristalline e con ciò posso indagare sui difetti del cristallo.

Ad esempio una differenza a livello elettronico è quella che si riscontra tra il ferro  $\delta$  al di sotto e al di sopra della temperatura di Curie (1590°C) dato che al di sotto di tale temperatura è magnetico mentre al di sopra è paramagnetico (spin ordinati nel magnetico, disordinati nel paramagnetico).

Nel campo reticolare considerando il ferro esso può avere tanto struttura cubica a corpo centrato quanto cubica a facce centrate e nei due casi si avranno proprietà fisiche diverse e quindi diverse caratteristiche tecniche (proprietà magnetiche).

Dal punto di vista chimico il ferro alfa riceve poco C, il ferro gamma scioglie C fino all' 1%.

Una sbarretta di un metallo ha dimensioni superiori di molto a quelle molecolari; non è monocristallino ma è costituita da più cristalli orientabili posti in un modo vario degli grani, la natura, l'orientamento e la disposizione di questi grani condiziona le proprietà fisico-tecnologiche.

Tale è la struttura metallografica e ne abbiamo un esempio negli acciai.

Generalmente in (essi) si distinguono:

isole chiare: ferro alfa (ferrite, poco tenore di C)

isole scure; si risolvono in una struttura lamellare costituita per una parte da ferrite dall'altra da cementite, tale materiale è tenero.

Operiamo su tale acciaio il processo di tempra.

La nuova struttura che ottengo è costituita da cristalli aciculati disposti ad angolo (martensite). Il dato tecnico più importante è un notevolissimo aumento della durezza.

All'analisi chimica il materiale presenta le stesse caratteristiche sia prima che dopo la tempra.

Stabilita e chiarita la insufficienza dell'analisi chimica e l'importanza della struttura occupiamoci ora dei materiali solidi.

Distinguiamo:

a) solidi amorfi: hanno scarsa importanza tecnica, gli atomi o gruppi atomici sono disposti in modo disordinato e si muovono di moto caotico, vi sono però casi anche di notevole importanza come i vetri

b) solidi cristallini: sono decisamente i più importanti, in essi gli atomi sono disposti in un certo ordine determinato dagli elementi di simmetria. In base ai vari elementi di simmetria si hanno i diversi reticoli cristallini (Brawais) nei quali definiremo reticolo elementare (cella) la minima parte del cristallo che conserva gli stessi elementi di simmetria.

### Legame omopolare e legame metallico

Esaminiamo il legame omopolare o di valenza e il legame metallico.

I tipici esempi di legame omopolari si ritrovano nell'associazione di elementi non metallici; pertanto resta incluso in questo tipo di legame quello della molecola di idrogeno, ed della <sup>le</sup>molecola di Cl e della varietà diamante del C.

I legami di questo tipo sono caratterizzati dal fatto che gli elettroni di valenza si trovano sotto forma di doppietti elettronici situati fra due atomi vicini; in qualsiasi insieme di atomi ogni coppia di atomi uniti da legame omopolare, deve la sua esistenza e stabilità al doppietto di elettroni che tali atomi scambiano fra loro.



La varietà diamante del C rappresenta il tipico esempio di una fase condensata in cui gli atomi sono uniti fra loro da legami di valenza.

Infatti un atomo di C possiede 4 elettroni di valenza ed è perciò in grado di formare doppietti elettronici con altri 4 atomi vicini.

Tale fatto si riflette nella disposizione atomica del diamante, per cui ogni atomo è circondato da altri 4 disposti simmetricamente agli spigoli di un tetraedro di cui l'atomo in questione rappresenta il centro.

Il secondo caso limite di legame, dovuto a forze di scambio è quello presente nei <sup>metalli</sup>materiali e appunto perciò viene generalmente chiamato legame metallico.

Nell'esame del legame omopolare si è visto che gli atomi risultano legati in una determinata struttura a mezzo di coppie di elettroni (doppietti) da essi condivisi.

Questo non si verifica nel caso dei metalli; infatti nel legame metallico ideale gli elettroni di valenza che normalmente tengono uniti i vari atomi non fanno parte di alcun particolare accoppiamento atomico, ma si muovono liberamente attraverso l'intero pezzo di metallo.

La spiegazione di questo fatto è basata sulla osservazione che negli atomi di un metallo gli elettroni di valenza sono situati in una posizione assai più esterna rispetto al "centro" atomico che non nel caso di sostanze non metalliche: per conseguenza, in un materiale metallico, le orbite assai allargate descritte dagli elettroni di valenza permettono a questi di raggiungere regioni così lontane dagli atomi, cui originariamente appartenevano, da staccarsi infine completamente con l'aiuto dei campi elettrici degli altri atomi vicini.

Così essi non restano associati per apprezzabili periodi di tempo con un atomo metallico determinato, ma si muovono liberamente attraverso l'intera struttura atomica in modo simile ad un gas elettronico.

Come si è già detto solo gli elettroni di valenza si comportano in questo modo, poichè quelli appartenenti a strati più interni sono situati in posizioni assai più vicine al nucleo e pertanto non possono allontanarsi dal suo campo di azione.

Quindi, almeno per quel che riguarda gli elettroni interni, la situazione relativa agli atomi che costituiscono un oggetto metallico, è molto simile a quella presente in un singolo atomo; tali elettroni infatti sono fortemente legati agli atomi cui appartengono e restano perciò nei loro strati quantici caratteristici.

E' possibile perciò dividere in due parti la struttura interna di un oggetto metallico:

- una prima sarà costituita da un assembramento di ioni positivi ciascuno dei quali comprenderà un centro di un atomo e cioè il nucleo e i suoi elettroni (esclusi quelli di valenza);
- e una seconda parte sarà composta dal gas elettronico (elettroni di valenza) che permea l'intera massa metallica.

La forza di coesione che determina l'esistenza dell'oggetto metallico deriva dall'attrazione degli ioni positivi verso gli elettroni di valenza che liberamente si muovono.

5

partendo dal fatto che gli atomi si possono disporre in diverse maniere, potremo distinguere i solidi in:

- 1) metallici: Mn, Fe, Mg, Si
  - 2) cristalli ionici: NaCl, KCl,
  - 3) cristalli a valenza omopolare: diamante
  - 4) semiconduttori
  - 5) cristalli molecolari.
- 1) si definisce metallo, un solido di determinate caratteristiche meccaniche avente determinate applicazioni; più che una ~~individualità~~ individualità chimica, una individualità tecnologica.
- Inoltre solido è termine essenziale per un metallo. Dal punto di vista atomico la quasi totalità della massa dell'atomo è contenuta nel nucleo, che ha perciò altissima densità.
- Le proprietà metalliche sono legate allo stato degli elettroni liberi o nuvola elettronica.
- 2) sono formati da ioni a carica diversa senza elettroni liberi. Si esercitano perciò fra gli atomi forze elettrostatiche provenienti dalla diversa natura ionica degli stessi; forze che li tengono insieme e determinano le caratteristiche del metallo.
- 3) gli elettroni sono localizzati fra atomo e atomo e legano un atomo all'altro in un legame chimico.
- 4) la resistenza elettrica aumenta con la temperatura nei metalli; qui essa ha altre dipendenze e diminuisce con la T.
- 5) si hanno collegamenti omopolare di entità molecolare.

#### SOLIDI METALLICI

Presentano conducibilità elettrica e resistività che aumentano linearmente con la temperatura, presentano inoltre conducibilità termica.

Dal punto di vista reticolare gli atomi, localizzati nei nodi, sono privati degli elettroni di valenza.

Il nucleo ha una carica positiva che corrisponde al numero atomico.

Attorno ad esso vi sono elettroni le cui orbite sono stabilite dalla quantomec-

canica.

Di tali elettroni un certo numero sono localizzati intorno all'atomo, altri delocalizzati e quindi non appartengono ad un solo atomo. Questi ultimi, che caratterizzano lo stato cristallino, sono i responsabili della conducibilità.

Ad esempio di tali elettroni ce ne è uno per ogni atomo nel rame, nello zinco ve ne sono due (in questo caso coincidono con gli elettroni di valenza).

Come ~~stia~~ insieme il cristallo dal punto di vista della coesione si può capire nel modo che segue;

consideriamo gli elettroni delocalizzati che costituiscono una nuvola elettronica della quale è possibile calcolare la densità, possiamo immaginare gli atomi come particelle positive immerse nella nuvola.

Essi saranno dunque soggetti a forze di 2 tipi:

- 1) forze coulombiane (repulsive fra gli atomi)
- 2) forze attrattive (dovute alla nuvola elettronica)

si raggiunge un compromesso, e per arrivare a ciò gli atomi si devono disporre secondo un certo ordine, ossia secondo certe distanze interatomiche e determinati elementi di simmetria, se ciò non è rispettato non si arriva alla posizioni di equilibrio (posizione in cui l'energia libera è minima).

Variando però le condizioni a cui è sottoposto il metallo può variare la forma del reticolo dello stesso metallo e quindi le sue proprietà.

Se cercassimo l'equilibrio in termini matematici ci accorgerebbero che la questione non è univoca, ad es. per il ferro si possono aver diversi tipi di reticoli e conseguentemente diverse proprietà fisiche e tecnologiche.

#### PROPRIETA' DEI METALLI.

Sussistono tabelle sulla conducibilità e resistività.

Le proprietà elettriche variano notevolmente introducendo in un reticolo atomi di altri elementi.

Le stesse forze che nel reticolo portano a raggiungere la configurazione di equilibrio, reagiscono alle forze esterne che tendono a deformare o spezzare il metallo, per questo il metallo può subire deformazioni anche profonde ed è difficilmente spezzabile perchè le forze di coesione non si annullano nella deformazione.

Ciò vuol dire che la nuvola elettronica si può deformare ma mantiene sempre intatta la sua forza.

Ciò spiega la malleabilità è duttilità.

Sempre in tema di deformazioni precisiamo:  
introduciamo una sbarretta metallica in una macchina che la ponga in tensione, supponiamo di misurare istante per istante il processo in un grafico.

Osservo che l'allungamento entro determinati limiti varia linearmente con la sollecitazione (legge di Hooke).  $f = \alpha \sigma$

ove  $f$  è l'allungamento percentuale per l'unità di lunghezza

$\sigma$  = carico unitario

$\alpha$  = coefficiente di allungamento

$$\sigma = \epsilon E$$

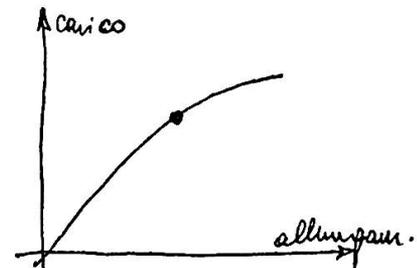
$E = 1/\alpha$  modulo di elasticità

Altra caratteristica è (entro certi limiti) la reversibilità, ossia se eliminiamo la tensione di sollecitazione questo ritorna nelle condizioni iniziali e la deformazione si annulla.

Come si vede dal grafico la linearità fra carico e allungamento non è sempre verificata.

Per un piccolo tratto in cui la linearità comincia ad essere compromessa può ancora sussistere la reversibilità.

Si può così stabilire un limite di linearità ed uno di elasticità (che corrisponde alla reversibilità).



Oltre tali limiti si ha una deformazione plastica cioè la reversibilità viene a mancare al cessare della sollecitazione.

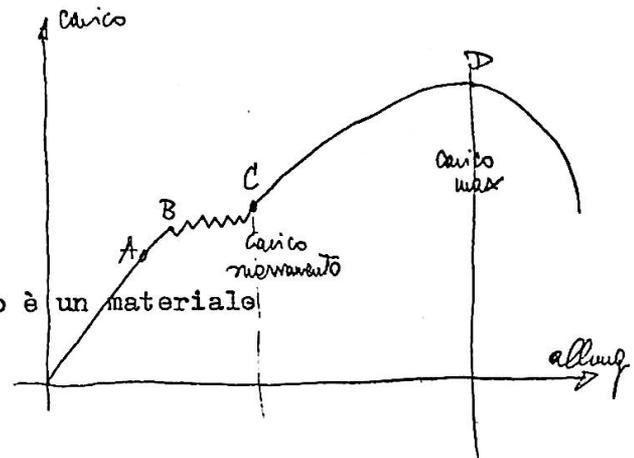
Il carico di rottura è il carico massimo a cui possiamo sottoporre il materiale prima che si rompa annullando così le forze di coesione.

Il passaggio fra la linearità e la non linearità non è continuo.

Tutto ciò che è stato detto è messo in evidenza nel grafico seguente ove:

- A: limite di linearità  
 B: " inferiore di snervamento  
 D: " superiore di "  
 D: carico di rottura

Studiamo ora il fenomeno di snervamento.  
 Premettiamo che in genere il materiale metallico è un materiale policristallino con i cristalli orientati in modo diverso rispetto ad una terna di assi prefissata.



Ora a seconda della direzione della sollecitazione otteniamo un dato effetto, infatti, data la diversa orientazione dei vari cristalli, taluni saranno sollecitati plasticamente altri no, per di più i cristalli che sono coperti da altri possono risentire meno o addirittura non risentire la sollecitazione.

Quando tutti i cristalli si deformano plasticamente si ha per essi un orientamento ed è in ciò che consiste il fenomeno dello snervamento.

Se poi il metallo è monocristallino si nota come anche questo fattore influenza sulla curva di deformazione.

Le proprietà tecniche sono poi influenzate, oltre che dalla policristallinità o meno del metallo, anche dai trattamenti di sollecitazione cui il metallo è stato precedentemente sottoposto (fenomeni storico-ereditari).

Notiamo che studiando la deformazione con i diagrammi reticolari si vede che di fronte a deformazioni, anche vistose <sup>mente</sup> più grandi di quelle che si hanno nel periodo di elasticità, non si hanno corrispondenti deformazioni nel reticolo: la deformazione plastica non impegna quindi i parametri reticolari.

Altra importante proprietà che si riscontra nell'osservazione delle curve di deformazione è che quanto il materiale acquista in proprietà elastiche, tanto perde in proprietà plastiche.

Se poi noi vorremmo stabilire il limite al quale cessano le deformazioni elastiche pure, cioè il limite oltre il quale vien meno la reversibilità, ci troveremmo di fronte a notevoli difficoltà.

Conveniamo quindi di stabilire tale limite convenzionalmente e precisamente esso corrisponde al carico per cui cessa la reversibilità tranne una determinata percentuale, od il carico per il quale la deformazione si scosta dalla

linearità di  $\sigma$  una fissata percentuale.

Stabiliamo quindi come limite di snervamento il punto in cui si riscontra lo scarto percentuale appena tollerabile.

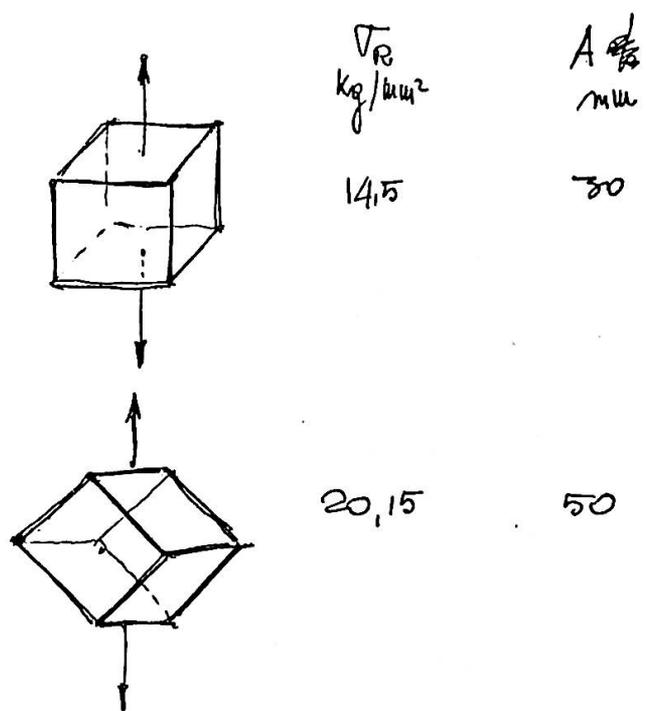
Nella pratica ha grande importanza l'allungamento al carico di rottura, infatti tanto maggiore è la capacità di resistere alla deformazione plastica, tanto maggiore è l'allungamento suddetto, ossia esso è una caratteristica delle proprietà plastiche della materia.

Ora con l'allungamento la diminuzione di sezione è pressapoco uniforme fino al carico di rottura, oltre esso la diminuzione non è più uniforme e si va a concentrare in un punto che sarà poi il punto di rottura.

Quando la sbarretà si è rotta posso misurare tale sezione. Riprendiamo il fenomeno di snervamento; esso è legato alla policristallinità del metallo, sono stati fatti degli studi su cristalli unici preparati con particolari metodi e si è vista l'importanza dell'angolo formato dalla sollecitazione e dagli assi del cristallo.

Dunque in una massa cristallina si avranno sollecitazioni diverse, per cui si crea una situazione meccanicamente fuori equilibrio, da cui si spiega lo snervamento.

$$\sigma_{\text{snervamento}} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0}$$



Importante è anche determinare il lavoro di rottura, in condizioni standardizzate si determina mediante la resilienza.

Esperienza di resilienza:

si vuole determinare il lavoro di rottura per unità di superficie ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) del materiale preso in esame, e tal uopo si fa urtare il detto materiale da un pendolo, infatti la parte di energia cinetica acquistata dal pendolo viene ceduta al metallo sotto forma di lavoro di rottura.

Risulta così definita la resilienza come il rapporto fra il lavoro necessario per spezzare una sbarretta e la sua sezione, è implicito che la sbarretta deve essere di dimensioni standardizzate.

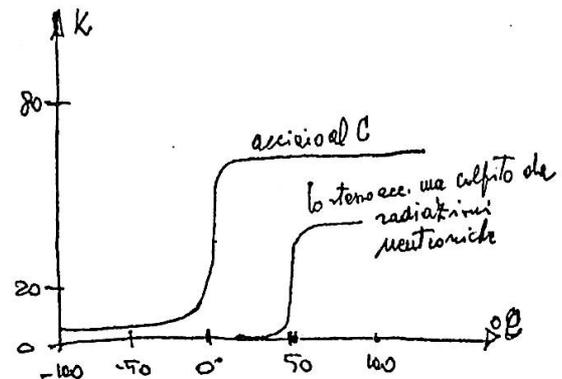
Tanto minore è la frazione di energia ceduta sotto forma di lavoro di rottura ( frazione misurabile una volta stabilite le condizioni iniziali) tanto maggiore è la fragilità mentre, tanto maggiore è il lavoro di rottura (cioè la resilienza) tanto maggiore è la tenacia.

Inoltre la resilienza è funzione anche della temperatura nonché della storia precedente del metallo.

Molti metalli si fragilizzano al decaescere della temperatura, altri hanno resilienza invariabile o quasi (vedi diagramma).

Naturalmente queste fragilizzazioni si possono correggere e diminuire con opportuni trattamenti (aggiunta di opportune % di C all'acciaio), aumentano invece se il materiale è colpito da radiazioni neutroniche.

In generale i materiali insensibili alla temperatura non sono dotati di tenacità però con l'aggiunta del 9% di Ni lo sbalzo passa a  $70^\circ\text{C}$ .



Concludendo vediamo la seguente tabella ove sono rappresentate proprietà sensibili e non sensibili alla struttura.

	INSENSIBILI	SENSIBILI
TERMICHE	densità modulo di elasticità punto di fusione conducibilità termica calore specifico	fragilità plasticità

MECCANICHE	{ resistenza meccanica (aumenta alla temp.)	
ELETTRICHE		{ resistenza (semiconduttori) (diminuisce alla temp.)
MAGNETICHE	{ paramagnetiche { ferromagnetiche	

I.11

C'è un gruppo di materiali per i quali la dipendenza delle proprietà dalla struttura dipende dal rapporto tra il volume sul quale ci sono le variazioni strutturali e il volume totale cioè  $\frac{\Delta V}{V}$ .

Quindi per piccoli rapporti si hanno piccole variazioni; si hanno così proprietà sensibili o insensibili dalla struttura a seconda che dipendano o meno da questo rapporto  $\frac{\Delta V}{V}$ .

In genere per variazioni piccolissime di tale rapporto possiamo trascurare tale dipendenza.

Prendiamo ora in considerazione i cristalli ionici ad es. NaCl.

Tale cristallo ionicamente è costituito da  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  uniti da forze elettriche per cui alle distanze interatomiche ( $10^{-8}$  cm) è molto stabile la coppia dei due ioni ed ha contenuto energetico minore, stabile più della coppia di due atomi neutri.

In acqua gli ioni si staccano perchè aumenta notevolmente (circa 80) la costante dielettrica e quindi diminuisce la forza elettrostatica di coesione inversamente proporzionale a tale costante (=1 nel vuoto).

Si ha infatti che tale forza elettrostatica di coesione è data da  $\frac{q_1 q_2}{D r^2}$  con D costante nel dielettrico.

Mentre nel metallo certi elettroni erano delocalizzati e formavano così una nuvola elettronica, nel cristallo ionico gli elettroni sono localizzati nei vari ioni atomici ed in modo da non corrisponderci venendo a neutralizzare le loro cariche ossia da non formare atomi neutri

Nel cristallo metallico, grazie alla nuvola elettronica, si aveva conducibilità quando questo veniva immerso in un campo elettrico  $\vec{E}$ .

Nel caso di un cristallo ionico immerso in un campo  $\vec{E}$  non si ha conducibilità (detto cristallo non possiede la nuvola elettronica), tutto al più ci sono leggere escursioni (deformazioni di tipo elastico: polarizzazione) dette di polarizzazione dato che entro ~~un~~ certi limiti gli elettroni non possono subire spostamenti.

Per campi più elevati e per cristallo ionico fuso si può avere una conducibilità non trascurabile che è ancora di tipo ionico a volte per casi eccezionali si possono avere elettroni delocalizzati e una piccola conducibilità elettronica.

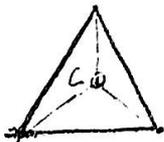
La coesione degli atomi metallici è dovuta alle azioni della nuvola elettronica che trattiene gli atomi consentendo perciò loro dei movimenti anche notevoli.

Negli ionici l'equilibrio si ha invece soltanto per opportune distanze degli ioni per le quali le forze elettrostatiche attrattive e repulsive si equilibrano; alterando queste precise distanze si scompaginano, quindi il cristallo si sbriciola alle sollecitazioni e non può subire deformazioni, cioè il cristallo ionico è privo di tenacità ~~ma~~ è dotato di fragilità estrema.

Riguardo alle proprietà ottiche i cristalli metallici sono opachi mentre quelli ionici risultano trasparenti.

Vediamo ora i cristalli a valenza omopolare.

Essi sono caratterizzati da una notevole durezza (diamante abrasivi); considerando il carbonio ~~più~~ notiamo che allo stato naturale esso ha formula di struttura -C- cioè è bivalente (e su questo ci sarebbe da discutere), il carbonio tetravalente è un C leggermente eccitato e questi quattro elettroni di valenza godono della proprietà di essere valenze dirette, ossia l'intensità con cui esse si esercitano non è indipendente dall'angolo (non così per le elettrostatiche) ma si esercitano secondo angoli di  $109^\circ$  ovvero secondo le congiungenti il centro con i vertici di un tetraedro regolare.



gli elettroni di valenza sono localizzati lungo le direzioni di legame (localizzazione nei legami)

Questo caratterizza tali solidi e il cristallo sussiste per effetto di dette forze (valenze dirette) inoltre tali legami, fra gli atomi, sono molto intensi, di qui la durezza.

Vediamo i cristalli molecolari.

Supponiamo ora che nei nodi dei reticoli non ci siano atomi ma gruppi atomici cioè molecole legate ancora da legami di natura omopolare di intensità però minore alla precedente.

Essi saranno di 2 tipi:

- legami fra gli atomi che formano le molecole disposte ai nodi del reticolo.
- legame fra le molecole nodali di natura meno intensa che nel caso a).

Va precisato che l'omopolarità e l'eteropolarità pura non esiste, la realtà sta nel mezzo.

Sono importanti certi composti macromolecolari: resine sintetiche, polimeri, polipropileni, elastomen, (questi ultimi sono cristalli omopolari).

Passiamo ora ai semiconduttori.

Per quanto riguarda questi ultimi possiamo dire che hanno comportamento opposto di quello dei materiali in quanto hanno resistenza che diminuisce al crescere della temperatura.

Confrontiamo ora i punti di fusione dei solidi ionici e dei solidi omopolari e notiamo che i solidi ionici hanno punto di fusione più elevato.

Si ha un solido cristallino, le caratteristiche del suo reticolo sono la discontinuità e l'ordine (o simmetria) di detta discontinuità.

solidi ionici	$\text{NaF}$	punto di fusione 980°	solidi omopolari	$\text{Cl}_2\text{F}_4$	-77°
	$\text{MgF}_2$	1400°		$\text{PF}_5$	-83°
	$\text{AlF}_3$	1040°		$\text{SF}_6$	-55°

Per renderci conto della discontinuità, consideriamo le proprietà ottiche tramite effetti di diffrazione e di interferenza.

Per poter vedere fenomeni di diffrazione occorre che ci sia una relazione

tra la larghezza della fessura ove ha origine la diffrazione e la lunghezza d'onda della luce monocromatica impiegata, cioè debbono essere dello stesso ordine.

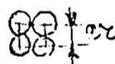
Quindi la riuscita di fenomeni di diffrazione, mette in evidenza la natura discontinua del reticolo costituito da atomi e molecole, separati da vuoti che funzionano come aperture di diffrazione.

Occorrerà conoscere le dimensioni di tali aperture per poter usare luce opportuna.

Tali dimensioni si aggirano all'incirca su quelle dei diametri atomici ( $10^{-8}$  cm) infatti associando l'atomo ad una sfera rigida ne segue che il raggio di un atomo rappresenta la metà della minima distanza interatomica che si riesce a realizzare.

Considerando ora gli atomi sferici è evidente che un qualsiasi cristallo presenta delle discontinuità, se si può usare tale discontinuità come reticolo di diffrazione per una luce di una determinata lunghezza d'onda si può, in base alla conoscenza della lunghezza d'onda stessa, risalire alle dimensioni interatomiche che costituiscono le varie fessure.

Calcoliamo il volume totale delle celle cristalline di un grammoatomo come somma dei volumi dei cubi circoscritti alle sfere che ci rappresentano gli atomi.

$V = (2r)^3 N$   ove N rappresenta il numero di dette sferette presenti in un grammo atomo (vale  $6,06 \cdot 10^{23}$ )

Ma per il rame: p.a. = 63,57

p.s. = 8,9

quindi  $V = M/p.s. = \frac{63,57}{8,9} = 7,14$  dato che  $V = 6,06 \cdot 10^{23} (2r)^3$  avremo

$6,06 \cdot 10^{23} (2r)^3 = 7,14$  cioè  $r^3 = \frac{7,14}{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 8}$  quindi  $r = \sqrt[3]{\frac{7,14}{48,48 \cdot 10^{23}}} \approx 1,14 \cdot 10^{-8}$  cm

e la dimensione del raggio atomico ci aiuta ad individuare l'ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce da impiegare, ovvero potremo avere un risultato pratico nell'esame dei cristalli come reticoli di diffrazione,

se la luce che utilizziamo ha lunghezza d'onda dell'ordine di grandezza delle dimensioni interatomiche.

Stabilito così l'ordine di grandezza delle distanze interatomiche ( $10^{-8}$  cm) per poter usare la diffrazione nell'esame dei cristalli dobbiamo usare radiazioni la cui lunghezza d'onda sia dello stesso ordine ( $10^{-7}$  a  $10^{-8}$ ); quindi bisogna prendere delle radiazioni al di sotto della scala visibile (ultravioletto) ricorrendo ai raggi x al cui riguardo notiamo che la loro frequenza è funzione della sostanza che funziona da anticatodo (legge di Moseley).

Per effetto della discontinuità, il fascio di raggi x è deviato dal suo corso dando origine ad una serie di fascetti che sullo schermo danno luogo ad immagini disposte ordinatamente secondo una determinata simmetria, che rispecchia quella stessa del cristallo.

Quindi lo studio mediante i raggi X ci permette già di studiare l'ordine e la simmetria,

degli elementi disposti discontinuamente nel reticolo.

#### ESPERIENZE DI ~~LAUE~~ LAUE

- Sia  $P_1, P_2, P_3, P_4$  un filare di atomi nella direzione dell'asse X e  $I_1 \dots$   
 ..  $I_4$  un fascio di raggi paralleli incidenti sul filare con inclinazione  $\alpha_0$ .  
 I raggi diffratti  $D_1 \dots D_4$  abbiano inclinazione  $\alpha_1$  nel filare stesso.

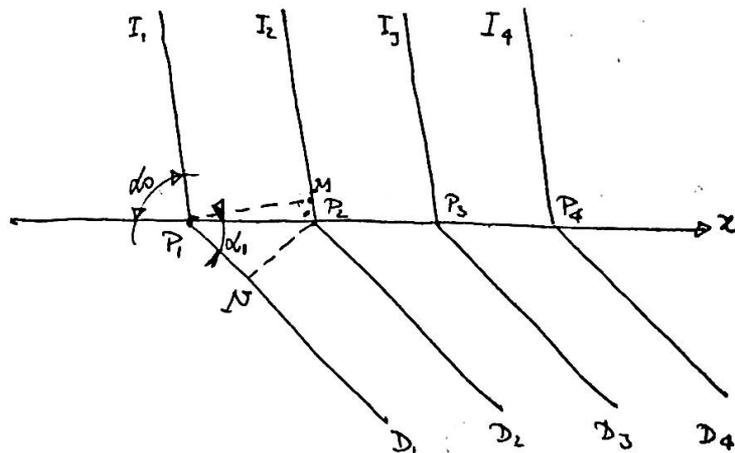
legge di Moseley

$$\sqrt{\mu} = a(z-b)$$

$\mu$  = frequenza raggi X

$a$  e  $b$  = costanti

$z$  = numero atomico



Dall'esame della figura risulta che noi possiamo calcolare la differenza di cammino dei raggi contigui  $I_1P_1, P_1D_1$  e  $I_2P_2, P_2D_2$ .

Infatti conducendo da  $P_1$  la normale al raggio  $I_2P_2$  e a  $P_2$  la normale al raggio  $P_1D_1$  e detti rispettivamente M ed N i piedi di queste normali, la differenza di cammino risulta  $NP_1 - MP_2$ .

Dai due triangoli rettangoli  $P_1MP_2$  e  $P_1NP_2$ , osservando che l'angolo  $\widehat{MP_2P_1} = \alpha_0$  e l'angolo  $\widehat{NP_1P_2} = \alpha_1$ ; si ricava:  $NP_1 = P_1P_2 \cos \alpha_1$ ;  $MP_2 = P_1P_2 \cos \alpha_0$ .

La differenza di cammino vale perciò:

$$NP_1 - MP_2 = P_1P_2 \cos \alpha_1 - P_1P_2 \cos \alpha_0 = P_1P_2 (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0)$$

e ricordando che la distanza  $P_1P_2$  fra i due atomi del filare X equivale al diametro atomico vale la relazione:

$$\lambda h = 2 r_1 (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) \quad (1)$$

che mi dà nella direzione  $P_1D_1$  un massimo d'interferenza in quanto la differenza di cammino tra i due raggi contigui  $I_1P_1, P_1D_1$  e  $I_2P_2, P_2D_2$  è uguale a un numero intero h di lunghezze d'onda.

Con  $\lambda$  si è indicata la lunghezza d'onda del fascio incidente.

Consideriamo ora tre filari di un reticolo semplice x, y, z scelti come assi coordinati, e siano ~~due~~  $2r_1, 2r_2, 2r_3$  i loro periodi di identità (diametro atomico) e  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  gli angoli che la direzione IO di un fascio incidente e quello OD di un fascio diffratto formano rispettivamente con le direzioni positive degli assi di riferimento.

Se OD è direzione di un massimo <sup>di interferenza</sup> si avranno evidentemente relazioni analoghe alla (1), valevole per il filare X anche per i filari Y e Z, in altri termini si avrà la seguente terna di equazioni (equazioni di Law):

$$\begin{cases} h_1 \lambda = 2r_1 (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) \\ h_2 \lambda = 2r_2 (\cos \beta_1 - \cos \beta_0) \\ h_3 \lambda = 2r_3 (\cos \gamma_1 - \cos \gamma_0) \end{cases}$$

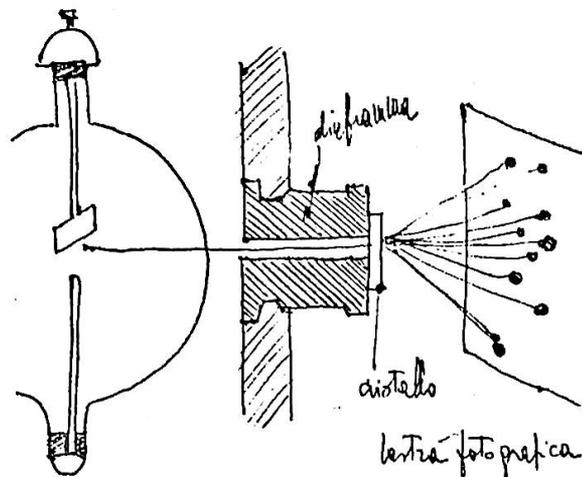
Per valori interi, zero compreso, di  $h_1, h_2, h_3$ .

ESPERIENZE DI FRIEDRICH E KNIPPING

Su richiesta di Laue, Friedrich e Knipping procedettero a Berlino alle relative esperienze, i cui risultati, come vedremo subito, confermarono pienamente le previsioni di Laue.

Il dispositivo adoperato dai due sperimentatori per le loro esperienze è di facile realizzazione ed è schematicamente rappresentato in figura.

Un sottile pennello di raggi X limitato da un diaframma piuttosto stretto (tubo di piombo) con un diametro oscillante fra 1 e 2 mm e della lunghezza di qualche cm) vien fatto cadere su una lamina cristallina dello spessore al massimo di un mm, ed il fascio di raggi diffratti viene poi raccolto su una lastra fotografica collocata a qualche cm di distanza dal cristallo.



Dopo un periodo di tempo più o meno lungo, che dipende dalla potenza del tubo e dalla trasparenza del cristallo (generalmente qualche ora), si ottiene sulla lastra una serie di macchie o effetti di diffrazione, distribuiti in modo più o meno regolare intorno ad una macchia centrale più intensa, traccia del fascio diretto (raggi che non sono stati diffratti).

Lo spettro ottenuto si chiama spettrogramma di Laue o Lauediagramma.

Teoria di Bragg della riflessione dei raggi X sopra una famiglia di piani reticolati paralleli

Un'onda piana che cada sopra un piano reticolato subisce una riflessione parziale con un meccanismo identico a quello mediante cui Huygens spiegò la riflessione della luce.

Però siccome il poterè riflettente di un piano reticolato unico è estremamente debole ed è solamente per l'aggiunta di onde riflesse sopra un gran numero di piani reticolati paralleli che si otterrà un fenomeno sensibile.

Per ciò ottenere è indispensabile una condizione, ed è che gli effetti di tutte queste onde si sommino realmente, in altre parole che esse siano in accordo di fase.

Supponiamo ora che  $pp'$ ,  $p'p''$ ,  $p''p'''$ ,  $p'''p''''$ , ..... rappresentino le tracce di una serie di piani reticolati paralleli corrispondenti alla faccia del cristallo, sulla quale cade un fascio parallelo di raggi con onde piane, di lunghezza d'onda  $\lambda$  e con angolo di incidenza  $90^\circ - \theta$ ;  $d$  sia la distanza tra due piani reticolati consecutivi.

Consideriamo ora un treno di onde ~~maxima~~  $A_1, A_2, A_3$  ... di lunghezza d'onda  $\lambda$  che dopo riflessione si spostano lungo BC, e paragoniamo le distanze che esse devono percorrere a partire p. es. dalla retta  $AA''$ , normale alla direzione dei raggi, per raggiungere il punto C.

I cammini percorsi saranno evidentemente  $A B C$ ,  $A'B'C$ ,  $A''B''C$ , .....

Conduciamo  $BN$  perpendicolare ad  $A'B'$  e prolunghiamo  $A'B'$  fino in  $D$ !

Non è difficile vedere che  $D$  deve trovarsi sul piano  $p''p'''$  passante per  $B''$ ; conduciamo  $BD$ .

Mentre  $A$  giunge in  $B$ ,  $A'$  se non fosse riflessa giungerebbe evidentemente in  $N$ ; essendo essa invece riflessa lungo la retta  $BC$ , giungerà in  $B$ , in ritardo rispetto all'onda  $A$ , a causa del maggior cammino percorso.

Si tratta ora di calcolare questa differenza di cammino.

Se noi immaginiamo per un istante che non esista il secondo piano reticolato  $p'p''$  l'onda  $A'$  giungerebbe ad incontrare il terzo piano  $p''p'''$  in un tempo eguale a quello che essa impiega a raggiungere il punto  $B$  se essa invece viene riflessa, cosa evidentemente possibile solo se i cammini  $B'B$  e  $B'D$  sono uguali.

Dalla figura emerge chiaro che  $B'B = B'D$ .

La differenza di cammino sarà dunque data da  $ND$ .

Ciò equivale a dire che, essendo  $A'B'D = A'B'B$  la differenza di cammini  $A'B'C - ABC$  sarà data da  $ND$ .

Ma allora nel triangolo rettangolo  $BND$  avremo:

$$ND = BD \sin \theta \quad \text{e} \quad ND = 2d \sin \theta$$

Ora, se le onde arrivano in  $B$  in discordanza di fase esse in un tempuscolo più

o meno lungo si estingueranno; solo nel caso in cui arrivano in concordanza di fase esse non si estingueranno; ma due onde sono in concordanza di fase quando i loro cammini differiscono di una o più intere lunghezze d'onda, cioè  $n\lambda$ ; in altre parole si avrà riflessione solo quando  $ND = n\lambda$  cioè:

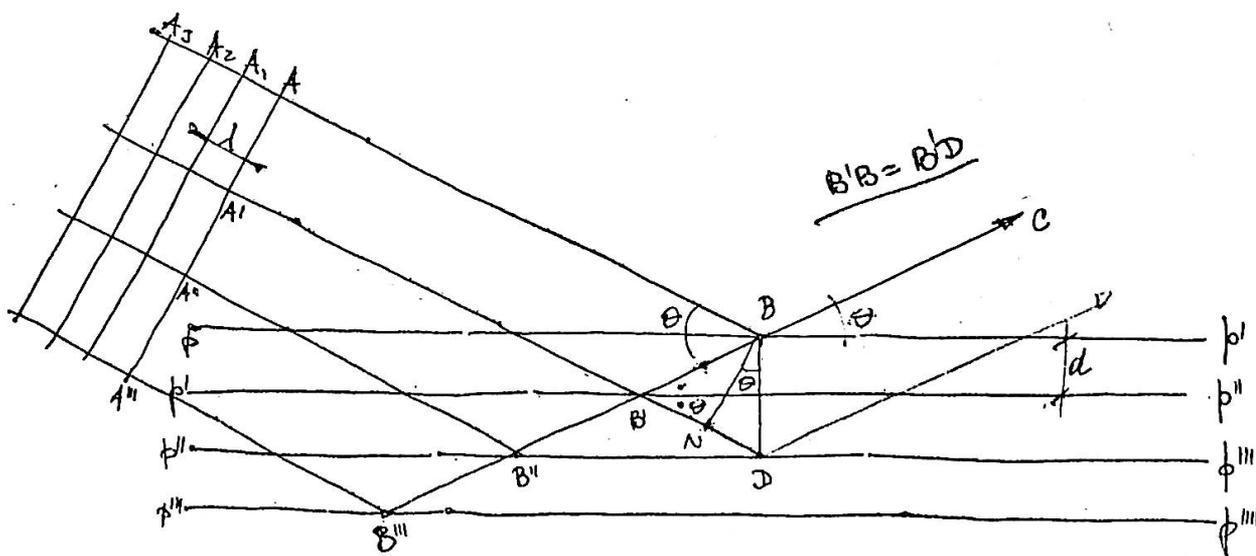
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

per valori interi di  $n$ , zero compreso.

Evidentemente la prima riflessione avrà luogo quando il ritardo corrisponderà ad una sola lunghezza d'onda, fatto che potrà succedere in ogni caso preso in esame, solo per un determinato valore dell'angolo  $\theta$ ; la seconda riflessione si avrà quando il ritardo corrisponderà a due lunghezze d'onda e per l'angolo  $\theta''$ , ed avremo quindi le successive riflessioni date dalla stessa serie di piani reticolati corrispondenti alla faccia esaminata;

$$\begin{aligned} \lambda &= 2d \sin \theta' \\ 2\lambda &= 2d \sin \theta'' \\ 3\lambda &= 2d \sin \theta''' \\ \dots & \\ n\lambda &= 2d \sin \theta \end{aligned}$$

nella (1) esiste perciò una relazione tra le due incognite  $\lambda$  e  $d$ , nota una di esse



sarà possibile determinare l'altra, quando sia determinato il valore di  $\theta$  sperimentale.

Le riflessioni corrispondenti agli angoli  $\theta'$ ,  $\theta''$ ,  $\theta'''$ , ..... prenderanno rispettivamente il nome di riflessioni di I, II, III, ... ordine.

E' opportuno rilevare che la relazione (1), sopra scritta, vale, s'intende, qualunque sia la lunghezza d'onda: se abbiamo un fascio di raggi incidenti policromatici o bianchi, evidentemente per ogni valore di  $\lambda$  si avrà un raggio riflesso, quando si abbia il relativo valore dell'angolo  $\theta$ , e reciprocamente, per ogni valore di  $\theta$  potremo avere riflesso il raggio cui corrisponde un determinato valore di  $\lambda$ .

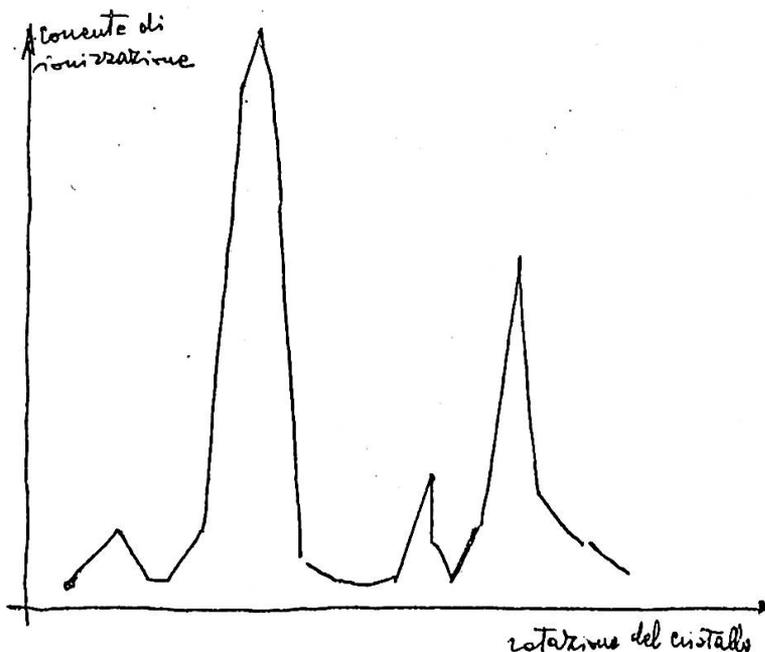
Avremo di conseguenza, come si suol dire, una riflessione relativa.

#### Metodo del cristallo ruotante

Il metodo del cristallo ruotante ha appunto lo scopo di misurare il valore dell'angolo  $\theta$ , e di determinare le intensità dei raggi riflessi, in altre parole esso si prefigge di ricercare la posizione e l'intensità dei raggi riflessi.

I Bragg si servirono a tale scopo di uno spettrometro a camera di ionizzazione, utilizzando la proprietà dei raggi X di rendere conduttori i gas che attraversano.

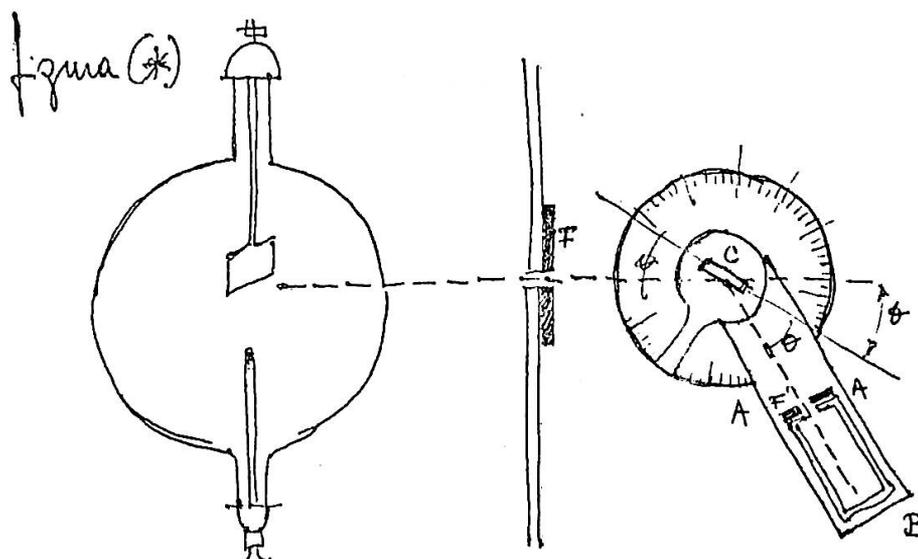
La figura (\*) rappresenta schematicamente l'apparecchio dei Bragg.



Esso consta di una fenditura  $F$  che serve a limitare il fascio incidente, ed il cristallo  $C$  è fissato con cera su di una piattaforma girevole.

Il fascio di raggi  $X$ , fatti cadere sul cristallo opportunamente orientato, dopo essere stato da questo riflesso, penetra in una camera di ionizzazione  $AB$ , chiusa alle due estremità, il cui fondo  $A$  però, formato da una lamina di piombo, è fermate attraversato da una finestra ricoperta da una lamina sottile di alluminio che i raggi  $X$  attraversano senza sensibile assorbimento.

Una fenditura  $F$ , ai margini  $A$  di piombo, collocata davanti alla finestra, permette di regolare a piacimento la larghezza di introduzione dei raggi  $X$  nella camera.



La camera di ionizzazione è portata da un braccio mobile intorno all'asse della piattaforma, che porta il cristallo. Si collocano le due fenditure  $F$ ,  $F'$  alla medesima distanza da quest'asse ( $CF = CF'$ ) di guisa che la fenditura  $F'$  possa esplorare tutta la superficie del cilindro di raggio  $CF$ .

E' su questo cilindro che le radiazioni monocromatiche riflesse dal cristallo ruotante formano delle immagini nette della fenditura  $F$ .

Un cerchio graduato permette di stabilire l'orientazione del cristallo (angolo  $\theta$ ) e l'orientazione della camera (angolo  $2\theta$ ).

Il campo elettrostatico necessario alla captura degli ioni formati durante il passaggio dei raggi  $X$  si ottiene mediante un elettrodo isolato, collocato sulla camera in vicinanza del tragitto dei raggi e portato a un potenziale

di 300 Volt circa superiore a quello dell'ambiente che lo circonda.

La corrente di ionizzazione si misura mediante un elettrometro o un elettroscopio sensibilissimo.

Lo spettrometro a camera di ionizzazione può essere adoperato, come lo spettrografo che descriveremo, per la determinazione sia della lunghezza d'onda dei raggi X, sia dell'equidistanza dei piani reticolati dei cristalli.

Si fa ruotare a mano il cristallo e la camera, con piccoli spostamenti angolari successivi, essendo le rotazioni della camera doppie rispetto a quelle del cristallo, in modo che il raggio riflesso sotto l'angolo variabile  $\theta$  passi sempre per l'apertura della camera (posta sulla retta che forma l'angolo  $2\theta$  con il raggio incidente).

Si nota ogni volta l'intensità della corrente di ionizzazione che si porta su di un grafico in funzione dell'angolo  $\theta$ .

Fino a che il cristallo non riflette che le radiazioni dello spettro continuo dell'anticatodo la corrente di ionizzazione rimane debole; ma il suo valore si eleva bruscamente allorché si ha la riflessione delle radiazioni monocromatiche proprie.

Per la ricerca di questi massimi si lascia la fenditura della camera largamente aperta e la si chiude in seguito per determinare le loro posizioni con precisione.

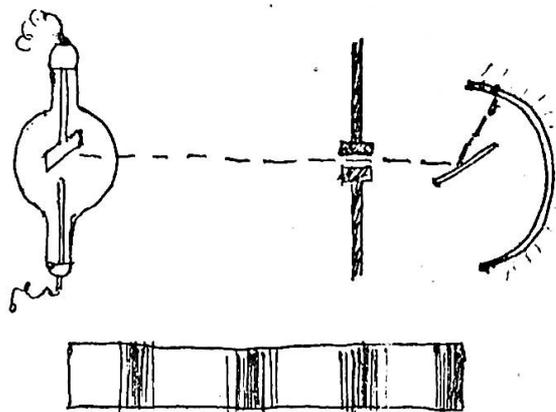
Dai valori di  $\theta$  così trovati si possono calcolare le lunghezze d'onda dei raggi riflessi o l'equidistanza (cioè  $d$ ) dei piani reticolati riflettenti.

Il De Broglie, basandosi che i raggi X hanno pure la proprietà di agire sulle lastre fotografiche, sostituì la camera con queste.

Le intensità, che sono elementi importantissimi per la determinazione della struttura, possono essere dedotte per via fotometrica e l'angolo  $\theta$  come funzione del raggio della camera fotografica.

Si ha così uno spettrografo a raggi X utilizzabile anche per la determinazione della lunghezza d'onda dei raggi X, schematicamente costituito dai seguenti elementi/:

- I) - Una fenditura che serve a limitare il raggio incidente  
 II) - Un cristallo ruotante, organo dispersivo  
 III) - Una lastra fotografica piana o un film centrato sull'asse di rotazione del cristallo che vengono impressionati dai raggi riflessi.



Questo metodo, pur essendo d'impiego generale, è senza dubbio particolarmente adatto a dirci in certo modo indispensabile per determinare i tre periodi di identità:  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ , cioè le costanti reticolari, e quindi il volume  $V_0$  della cella elementare delle sostanze cristalline appartenenti a sistemi di basso grado di simmetria.

Scherrer

Metodo delle polveri (Debye Scherrer)

Il metodo delle polveri permette di ottenere simultaneamente la riflessione di un fascio di raggi X monocromatici su tutti i piani reticolati dei cristalli. L'artificio consiste nel polverizzare la sostanza da esaminare in modo da ottenere una polvere molto fine, i cui grani (col diametro dell'ordine di grandezza di  $1/100$  di mm) sono esposti all'azione di un fascio incidente con tutte le orientazioni possibili.

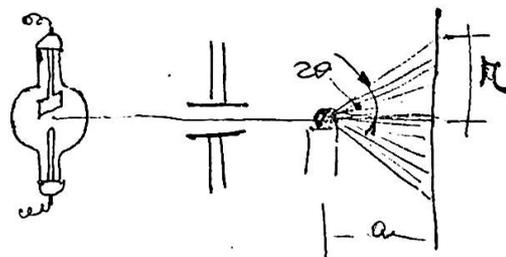
Qualunque sia il piano reticolato, purchè l'equidistanza  $d$  relativa al piano reticolato sia superiore a  $\lambda/2$  si troveranno sempre dei grani orientati in modo da soddisfare alla condizione di interferenza:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

La riflessione in ciascuno di questi grani darà origine ad un pennello che farà l'angolo  $2\theta$  con il fascio incidente e siccome il fenomeno avrà

luogo naturalmente secondo tutti gli azimut intorno al fascio incidente, l'insieme dei pennelli riflessi sui piani reticolati formerà un cono di apertura angolare  $4\theta$ .

Cadendo su una lastra fotografica normale al fascio incidente i coni originati dalle varie famiglie di piani reticolati vi disegnano tanti cerchi concentrici. La misura del raggio  $r$  di uno di questi cerchi e della distanza  $a$  dalla lastra

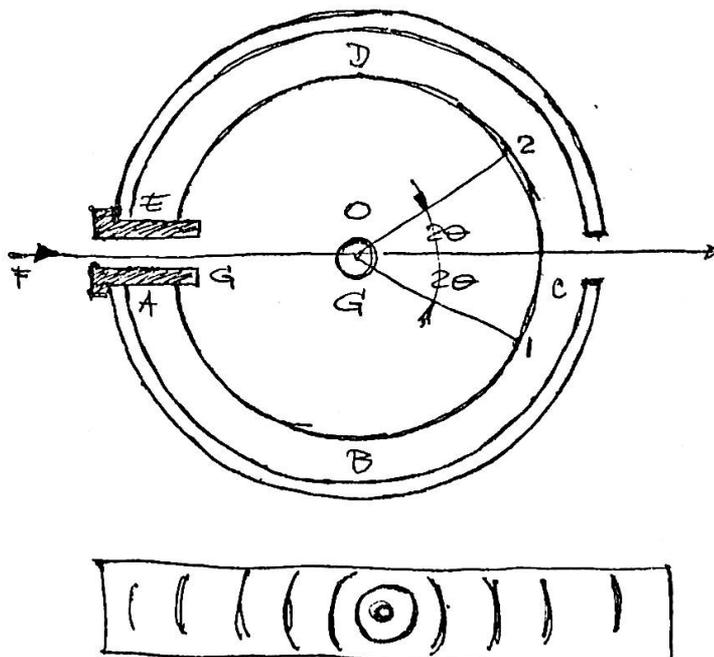


fotografica alla polvere cristallina ci fornirà immediatamente il valore dell'angolo di riflessione selettiva cioè sarà:  $r = a \tan 2\theta$ .

Su una lastra fotografica piana non si può evidentemente ricevere che i coni di cui metà dell'angolo al vertice  $4\theta$  e cioè  $2\theta$  è inferiore a  $90^\circ$ ; i raggi riflessi sotto un angolo  $\theta$  superiore a  $45^\circ$  sfuggono all'analisi.

Ed è perciò che in pratica si preferisce impiegare il dispositivo schematicamente indicato qui in figura.

$O$  è la sezione di una piccola bacchetta del diametro di  $1/2$  mm, ottenuta chiudendo la polvere cristallina in un piccolo astuccio di carta o agglomerandola con una sostanza amorfa conveniente (collodio, ...).



A B C D E F è una pellicola sensibile arrotolata in un cilindro di rivoluzione (di circa 6mm di diametro) attorno a questa bacchettina che funziona da asse.

FG è un tubo di piombo del diametro interno un po' superiore a quello della bacchetta cristallina destinata a limitare il fascio di raggi X incidente; l'asse di questo tubo è normale alla bacchetta cristallina.

Il tutto è chiuso in una piccola camera fotografica cilindrica rivestita di Pb, esternamente, per evitare l'entrata di raggi parassiti.

Un'apertura praticata sulla parete di questa camera di fronte al fascio incidente, lascia uscire liberamente i raggi non diffratti: si evita così la formazione di raggi secondari che potrebbero velare la pellicola sensibile; dei sottili fogli di carta nera, collocati sulle aperture, proteggono la pellicola dall'azione della luce.

Il fascio di raggi X utilizzato deve essere intenso ed omogeneo il più possibile.

Ciascun cono di raggi riflessi colpisce la pellicola secondo due archi di curva simmetrici rispetto alla macchia centrale formata dal fascio diretto; si ottiene così sulla pellicola un vero spettro caratteristico della polvere cristallina studiata che può essere utilizzato per eventuali identificazioni chimiche o cristallografiche. La distanza  $2d$  fra due righe simmetriche è legata all'apertura  $4\theta$  del cono di raggi diffratti, dalla relazione:

$$2d = R 4\theta$$

(ove R è il raggio del cilindro su cui è arrotolata la pellicola).

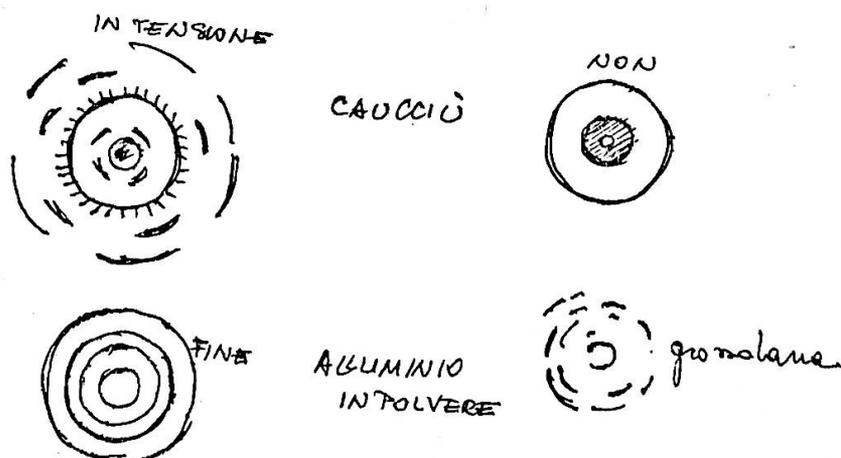
d'onde si ricava il valore di  $\theta$ :  $\theta = d/2R$

e l'equidistanza assoluta dei piani reticolati si ottiene, noto  $\theta$ ; applicando la nota relazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

L'esperienza delle polveri è interessante sia su un campione di polvere, sia su pezzi metallici. I metalli della tecnica non sono costituiti da cristalli unici ma da policristalli, costituiti da minutissimi cristallini di dimensioni atomiche.

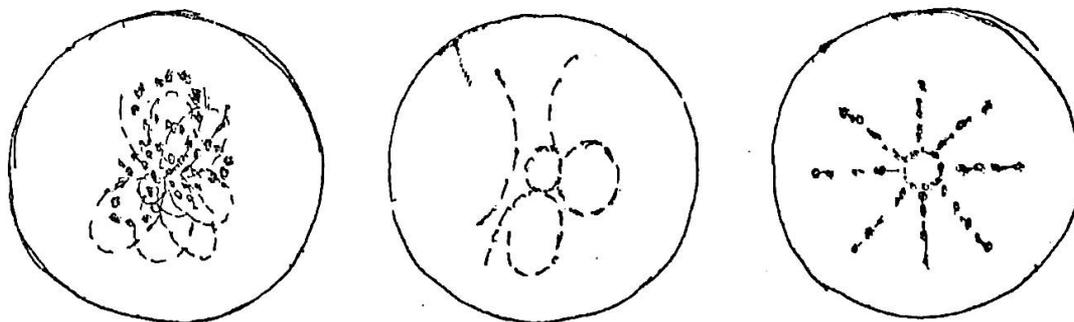
Se il grano metallico è abbastanza piccolo esso può funzionare come le polveri. Il nostro scopo è di studiare le imperfezioni dei cristalli. Ora è evidente che se nelle esperienze delle polveri, la polvere cristallina è meno fine, lo spettro non presenta la continuità del caso precedente perchè non esistono cristalli aventi qualcuna delle direzioni di riflessione prima sussistenti. Così se i cristalli costituenti il pezzo metallico sono piccoli avrà una figura di diffrazione simile a quella dovuta alle polveri fini; se la grana aumenta, le figure di diffrazione sono più confuse, sul tipo di quelle delle polveri più grossolane; se infine la grana aumenta ancora avrà una figura del tipo Laue cioè quella del tipo monocristallino o al più li ho tricristallino. Così da un metallo a grana molto grossa od uno a grana finissima si passa con continuità da uno spettro tipo Laue ad uno tipo polveri fini. Se i cristallini sono disposti nel metallo alla rinfusa, avrà anelli regolari, se però si lamina il metallo in una determinata direzione, in tale direzione si orientano gli elementi cristallini quindi nello spettro mancheranno i punti corrispondenti al caso di cristalli comunque orientati e le macchie avranno orientamento preferenziale corrispondente all'orientamento che la lavorazione ha conferito al cristallo (i cerchi si riducono a settori). Per quanto riguarda lo stato fisico del metallo che si considera aggiungiamo ancora che lo spettro si deforma in funzione di esso come p. es. nel caucciù e nell'alluminio come si può vedere in figura.



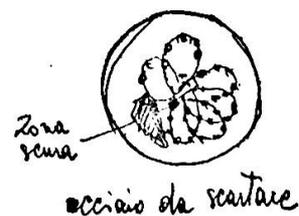
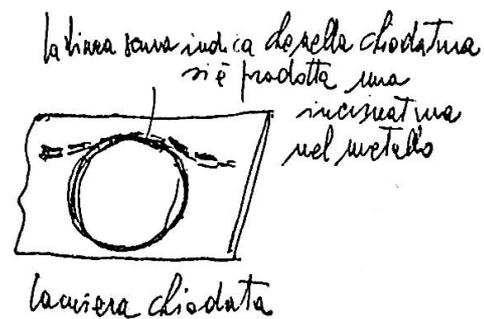
Dato che un cristallo è un sistema di atomi disposti secondo certi elementi di simmetria, le figure di diffrazione saranno condizionate da tale disposizione simmetrica; quindi sollecitando un cristallo in modo da disturbare l'insieme ordinato e simmetrico di atomi che lo costituiscono si provocano delle distorsioni nel numero grandissimo di atomi che agiscono come fessure spettrometriche del reticolo di diffrazione. Tale distorsione sarà ripartita staticamente fra tutti gli elementi cristallini:

le figure di diffrazione con lo spettro di Laue mutano essendo variate le fessure che funzionano da reticolo e gli angoli di incidenza con fascio di luce.

Le macchioline si allargano a seconda dell'entità della distorsione, dando luogo a fenomeni detti di asterismo, in cui i punti di illuminazione danno luogo a strisce ancora più o meno simmetriche (spesso a forma di asterisco)



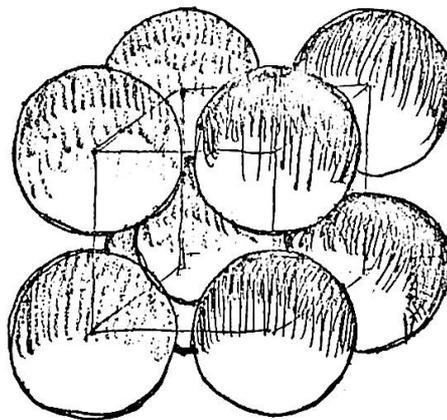
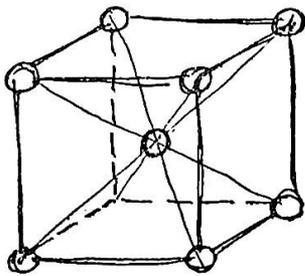
I raggi X infine trovano applicazione nel mettere in evidenza i difetti interni (bolle, crepe ecc.) della struttura metallica. Tale indagine può servire ad eliminare le cause di rottura, e come zone di fragilità dovute a saldature e chiodature specie nelle caldaie. Al giorno d'oggi si usano materiali radioattivi che emettono raggi  $\beta$  che sostituiscono i raggi X con lo stesso risultato, particolarmente adatto per il controllo delle saldature.



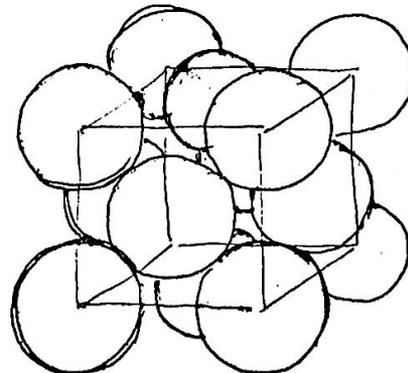
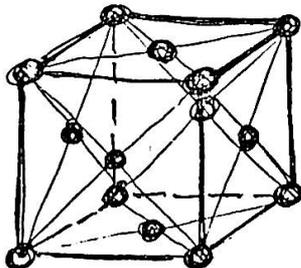
Abbiamo visto che un cristallo è un aggregato di atomi disposti in simmetria secondo certi elementi e che è possibile mediante i raggi X individuare il tipo di reticolo e la costante reticolare che è la distanza frai due centri degli atomi che stanno ai due nodi. Nella chimica e nella fisica il concetto di simmetria è fondamentale ed anche il mondo atomico è da esso dominato.

Un cristallo ammette poi un minimo cioè il minimo aggregato di atomi che nella sua disposizione riproduce gli elementi di simmetria. I metalli presentano 32 diversi tipi di questo minimo o "cella cristallina"; ecco ora i più importanti ed anche i più comuni tipi di reticoli:

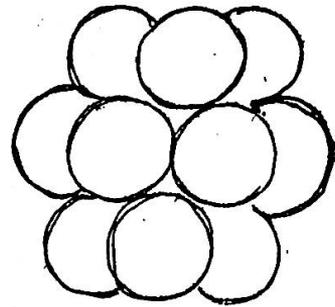
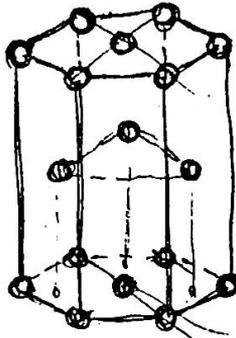
- a) - reticolo cubico a corpo centrato costituito da un cubo con atomi ai vertici ed al centro, in realtà gli atomi sono disposti tangenzialmente in modo da toccarsi come indica il secondo schema!



- b) - reticolo cubico a facce centrate



## c) reticolo esagonale compatto



Per i reticoli compatti possiamo dire che essi racchiudono il maggior numero di atomi in un determinato volume. Per determinare le distanze atomiche si usa l'esperienza di Bragg in cui deve essere nota  $\lambda$ , lunghezza d'onda della luce  $x$  impiegata. Su  $\lambda$  determinato dai fisici, i chimici calcolarono infatti tutte le distanze cristallografiche. Ma le misure di partenza si rivelarono leggermente errate per cui, invece di cambiare tutte le misure determinate, si preferì mutare l'unità di misura, perciò le costanti cristallografiche esatte non sono misurate in  $\text{Å}$  ( $\text{Å} = 10^{-8}$  cm) ma in  $\text{Å}$  cristallografici  $Kx$  legati all' $\text{Å}$  dalla relazione:

$$1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 1,00202 Kx$$

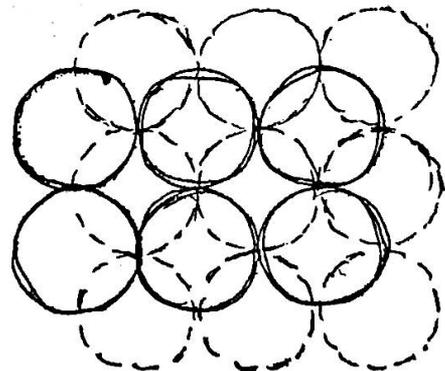
L'aspetto delle celle cristalline deriva dal come si possono disporre delle palline rigide, gli atomi nel nostro caso, in piani sovrapposti. Costruiamo quindi i reticoli per strati paralleli al foglio:

Reticolo cubico a corpo centrato

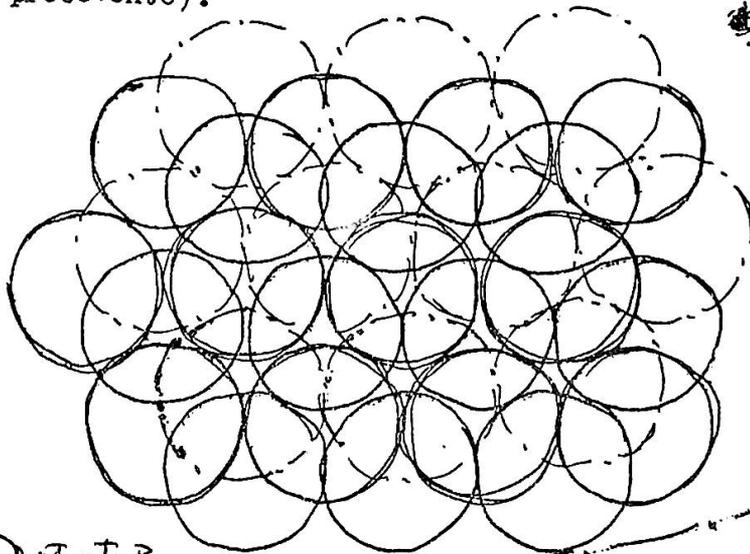
Costruiamo un primo piano di sfere. Il secondo piano si costruisca ponendo le sfere negli interstizi delimitati dalla superficie di quattro sfere sottostanti (indicate col tratteggio).

Si costruisca un terzo piano la cui traccia coincida con quella del primo. Abbiamo evidentemente costruito i reticoli cubici a corpo centrato.

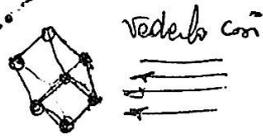
Disponiamo ora gli atomi (le palline) reticola del primo piano reticolato secondo la configurazione A (cerchi a tratto pieno).



Ho due possibilità per costruire il secondo piano. Le sfere lasciano liberi infatti due tipi di interstizi. Diciamo tali configurazioni **B** (in rosso) e **C** (a tratto e punto). Se i tre strati si susseguono nell'ordine A B A ho il reticolo prismatico esagonale compatto. Se invece seguono la successione A B C A ho il reticolo cubico a facce centrate (in entrambi i due casi i piani sono più compatti che nel caso precedente).



- strato B
- strato A
- strato C

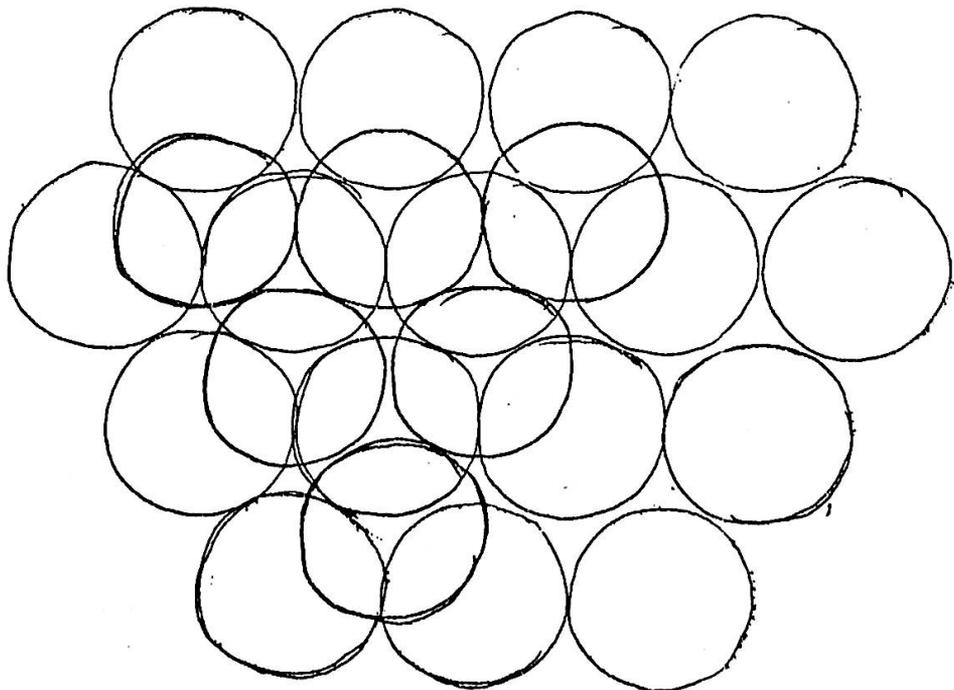


### cubico a facce centrate

La stratificazione procede come per l'esagonale per i primi due strati, il terzo strato invece non si sovrappone al primo e bisogna ritornare al quarto per avere la sovrapposizione. Si assume come primo strato un atomo appartenente ad uno spigolo.

### esagonale compatto

Primo strato ancora più compatto, meno vuoti per lo sfalgamento delle righe. Il secondo strato riempie con preferenza i vuoti del primo ed il terzo strato ha come posizioni preferenziali i vuoti del secondo che sono i pieni del primo e quindi è esattamente corrispondente al primo.



Quindi assumono gioco preponderante nella disposizione degli atomi nella cella cristallina gli interstizi che vigono tra gli atomi appartenenti ad uno stesso piano reticolare. Tra i difetti più frequenti in un cristallo metallico vi è il cosiddetto difetto di impacchettamento, ossia una discontinuità nella disposizione dei piani reticolari, ad es. quando si scambiano due tipi di stratificazione:

A B C    A C A    B C A    B C A

indicato con  $\triangle$  un passaggio continuo tra due piani reticolari e con  $\nabla$  uno discontinuo, data la successione del tipo di piani reticolari dalla successione normale A B C A si rilevano per confronto le discontinuità; così per l'esempio precedente si avrà:

A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\triangle$  A  $\nabla$  C  $\triangle$  A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\triangle$  A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\triangle$  A ...

esagonale compatto

cubico a facce centrate

A  $\triangle$  B  $\triangle$  A  $\triangle$  B  $\triangle$  A ...

A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\triangle$  A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\triangle$  A ...

cristalli distorti

A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\nabla$  B ...

A  $\triangle$  B  $\triangle$  C  $\nabla$  B  $\nabla$  A ...

Tali discontinuità nel cristallo corrispondono a determinate proprietà del metallo. Vi sono poi metalli che cristallizzano in diverse forme reticolari a seconda delle condizioni fisiche ad es. Fe $\alpha$ , Fe $\beta$  cubico corpo centrato, assorbono poco carbonio; Fe $\gamma$  cubico facce centrate che assorbe fino all'1,2% di C

ESAGONALE } Be Mg Zn Cd Cr

CUBICO } a facce centrate } Cu Ag Au Al Co Ni  
 } a corpo centrato } Li Na K Cr Mo  
 la cont. ret. calce aumenta  
 all'aumentare del N° atomico

Vogliamo ora calcolare il numero di atomi appartenenti ad una cella elementare del reticolo cristallino.

I cristalli non sono isolati, ma tutti adiacenti, quindi gli atomi che appartengono ad una cella appartengono anche alle celle che le sono adiacenti nel reticolo: quindi se vogliamo il numero di atomi preciso per ogni singola cella, di ogni reticolo ci occorrerà sapere quanto "vale" ogni singolo atomo appartenente alla cella considerata, cioè conoscere l'inverso del numero totale delle celle cui appartiene.

Per il cubico a corpo centrato ho:  $(Fe)$

a) - Un atomo centrale appartenente totalmente al cubo quindi vale 1

b) - Otto atomi ai vertici ciascuno appartenente ad otto cubi per cui

$$8 \cdot \frac{1}{8} = 1$$

in totale nella cella avremo due atomi.

$$\text{Densità} = \frac{\text{Peso assoluto di un atomo di } H_2 \cdot \text{peso atomico del metallo} \cdot 2}{V \text{ cella } (= a^3)}$$

Perciò da misure cristallografiche con raggi X atti a trovare a, si determina la densità del metallo, e si hanno misure sufficientemente precise per cristalli perfetti.

Eventuali imperfezioni possono alterare la densità

Per il cubico a facce centrate:  $(Fe)$

a) - Gli atomi al centro di ogni faccia (in numero di 6) appartengono a due celle quindi valgono  $\frac{1}{2}$

b) - gli atomi appartenenti agli spigoli (8) abbiamo già visto che valgono  $\frac{1}{8}$  per cui in totale avrò un numero di atomi

$$8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ atomi}$$

quindi a parità di costante reticolare è ~~più~~ più denso il  $Fe$ .

$$\text{Densità} = \frac{P(H_2) \cdot P_a(\text{me-t.}) \cdot 4}{V \text{ cella}}$$

Il ferro può cristallizzare in reticolo cubico a corpo e facce centrate: la variazione del tipo di reticolo dipende dalla temperatura.

A 907°C si attua un passaggio di stato con trasformazione della prima nella seconda cella cristallina.

Nelle trasformazioni di fase si basano i vari trattamenti cui sono soggetti i metalli al fine di ottenere determinati rendimenti.

Il Fe  $\alpha$  cristallizza con reticolo cubico a corpo centrato ed ha proprietà ferromagnetiche fino a circa 800°C al di sopra dei quali diventa paramagnetico.

I chimici pensavano che già qui intervenisse un cambiamento del reticolo cristallino, il che avviene invece, come detto, solo a 900°C, ove la fase  $\alpha$  si trasforma in Fe  $\gamma$  con reticolo cubico a facce centrate.

La costante reticolare nei due casi è

$$\text{Fe } \alpha \longrightarrow a = 2,8608 \text{ Kx}$$

$$\text{Fe } \gamma \longrightarrow a = 3,564 \text{ Kx}$$

Ma il reticolo  $\alpha$  contiene due soli atomi, quello  $\gamma$  quattro per cui i volumi reticolari sono:

$$\text{Fe } \alpha \longrightarrow \frac{a^3}{2} = 11,69 (\text{Kx})^3$$

volume occupato da un atomo

$$\text{Fe } \gamma \longrightarrow \frac{a^3}{4} = 11,32 (\text{Kx})^3$$

Si nota da questi dati roentgeniani che passando da Fe  $\alpha$  a Fe  $\gamma$  si ha una contrazione di volume. Tale caratteristica ci permette attraverso misure dilatometriche di determinare la temperatura alla quale avviene il fenomeno di cambiamento di fase.

Il dilatometro fornisce la dilatazione in funzione della temperatura, per cui, arrivati alla temperatura di trasformazione avremo un punto singolare che qualitativamente corrisponde ad una variazione della costante reticolare.

Per l'esagonale compatto

- a) - Gli atomi che sono sui vertici dell'esagono di base della cella (in numero di 12) appartengono contemporaneamente a 6 celle per cui ciascuno di essi vale  $\frac{1}{6}$
- b) - Gli atomi che stanno al centro delle basi esagonali della cella appartengono a due celle per cui valgono  $\frac{1}{2}$  ed inoltre sono in numero di 2
- c) - Sussistono all'interno di ogni cella 3 atomi che sono propri della cella stessa.

Possiamo dunque concludere che il numero totale di atomi presente è:

$$12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ atomi}$$

$$\text{densità} = \frac{P(H) \cdot P_a(\text{met}) \cdot 6}{V \text{ cella}}$$

Più in generale definiamo come densità:

$$\text{densità} = \frac{\text{peso assoluto}}{\text{volume cella}}$$

Numero di coordinazione

Si definisce numero di coordinazione ~~il~~ il numero di atomi più vicini ad un atomo considerato.

Esempio: nel cubico a corpo centrato, nella cella il numero di coordinazione è 8. Nel cubico a facce centrate il numero di coordinazione è 12. Nell'esagonale compatto il numero di coordinazione è ancora 12.

Raggio e diametro atomico

Dalla teoria elettronica considerando ad es. un atomo di  $H_2$  formato da un nucleo e da un elettrone orbitale secondo Bohr l'orbita era circolare intorno al nucleo ma tale orbita non ha senso fisico perchè per poterla determinare fisicamente occorre conoscere istante per istante le coordinate spaziali  $x, y, z$ , dell'elettrome ed un altro parametro come p. es. la quantità di moto.

Il principio di indeterminazione ci assicura che non possiamo determinare queste variabili in modo preciso. Non ha senso pertanto parlare di una orbita nel caso di un elettrone.

L'indeterminazione nello stabilire la variabile di una orbita si verifica solo nel micromondo in quanto nel macrososmo il principio di indeterminazione è, sì, valido ma dà differenze trascurabili.

Non potendo definire l'orbita non potrei definire il raggio e il diametro della stessa. Ma la fisica moderna a tale scopo introduce una certa funzione reale  $\psi$  tale che il suo quadrato  $\psi^2$  sia la probabilità di trovare un elettrone in un punto  $x$  e  $y$  e  $z$  dello spazio.

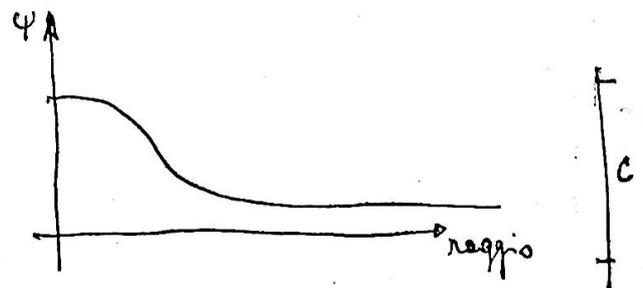
Ci si accontenta cioè di valutare la probabilità di trovare un elettrone in un punto dello spazio, se ci fosse un valore per cui  $\psi = 0$  potrei prendere come raggio atomico tale valore dal momento che per valori ad esso superiori sarei sicuro di non trovare più elettroni.

Ma la funzione  $\psi$  tende a zero esponenzialmente secondo la curva in figura, per cui la determinazione esatta in sede teorica del raggio di un atomo non è facile.

In sede pratica assumeremo come raggio il valore per cui tale funzione riesce trascurabile.

Nel caso di metalli, partendo dall'ipotesi che gli atomi siano a mutuo contatto, i raggi  $X$  ci permettono di stabilire la distanza tra due atomi e considereremo convenzionalmente come diametro atomico la distanza minima tra due atomi.

Misuriamo ora i diametri atomici dei vari reticoli.



Cubico a corpo centrato

Indicato con  $a$  il lato del cubo costituito dalla cella si ha  $a\sqrt{2}$  eguale alla diagonale della faccia della cella e  $a\sqrt{3}$  eguale alla diagonale del cubo.

Quindi la distanza fra due atomi lungo la diagonale di una faccia vale  $a\sqrt{2}$  allora il diametro atomico in quella direzione vale  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$  mentre nella direzione della diagonale del cubo il diametro atomico è  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ . Cioè  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$  è il diametro minimo.

Cubico a facce centrate

Nella direzione della diagonale di ogni faccia della cella ho 3 atomi per cui il diametro atomico in quella direzione vale  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$  cioè  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ .

Il diametro atomico valutato nella diagonale del cubo vale  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$  quindi  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  è il diametro minimo.

Esagonale compatto

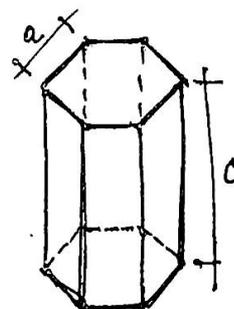
Ogni atomo è immediatamente a contatto con altri 12, 6 nel piano orizzontale che lo contiene tre sopra e tre sotto.

La distanza dai dodici atomi sarà la medesima (es. Co, Ce ecc) se l'altezza del prisma  $c$  e il lato della base  $a$  sono nel seguente rapporto:

$$\frac{c}{a} = 1,633 = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}$$

In tal caso  $a$  corrisponde alla distanza minima.

Se il rapporto  $c/a$  non è eguale ad 1,633 la distanza di ciascun atomo dai 12 coi quali viene a contatto non sarà più la stessa (Mg, Zn, Cd, ecc) ma si avranno due distanze differenti: una per i 6 atomi giacenti nel piano orizzontale che lo contiene e l'altra per i tre atomi che stanno rispettivamente sopra e sotto l'atomo stesso. Gli atomi non saranno più paragonabili a delle sfere a contatto bensì a degli ellissoidi di rivoluzione, allungati secondo l'asse di rivoluzione se  $c/a$  è maggiore di 1,633, appiattiti secondo lo stesso asse se  $c/a$  è minore di 1,633. In entrambi i casi si assume come diametro atomico, in via approssimativa, il valore medio tra la distanza verticale e quella orizzontale;



Si dimostra che i raggi atomici sono proprietà periodiche dei numeri atomici: i maggiori di essi corrispondono ai metalli alcalini (Li, Na, K) mentre gli elementi dei gruppi di transizione hanno raggio più piccolo di tutti gli altri.

Ci sono poi metalli che non cristallizzano in questi tre tipi di reticoli ma cristallizzano nel:

- 1) - reticolo esagonale romboedrico es. Bi, Sb
- 2) - reticolo tetragonale (cubo deformato)
- 3) - reticolo cubico tetraedrico ( $\text{Sn}_\alpha$ )
- 4) - fasi  $\gamma$

Immaginiamo ora di avere uno ione in un reticolo.

L'assumere gli atomi come sfere rigide è un fatto puramente convenzionale. In realtà esiste una distanza interatomica a cui forze attrattive-repulsive si compensano e trovano un punto di equilibrio.

Quindi se nel reticolo vi è uno ione con carica, il concetto di raggio atomico è legato a tale carica che in virtù delle forze attrattive o repulsive che genera, può provocare contrazioni o dilatazioni del reticolo.

Se perciò dò il valore del raggio atomico di un composto a legame elettrolitico, devo riferirmi a ben determinate condizioni di carica degli ioni. Il raggio di un atomo metallico in una cella cristallina è sempre maggiore del raggio dello ione dello stesso elemento che entra a far parte di una cella cristallina.

Sussistono così, statisticamente, casi eccezionali di metalli che cristallizzano secondo forme diverse da quelle viste, però in sede tecnica a noi interessano i difetti che i vari cristalli possono presentare, vediamo dunque ora qualcosa sulle principali imperfezioni.

#### Imperfezioni dei cristalli

In genere nei cristalli imperfetti alcuni atomi scartano dalla posizione regolare determinata dai principi di simmetria cristallografica. Vediamo ora i difetti puntuali che interessano solo posizioni individuali:

DIFETTI PUNTUALI1) - posti vacanti (difetto di Schotky)

questo difetto si determina se immaginiamo di prendere uno o più atomi del reticolo e di trasportarli all'infinito; al posto primitivo rimarrà un vuoto.

P. es. sottoponendo la grafite ad un bombardamento neutronico si possono ottenere i posti vacanti.

2) - atomi interstiziali

Potrebbe accadere che un atomo passi dalla posizione nodale in cui si trova in una nuova posizione interstiziale; questo difetto puntuale si denomina difetto di Frenkel.

In tale caso ho per così dire due imperfezioni.

Potrebbe ancora accadere che un atomo che non fa parte del reticolo stesso venga a trovarsi in esso in posizione interstiziale o al posto di un atomo del reticolo (posizione sostituzionale). Ciò fa parte dell'impurità.

3) - Impurità

Essa si verifica quando atomi provenienti dall'esterno, non interessanti l'ambito dello stesso reticolo si introducono nella struttura reticolare del cristallo. Si danno due casi:

a) - l'atomo estraneo introdotto va ad occupare una posizione interstiziale ed allora l'impurità viene riportata a difetto interstiziale.

b) - l'atomo estraneo introdotto occupa la posizione nodale occupata da un atomo del reticolo ed allora l'impurità è una impurità sostituzionale.

Consideriamo ora un reticolo che presenta il difetto di Schotky (posti vacanti)

Ci domandiamo se è in equilibrio termodinamico oppure no.

Il lavoro per estrarre un atomo è circa un elettronvolt: sia  $N$  il numero di atomi presenti nel reticolo ed  $n$  il numero dei posti vacanti, nelle condizioni di equilibrio termodinamico deve essere verificato:

$$n = n N e^{-\frac{E_S}{kT}} \neq 0 \quad \frac{n}{N} = 10^{-5}$$

quindi il difetto di Schotky non è un'eccezione come potrebbe apparire ma la regola stessa, ossia non esistono <sup>cristalli</sup> ~~atomi~~ che allo stato di equilibrio termodinamico siano senza posti vacanti.

Possiamo quindi vedere quanto sia astratto il concetto di cristallo perfetto.

#### Diamante e grafite

Dicendo che il C ha 4 valenze congiunti al centro di un tetraedro con i 4 vertici ottengo solo la struttura del diamante non quella della grafite nella quale il C è legato con 3 legami in un piano a  $120^\circ$  l'uno dall'altro ed il quarto legame ortogonale al piano stesso dei primi tre legami.

Quindi per il C si hanno due forme diverse di valenza. Nel cristallo della grafite posso introdurre impurità con i difetti di Schotky;

dal punto di vista energetico per creare una vacanza mediante bombardamento neutronico ci vogliono circa 5-6 elettronvolts.

Ciò si sfrutta per rallentare i neutroni.

Le cose vanno più o meno nel modo seguente: il neutrone cede la sua energia per creare il posto vacante ed una parte di tale energia aumenta lo stato energetico del reticolo.

Per eliminare tale difetto aumento la temperatura in modo che altri atomi vadano a sostituire i posti vacanti.

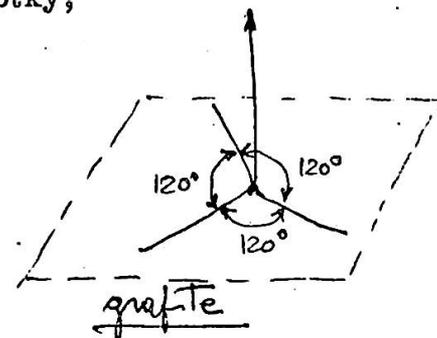
L'eccesso di energia interna che si è accumulata va in aumento del calore di combustione se brucio tale grafite.

Se la grafite è a temperatura elevata l'accumulo di energia dovuto al bombardamento neutronico è minore: gli atomi sono più mobili nel reticolo e compensano i posti vacanti più facilmente.

Questo fenomeno prende il nome di rilascio di Wigner.

#### 4) - Permutazioni ioniche nodali

Quando l'anione e il catione si scambiano mutuamente il posto.



Tutti questi difetti alterano la corrispondenza stechiometrica e si può quindi parlare di reticoli non stechiometrici, con conseguenze anche notevoli.

La deformazione elastica in seguito a sollecitazione è una deformazione reticolare, aumenta la costante reticolare vincendo le forze attrattive reticolari.

Studiamo ora i difetti lineari (non puntuali).

Riferendoci al diagramma delle tensioni dei cristalli <sup>metalli</sup>, se studiamo con i raggi X il cristallo, nella zona di deformazione plastica pura il reticolo resta quello che è. Ma come può accadere ciò? Spieghiamo dunque perchè la deformazione plastica non è deformazione del reticolo: si considera che essa avvenga invece per scorrimento di parti del cristallo su determinati piani rimanendo uguali a se stesse le costanti cristallografiche.

Allo stato macroscopico lo scorrimento è testimoniato da delle righe e si osserva che i piani di scorrimento più probabili nella deformazione plastica sono quelli che contengono un maggior numero di atomi.

Nel reticolo cubico a corpo centrato saranno i piani normali alle facce passanti per i vertici opposti nel cubico a facce centrate gli stessi piani, passanti però per i punti di mezzo dei lati opposti.

Da un punto di vista quantitativo in una deformazione plastica (supposto che avvenga per scorrimento delle superfici reticolari) non sono ad uno stesso istante impiegati tutti gli atomi.

Consideriamo allora quanti sono gli atomi che devo disturbare per operare lo scorrimento: essi sono  $10^{16}$  per  $\text{cm}^2$  in un piano. atomi  $\frac{10^{16}}{\text{cm}^2}$

Posso quindi calcolare la forza minima di taglio relativa per superare tutte le collinette di potenziale rappresentate da ogni atomo e ottengo  $10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>. Dall'esperienza vedo però che sono sufficienti  $10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>. Questo non vuol dire però che l'ipotesi secondo cui le deformazioni plastiche avvengono per scorrimenti sia da abbandonare: ~~se~~ mai detta ipotesi va completata, infatti sembra che non tutti gli atomi scorrano contemporaneamente. La soluzione è stata data dallo studio delle dislocazioni.

## difetti lineari

141

Le dislocazioni rappresentano dei difetti che interessano una serie di posizioni reticolari disposte le une in fila alle altre; questo tipo di imperfezione è responsabile del comportamento dei materiali sotto l'azione di carichi.

Nelle dislocazioni si ha a che fare con gruppi di atomi che risultano spostati, rispetto alle loro normali posizioni, con conseguente leggera distorsione del reticolo; tali spostamenti si formano o durante la crescita dei cristalli o durante deformazioni plastiche subite dai cristalli stessi. In un solido cristallino si forma una dislocazione lineare quando nel reticolo viene a mancare una fila di atomi (v. fig.) o quando una fila viene spostata lateralmente di una posizione reticolare.

Le dislocazioni vengono distinte come positive o negative a seconda che manchi una fila di atomi al di sotto o al di sopra del centro

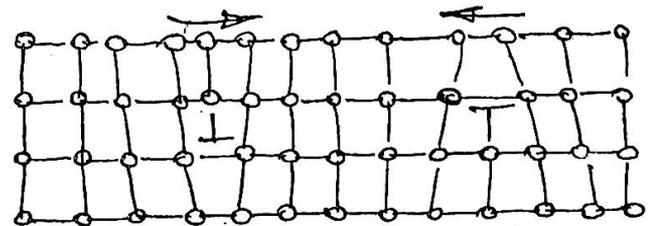
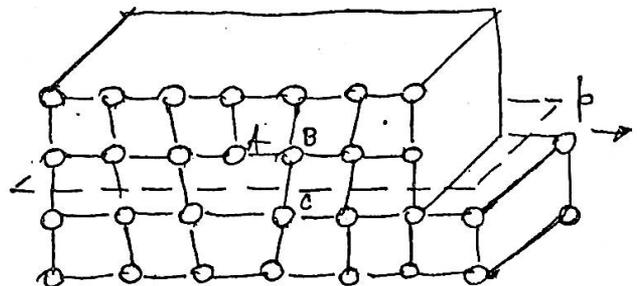
delle dislocazioni (la dislocazione della fig.

è +). Incontrandosi sullo stesso piano una dislocazione positiva ed una negativa, esse si annullano reciprocamente dando un cristallo, in quella zona, perfetto.

Col simbolo  $\perp$  viene indicata una dislocazione lineare; il trattino verticale indica la fila di atomi presenti in più mentre il trattino orizzontale indica il piano di scorrimento.

Mentre la dislocazione è centrata attorno a un dato punto, il suo effetto si fa risentire nella zona circostante e si estende perpendicolarmente al piano della figura. Tale difetto si può muovere a destra o a sinistra sotto l'applicazione di una forza anche piccola.

Quando una dislocazione si muove verso uno spigolo del cristallo si ha uno scorrimento;



se tale scorrimento corrisponde allo spostamento sullo stesso piano di migliaia di unità reticolari, lo scorrimento stesso risulta in una linea di scorrimento visibile alla superficie del metallo.

La dislocazione riportata nella prima figura si può immaginare formata o per asportazione o per l'inserzione di una fila di atomi: ciò fa sì che la parte del cristallo al di sopra del piano di slittamento  $\sigma_p$  si trovi sotto compressione mentre quella inferiormente a tale piano sotto tensione.

Se il cristallo viene stirato verso destra, metà del cristallo si muoverà lungo il piano di slittamento spiegando così la relativa facilità di spostamento della dislocazione.

All'interno di un cristallo una dislocazione si può muovere o parallelamente o normalmente al piano di slittamento; quest'ultimo tipo di spostamento richiede una elevata energia di attivazione ed avviene specie a temperature elevate.

Le impurezze presenti nel materiale impediscono il movimento delle dislocazioni, rendendo necessaria l'applicazione di sforzi più elevati per provocare lo scorrimento.

Le dislocazioni possono essere trattenute dai bordi dei grani dei cristalli o da altre dislocazioni ad esse non parallele.

Il meccanismo della tempra per precipitazione di un singolo cristallo sembra risultare dal sovrapporsi di più dislocazioni al termine del piano di slittamento, esse agiscono come se formassero una barriera od un ostacolo ad ulteriore scorrimento, facendo crescere il carico di snervamento della lega.

La presenza di dislocazioni spiega ~~perchè~~ perchè, ~~che - come - che~~ in pratica, i carichi di rottura sono più bassi di quelli determinabili per via teorica e quindi se i metalli fossero privi di dislocazioni dovrebbero avere caratteristiche di resistenza molto elevate.

In una dislocazione lineare il movimento che ha dato origine alla dislocazione risulta normale alla linea di scorrimento. -

La dislocazione non è un difetto puntuale ma lineare perchè si riproduce su tutti i piani del reticolo paralleli al piano di scorrimento.

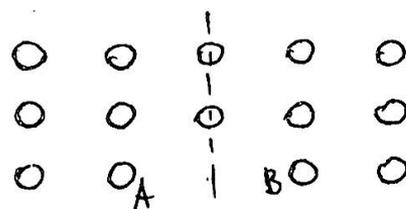
Per definizione si ha dislocazione quando si hanno delle disposizioni anormali degli atomi di tutta una fila.

La dislocazione a gradini (che è la più semplice) si ha quando manca una fila completa nell'insieme del reticolo, per cui le due file adiacenti alla fila mancante vengono ad avvicinarsi. In particolare questo fenomeno si manifesta nelle dislocazioni ortogonali. Nella crescita del cristallo manca una fila, ora per introdurre un tale difetto occorre spendere una certa energia sotto forma di lavoro, ma una volta introdotta la dislocazione si può avvicinare A a B con un dispendio di energia trascurabile rispetto al lavoro precedente speso per provocare la dislocazione stessa.

Nel caso in cui le dislocazioni preesistessero gli scorrimenti si effettuerebbero pressochè spontaneamente.

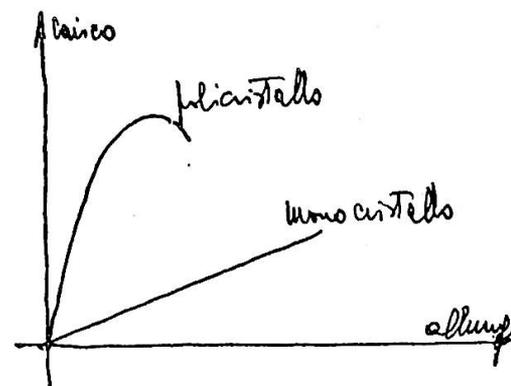
Quindi si avrà uno scorrimento quando avremo spostato la dislocazione ai confini del cristallo e di conseguenza il lavoro speso nelle deformazioni plastiche sarà minore di quello precedentemente calcolato, in quanto non abbiamo sfasato tutti gli atomi contemporaneamente, bensì lo sfasamento dei piani reticolari si è ottenuto traslando tale dislocazione ai limiti del reticolo cristallino.

Un cristallo unico è più suscettibile alle deformazioni plastiche di una massa policristallina. Questo perchè il cristallo unico presenta sempre delle dislocazioni che si formano nella crescita.



La resistenza alla deformazione aumenta introducendo delle impurità.

La temperatura e l'incrudimento aumentano<sup>no</sup> notevolmente il numero delle dislocazioni portandole a  $10^7 \div 10^8$  per  $\text{cm}^2$ . Aumentando il numero delle dislocazioni in maniera notevole la deformazione plastica diminuisce e questo perchè, finchè si ha un numero di dislocazioni distanti a sufficienza da non turbarsi, la deformazione



plastica può consistere e crescere, ma quando il numero delle dislocazioni aumenta in maniera considerevole allora esse s'incastrano e s'intracciano vicendevolmente per cui la facilità alla deformazione plastica diminuisce.

Un aumento di impurezze porta ad una interazione fra difetti lineari e difetti puntuali e produce anch'esso un frenamento delle dislocazioni e quindi un aumento della resistenza alla deformazione plastica.

Vediamo qualche dato numerico:

	Purezza	Forza minima di taglio
Al	99,6%	200gr/mm <sup>2</sup>
Al	99,996 %	50 gr/mm <sup>2</sup>

Come si vede le conseguenze sono notevoli ed il problema della purezza è essenziale per lo sforzo di taglio, ad ogni modo anche nel cristallo purissimo sono presenti delle dislocazioni.

Anche la temperatura contribuisce notevolmente al fenomeno delle dislocazioni e degli scorrimenti.

Solo nei cristalli unici si può osservare una indipendenza dalla temperatura.

Fra le cause delle dislocazioni citiamo:

- 1) - crescita del cristallo
- 2) - laminazione, variazioni di temperatura, precipitazione allo stato solido
- 3) - bombardamento nucleare - provoca notevoli deformazioni sia lineari che puntuali
- 4) - lavorazione, trattamenti termici

Meccanismo delle deformazioni plastiche

La dislocazione è in genere perpendicolare alla direzione dello scorrimento. Si hanno però anche dislocazioni parallele alla direzione di scorrimento. La deformazione plastica pura si riduce ad uno spostamento di materia. Si è visto anche che un accumulo eccessivo di dislocazioni porta ad attenuare lo scorrimento, inoltre il bombardamento nucleare oltre che a provocare dislocazioni genera uno scombussolamento del reticolo stesso.

Visti questi difetti vediamo ora di provocare una deformazione plastica, a tale scopo dobbiamo compiere un certo lavoro: il materiale resiste e dato che il reticolo conseguentemente non varia, il volume specifico rimane costante per cui si sposta un volume di materia  $dv$ . Indicando con  $dL/dv = R$  il lavoro compiuto per spostare detto elemento di materia, si ha che tale rapporto  $R$  è la resistenza che il materiale oppone alla deformazione plastica. Ci domandiamo ora come varia  $R$  al progredire della deformazione e troviamo dei casi in cui  $R$  rimane costante, e dei casi in cui  $R$  aumenta con il progredire della deformazione plastica, precisamente  $R$  rimane costante quando la temperatura è superiore a un certo limite (lavorazione a caldo) mentre al di sotto di questa temperatura limite  $R$  aumenta all'aumentare della deformazione plastica (lavorazione a freddo).

Se osserviamo al microscopio una lavorazione a freddo si osserva una notevole variazione nella tessitura dei grani cristallini. Tale fenomeno è l'incrudimento.

L'incrudimento non è in generale dovuto a variazioni del reticolo come dimostra l'analisi ai raggi X ma ad alterazioni dei granuli con dispendio di energia (sminuzzamento del grano).

Acciaio al 0,10 % di C	energia di incrudimento	0,01 cal/gr
Al	"	0,102 cal/gr
Cu	"	1,14 cal/gr

Con energia di incrudimento si intende l'energia interna accumulata nel cristallo in quanto il lavoro speso per la deformazione a freddo <sup>non</sup> va solo disperso per attriti interni.

Infatti nell'incrudimento o lavorazione a freddo una parte del lavoro totale si trasforma in calore, l'altra in energia interna, inoltre nel bilancio energetico possono intervenire fenomeni di natura quasi elastica, cioè un grano resta prigioniero fra gli altri grani tendendo così ad assumere la posizione iniziale.

In certi elementi, p. es. l'ottone basta un colpo a freddo per provocare notevoli variazioni nelle strutture granulari.

Suppongo di sottoporre a incrudimento una sbarretta: chiamo  $A$  e  $a$  le aree delle sezioni iniziale e finale durante il processo di incrudimento.

Definiamo grado di incrudimento la grandezza:

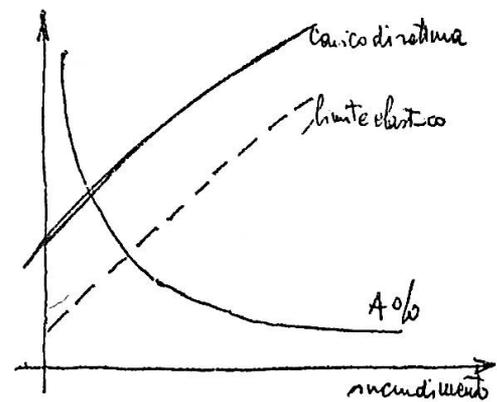
$$I = \frac{A - a}{A} \cdot 100$$

Vediamo ora qualche altra proprietà dell'incrudimento.

Il carico di rottura aumenta con l'incrudimento e così anche il limite elastico mentre l'allungamento percentuale diminuisce al crescere dello incrudimento.

Tutto ciò comporta una diminuzione delle possibilità di lavorazione del metallo per cui non possiamo lavorare plasticamente oltre un certo limite di incrudimento. Bisogna quindi limitare gli effetti dell'incrudimento.

Se si riscalda un materiale incrudito si nota che il fenomeno dell'incrudimento non è reversibile cioè il materiale non ritorna allo stato iniziale, ma ad una certa temperatura si ha la ricristallizzazione, cioè nascono dei nuovi cristallini che crescono a spese del materiale incrudito e ridanno al materiale una tessitura regolare analoga a quella iniziale.



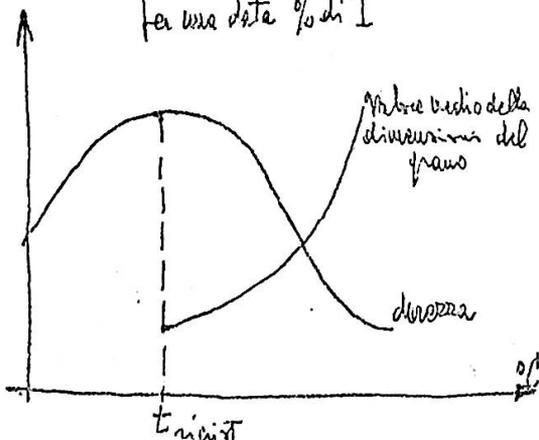
Il fenomeno avviene al di sopra di una certa temperatura detta "temperatura di ricristallizzazione".

La ricristallizzazione riporta la durezza ed il carico di rottura al valore precedente l'incrudimento, facendoli diminuire.

Il fenomeno della ricristallizzazione presenta però una certa complicazione poichè all'aumentare della temperatura il grano  $\alpha$  tende ad aumentare le proprie dimensioni e questo in genere è da evitare perchè ci può dare

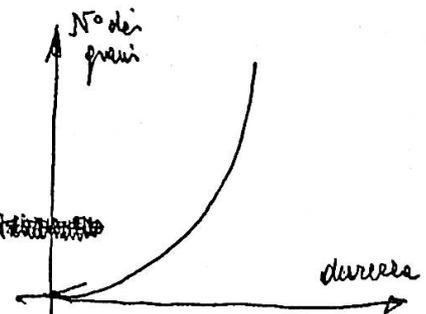
per una data % di I

delle noie nel campo tecnologico alterando certe proprietà del materiale (durezza, ecc.)



Se immaginiamo di effettuare una lavorazione plastica al di sopra della temperatura di ricristallizzazione non otterremo il fenomeno dell'incrudimento perchè inizierà subito la ricristallizzazione dunque la temperatura di ricristallizzazione rappresenta la temperatura limite tra lavorazione a caldo e lavorazione a freddo.

Il grado di incrudimento, la temperatura di ricristallizzazione, e le dimensioni del grano, sono legate tra loro e determinano le proprietà tecnologiche dei metalli.

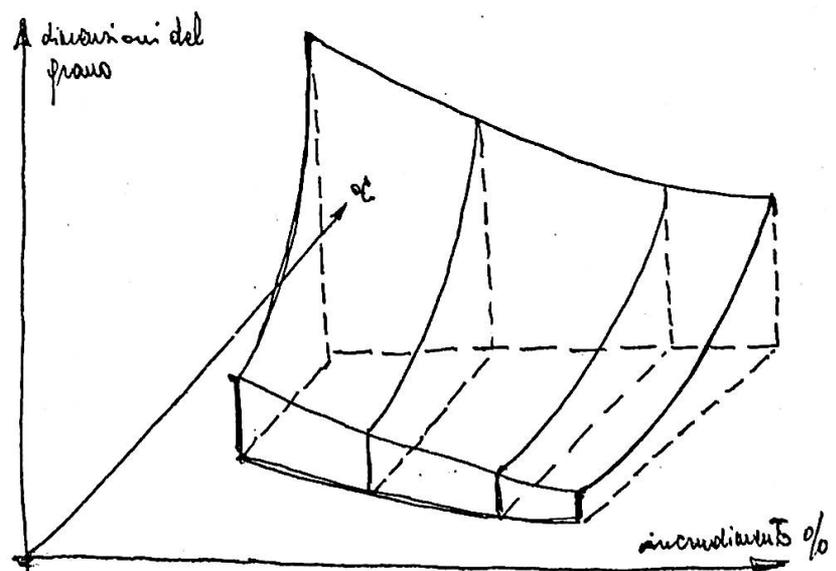
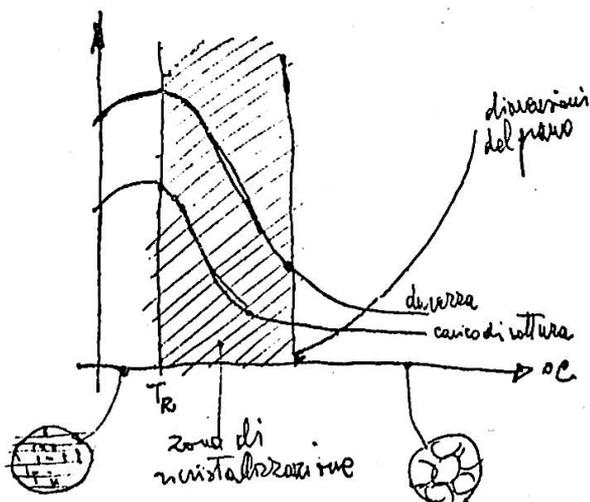


Finora abbiamo considerato i fenomeni secondo la scala reticolare, consideriamo ora la struttura dei metalli ad una scala più alta, cioè la scala microscopica. Le dimensioni del grano sono più spiccate quando l'incrudimento è basso (ciò si vede dalla pendenza del grafico).

Ne segue che la lavorazione plastica a freddo deve essere fatta con incrudimento percentuale oltre un certo limite, poichè l'incrostamento del grano è molto forte, cioè tale da peggiorare le caratteristiche tecnologiche.

In genere  $I\%$  maggiore del  $5\% \div 10\%$ .

Quindi la lavorazione va fatta a gradi perchè  $A\%$  (allungamento  $\%$ ) diminuisce con l'aumentare di  $I\%$ .

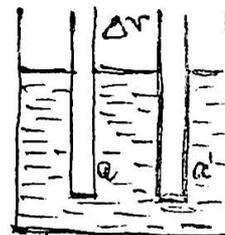


Inoltre è da tenere presente che l'incrudimento può provocare una differente tensione di soluzione nello stesso metallo.

In soluzione si forma così una differenza di potenziale dando luogo ad una pila; ciò ha importanza per il fenomeno della corrosione di natura elettrolitica che si manifesta nella saldatura dei tubi.

a=metallo

a'=stesso metallo incrudito



a = metallo  
a' = stesso metallo incrudito

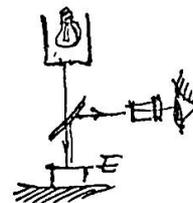
Abbiamo quindi visto che le caratteristiche tecniche sono legate alla struttura sotto ogni livello (elettronico, molecolare, microscopico).

Per ampliare la conoscenza sui metalli si può introdurre lo studio mediante il microscopio; l'esame microscopico metallografico si limita allo studio della superficie, ma si amplia la sua possibilità attaccando il metallo con opportuni reattivi.

Integrando poi l'esame microscopico con la fotografia si è ampliata ancora la sua possibilità di utilizzazione.

Sono necessari degli apparecchi per la osservazione a luce riflessa, non potendosi usare la luce diretta per l'opacità del metallo.

Schematicamente il microscopio metallografico è rappresentato qui accanto.



È il campione metallico, la cui faccia superiore è stata pulita e levigata ed eventualmente attaccata con opportuni reagenti a seconda delle caratteristiche che si vogliono mettere in luce e studiare. La luce che viene dall'alto in parte attraverso la lamina semiriflettente e dopo essersi riflessa sul metallo in parte viene rinvia dalla lamina riflettente all'osservatore e in parte attraversa la lamina stessa.

Se consideriamo il provino metallico lucidato al smeriglio l'osservazione mette in evidenza anche le righe di smerigliatura poi solo con l'otta-

no mediante reattivi si possono rendere evidenti certi particolari importanti; aumentando notevolmente le possibilità di ingrandimento si può giungere a risolvere il problema delle fasi nelle leghe.

Si sono così potuti osservare gli eutectici delle leghe i cui componenti allo stato solido non si sono combinati.

Quando invece si ha la solubilità completa e quindi una sola fase allo stato solido si ha la soluzione solida; un tipo è la soluzione solida interstiziale (es. ferrite) quando un atomo estraneo va ad occupare gli interstizi tra i granuli dell'elemento fondamentale.

P. es. esaminiamo un campione preparato con Mg e Bi.

Portiamo i due elementi alla fusione e mettiamoli a contatto, a questo punto inizierà la diffusione con formazione di una lega.

Avremo dunque un campione dove Mg e Bi variano con continuità da Mg puro a Bi puro.

Sezionando il nostro campione, ed osservandolo al microscopio (dopo averlo attaccato opportunamente) possiamo analizzare la struttura della lega alle varie composizioni.

Le soluzioni di questo problema sono importanti e pertanto è utile precisare ancora il concetto di miscibilità allo stato solido.

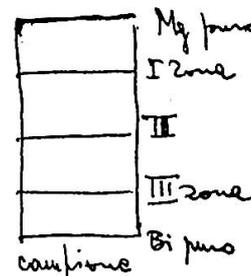
Il microscopio prova l'esistenza di una certa fase, ma prima di concludere che esista una sola fase occorre tener conto dell'ingrandimento.

Se esaminiamo un eutectico troviamo due fasi in cui i due componenti sono allo stato puro o sono due fasi  $\alpha$  e  $\beta$ ; quando al microscopio ci troviamo di fronte ad una fase unica non possiamo categoricamente concludere che ci troviamo di fronte ad un composto chimico, diremo invece di essere di fronte ad una soluzione solida.

Osserviamo da un punto di vista reticolare.

1) - Soluzione solida interstiziale è una soluzione solida in cui il reticolo fondamentale che funge da solvente tiene in soluzione il soluto che occupa posizioni interstiziali fra gli atomi del solvente stesso.

Si possono avere tali soluzioni generalmente con atomi molto piccoli come C, B.



La possibilità che dette soluzioni possano verificarsi è legata al numero i posti vuoti presenti nel reticolo del solvente ed inoltre l'atomo interstiziale può provocare deformazioni fino a un certo limite.

2) - Soluzione solida sostituzionale

In questo caso avviene una vera e propria sostituzione di atomi, cioè gli atomi del soluto prendono il posto degli atomi del solvente.

P; es. la soluzione solida Cu Zn ove il reticolo di Cu rimane inalterato e in effetti generalmente c'è una certa tendenza a mantenere il proprio reticolo da parte del solvente, inoltre esiste un valore limite al di sopra del quale si ha un cambiamento del reticolo stesso.

Tratto ora le condizioni che devono essere soddisfatte per la sostituibilità e i criteri che permettono di stabilire tali valori limite.

Le limitazioni sono di carattere dimensionale in quanto l'atomo che si sostituisce nel solvente deve avere un raggio all'incirca eguale a quello del solvente stesso. La tolleranza è circa 14 % .

Vi sono poi certe condizioni non solo di carattere dimensionale, ma anche di tipo elettronico per cui è limitato il numero di atomi sostituibili in un reticolo.

Infatti si osserva che in un ottone gli atomi di Zn possono sostituire quelli di Cu nel suo reticolo cubico a facce centrate sino ad un certo punto, al di là del quale quel reticolo si trasforma in uno cubico a corpo centrato.

Quindi in una soluzione solida per sostituzione, la permanenza del tipo di reticolo porta una variazione della costante reticolare, mentre la variazione del tipo di reticolo porta una variazione di fase.

Lo spettro di una lega, a parità di lunghezza d'onda  $\lambda$  della luce usata, varia e si può determinare come varia  $d$ , al variare della concentrazione solida della lega stessa.

Ad es.: Cu . . . . .  $a = 3,61$   
           Cu 68% } . . . . .  $a = 3,688$   
           Zn 32% }

cioè il reticolo viene deformato dalla presenza di atomi di Zn che sono più grossi di quelli di Cu che hanno costituito e quindi si ha un aumento della costante reticolare.

Si possono così stabilire a priori le condizioni perché avvenga la soluzione tra due determinati elementi, con lo studio dei raggi atomici degli stessi, così ad es. mentre può esservi solubilità tra Cu e Zn allo stato solido, non vi può essere detta solubilità tra Zn e Cd, infatti, mentre nel primo caso, considerando un volume in scala reticolare della lega si possono trovare tanto atomi di Cu che atomi di Zn, nel secondo caso la lega è costituita da microcristalli separati dei due metalli puri.

Abbiamo visto che le soluzioni solide possono essere interstiziali e sostituzionali, si hanno così cristalli non puri, bensì misti, formati da atomi di entrambi gli elementi che sono in proporzione qualsiasi, anche non stechiometrica, per cui non si può parlare di vero e proprio composto chimico.

Ci sono poi anche considerazioni energetiche, ovvero il calore svolto dalla soluzione solida è piccolo di fronte a quello svolto dai composti chimici.

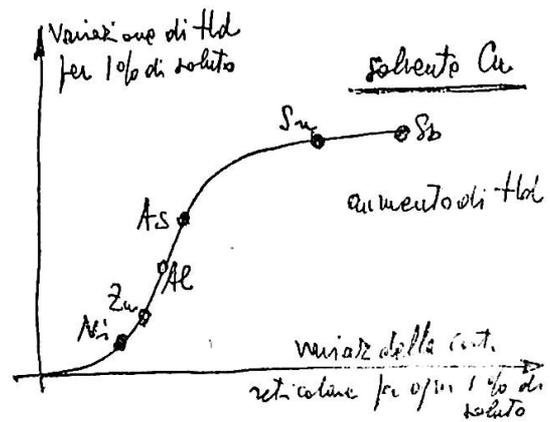
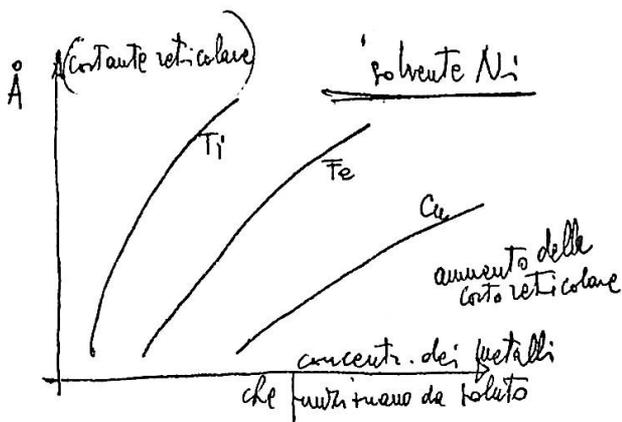
Inoltre abbiamo visto che le soluzioni solide per sostituzione dipendono dalle dimensioni degli atomi, quando le dimensioni degli atomi del soluto, sono al di sopra del 14% come ad es. per il Pb negli ottoni noi non avremo soluzioni solide ma due fasi distinte (ottone - piombo).

Le soluzioni solide provocano variazioni nelle costanti reticolari con conseguenze tecnologiche a volte molto importanti.

Per studiare queste conseguenze si considera una soluzione standard allo 1%.

Deformando il cristallo, ovvero la cella, si rompe la condizione di equilibrio stabile, per cui si introducono delle tensioni che aumentano la resistenza alla penetrazione, quindi la durezza.

Si è parlato di variazioni della costante reticolare del solvente in funzione della concentrazione dei metalli che entrano in soluzione; vediamo come esempio il variare della costante reticolare (in Å) del reticolo del ~~solvente~~ Ni in funzione del variare della concentrazione dei metalli che fanno da soluto.

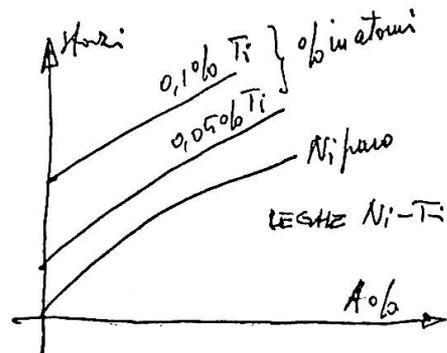


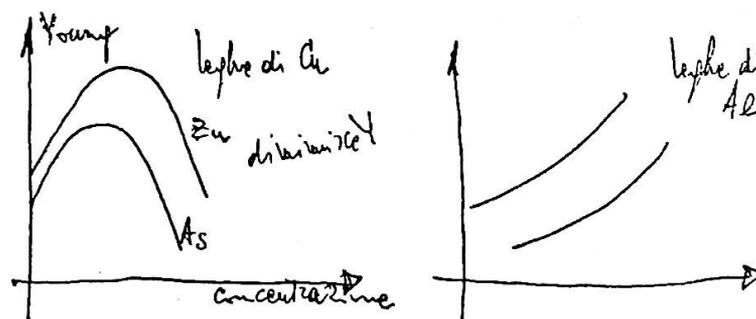
Al variare della percentuale di soluto in una soluzione solida, si hanno variazioni nel comportamento di un campione sottoposto a trazione, infatti occorrono sollecitazioni maggiori per ottenere le stesse deformazioni, al crescere della percentuale del soluto.

La legge di Hooke stabilisce la proporzionalità tra forze ed allungamento, cerchiamo ora di rendere ciò attraverso il modulo di Young.

Precisamente consideriamo la variazione che tale modulo subisce in una lega al ~~Ni~~ Cu, al variare della concentrazione del soluto per diversi metalli.

All'inizio per piccole quantità di soluto si ha un sensibile aumento del ~~mod~~ modulo di Young, mentre a concentrazioni maggiori di ~~solu~~ soluto, il modulo di Young diminuisce. (v. Fig. pag. seq.)





Ci sono però dei casi in cui il modulo di Young è soggetto ad un aumento all'aumentare della concentrazione del soluto (p. es. le leghe all'Al). Come si vede dai grafici il modulo di Young è legato alle varie leghe che si considerano.

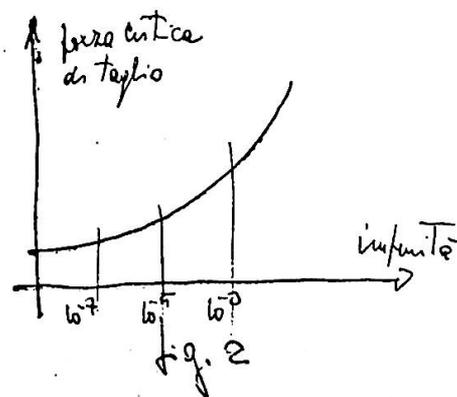
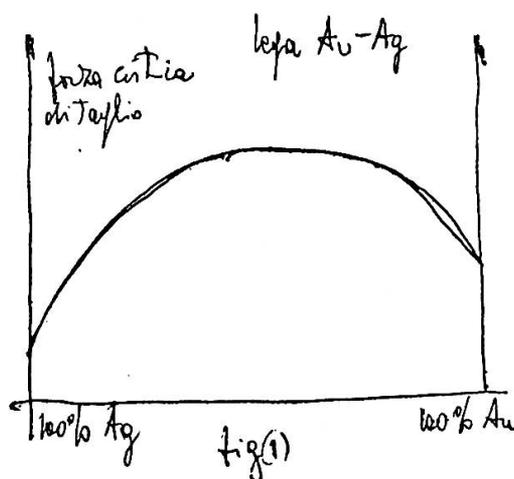
Inoltre nelle leghe al variare della percentuale dei componenti varia la forza critica di taglio. *fig(1)*

Se poi ci sono impurità di Hg notiamo la seguente variazione: cioè la forza critica di taglio è soggetta a variazioni, anzi piccole quantità di impurità provocano variazioni sensibili della forza critica di taglio. *(fig 2)*

Prendiamo ora in considerazione il limite di snervamento.

Si osserva che il limite di snervamento è legato al tipo di soluto ed alla sua concentrazione.

Nel caso delle leghe al Cu, possiamo notare che <sup>nel</sup> bronzo (Cu-Sn) tale limite è spostato verso l'alto. *(fig. pag. seq.)*



Cerchiamo ora una relazione tra il limite di snervamento e il parametro reticolare. Vediamo che sussiste una legge approssimativamente lineare (v. ~~fig. 1~~). (fig. 1)

Si hanno variazioni anche nella resistenza alla corrosione chimica al variare della percentuale di soluto nelle varie leghe. (fig. 2)

Nel caso di Mg e Fe si notano variazioni trascurabili nella velocità di corrosione sino ad un limite di concentrazione, oltre tale limite si ha un aumento rapidissimo. Oltretutto il limite critico corrisponde ad una percentuale molto bassa in Fe.

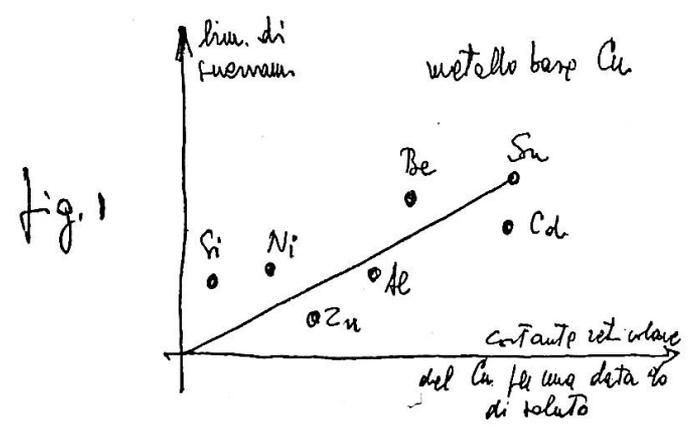
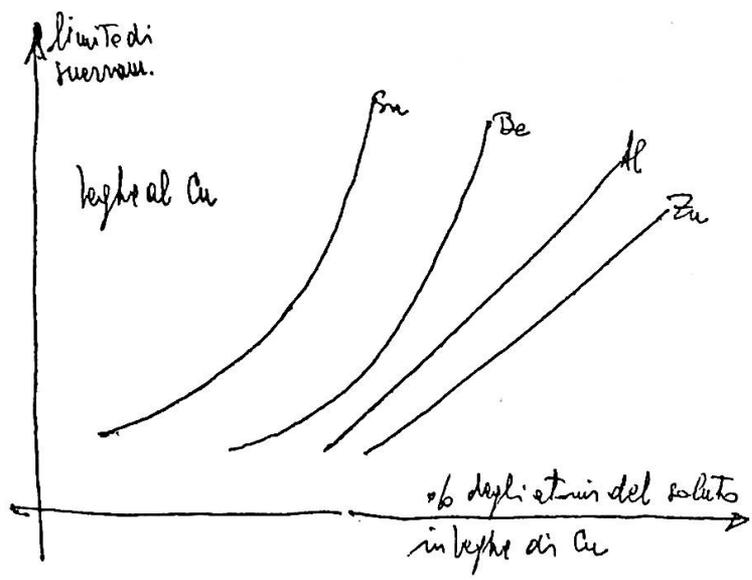
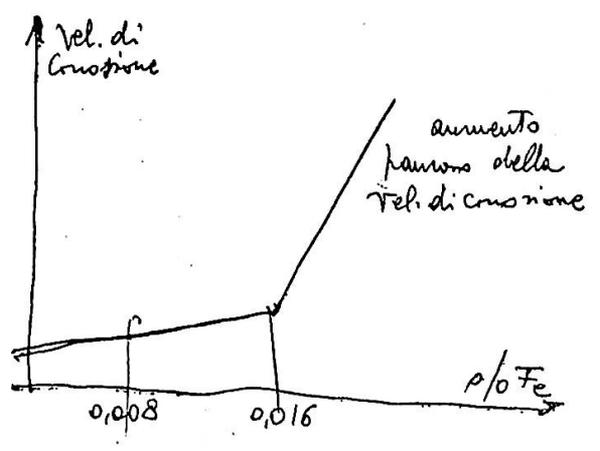


fig. 2



Riferendoci alle leghe di sostituzione posso avere una disposizione ordinata o disordinata.

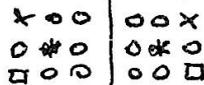
Ad es. se nel cubo a corpo centrato sostituisco solo l'atomo centrale ho una disposizione ordinata che presenta proprietà diverse da quelle che si hanno nel caso di sostituzioni disordinate.

Riassumendo una soluzione solida può essere:

Soluzioni solide	}	<u>interstiziale</u>
		<u>sostituzionali ordinate (disposizione degli atomi del soluto ordinata)</u>
		<u>sostituzionali disordinate.</u>

Definiamo ora l'antifase.

Un cristallo presenta le antifasi quando nel cristallo stesso vengono uniti elementi di fase ordinata secondo un certo rapporto di simmetria:



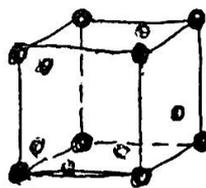
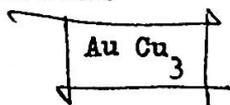
Consideriamo le leghe Au-Cu, la soluzione solida sostituzionale di Cu in Au si può ottenere a caso oppure seguendo un determinato ordine: un atomo nel centro di ogni faccia, in modo tale che riferendoci alla cella elementare vediamo che l'atomo di rame occupa sempre determinate posizioni.

Se la fase solida ordinata si è ottenuta sostituendo il Cu al centro delle facce, come precedentemente supposto, vediamo che nella cella elementare vi sono:

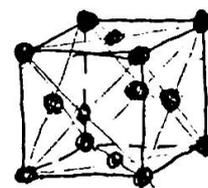
$$\text{atomi Au} = 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$$

$$\text{atomi Cu} = 6 \cdot \frac{1}{2} = 3$$

sarei quindi portato a concludere che per la soluzione solida possa essere valida la formula:



• Cu • Au



• Cu • Au

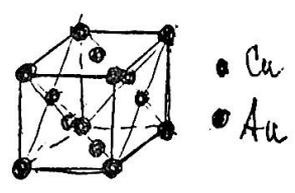
Tale rapporto stechiometrico potrebbe farci sorgere il dubbio di trovarci di fronte ad un composto vero e proprio, tuttavia possiamo chiarire la questione se guardiamo il reticolo da un punto di vista elettronico.

In una soluzione solida si conserva il carattere metallico per cui gli elettroni di valenza sono totalmente delocalizzati, cosa che non accade nei composti, dove o si ha la localizzazione dei singoli atomi (composti ionici: NaCl, KCl...) nella quale gli elementi che concorrono a formare il composto si cambiano un numero limitato di elettroni in maniera tale che alla fine entrambi gli ioni posseggono l'assetto stabile del gas nobile più vicino o si ha la localizzazione degli elettroni tra atomo e atomo a costituire il legame omopolare (doppetto elettronico).

Ritornando alla lega Au-Cu consideriamo ora un altro possibile reticolo di soluzione solida sostituzionale ordinata e già quello rappresentato in fig., notiamo che dalla cella stessa si avrà:

$$\text{atomi Au} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 2$$

$$\text{atomi Cu} = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$$



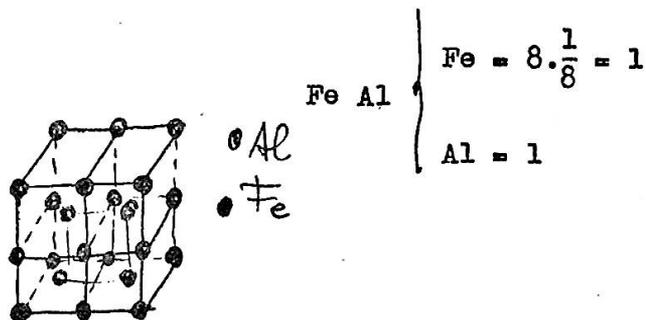
Anche qui abbiamo un rapporto che sembra stechiometrico come se Au monovalente si unisse con Cu monovalente per formare il "composto":  $\boxed{\text{Au-Cu}}$

Ci troviamo invece ancora di fronte ad una soluzione solida e non ad un composto, anche se con misure energetiche si può vedere che il livello energetico di questo stato è più basso di quello di qualsiasi altro stato determinato unendo disordinatamente gli atomi nelle stesse proporzioni, cosa questa che farebbe pensare ad un vero e proprio composto.

Unque se ne conclude che il concetto puramente chimico del rapporto stechiometrico non è più sufficiente per la distinzione di un composto da una soluzione solida. Tuttavia si può quasi considerare continuo il passaggio progressivo da una soluzione solida ad un composto vero e proprio.

cioè da forme propriamente metalliche con elettroni totalmente delocalizzati a forme con elettroni completamente localizzati.

Con questa possibile con atomi affini dal punto di vista elettronico; ovviamente però si oscilla sempre su risultati intermedi.



L'ordine è determinato dall'agitazione comune agli atomi dello stesso tipo ed esaminando la lega allo spettro a raggi X, questi piani avranno potere riflettente diverso, e si vedranno un gran numero di righe corrispondenti ai vari piani; quindi l'analisi spettrografica ci aiuta a distinguere questa struttura da quella disordinata

Si può passare da una forma ordinata ad una forma disordinata di reticolo con trattamenti opportuni.

Se riscaldiamo il reticolo l'energia termica degli atomi che oscillano con ampiezza di oscillazione sempre più grande, potrà far loro superare con l'aumentare della temperatura la barriera di potenziale che impedisce all'atomo di muoversi nel reticolo.

Per ciò al crescere della temperatura potrà aver luogo il passaggio dallo ordine al disordine.

Tale passaggio intuitivamente potrebbe pensarsi graduale, ma in effetti è brusco.

Sia  $V_0$  l'energia che si deve cedere ad un atomo A di una struttura perfettamente ordinata per scambiarsi con un altro atomo B.

Se fosse costante, man mano che si procede dall'ordine al disordine, gli altri atomi richiederebbero sempre l'energia  $V_0$  per cambiare il loro posto con un altro.

Viceversa  $V$  ha andamento diverso e si ricava dalla seguente funzione con andamento esponenziale:

$$\frac{N_d}{N_0} = K e^{-\frac{V}{KT}}$$

ove  $K$  è una funzione che può dipendere da  $S$ .

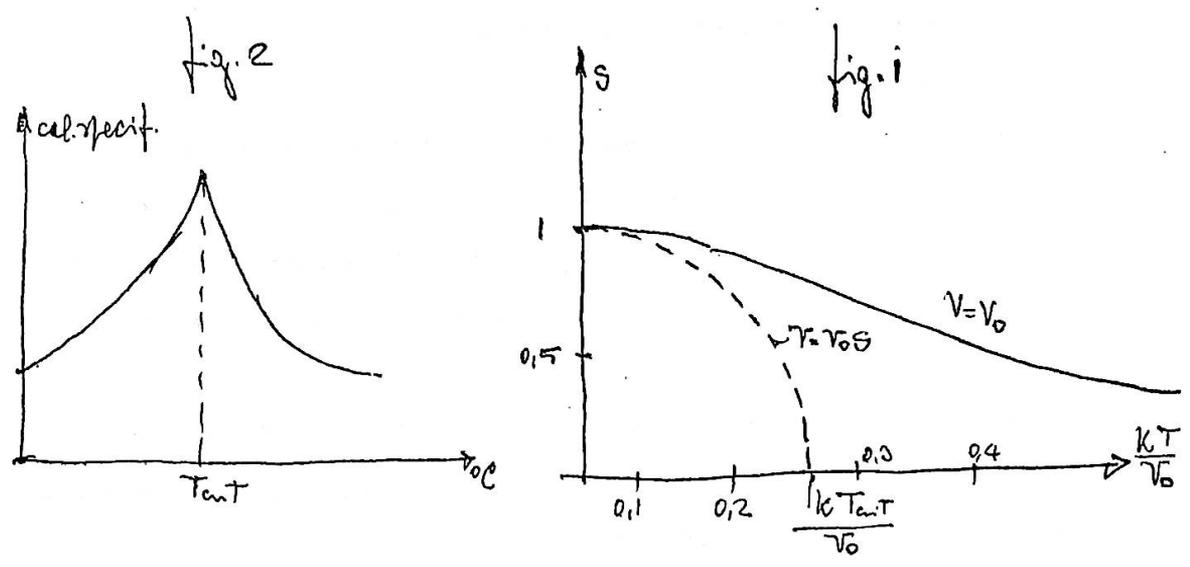
La funzione rappresenta l'energia di formazione di una vacanza e di un ione interstiziale;  $K$  costante di Boltzmann;  $T$  temperatura assoluta.

Conviene a questo punto introdurre il cosiddetto grado d'ordine definito come la differenza fra la frazione degli atomi ordinati e quella degli atomi disordinati che indicheremo con:  $S = F_0 - F_d$ .

Il campo di variabilità di  $S$  è tra zero e uno avendo: zero quando  $(N_0 - N_d) / N = 0$  cioè per  $N_0 = N_d$  corrispondente al 50% di atomi in posizione disordinata; uno quando  $(N_0 - N_d) / N = 1$  cioè per  $N_d = 0$  corrispondente allo 0% di atomi in posizione disordinata.

Il valore di  $V$  è legato al grado d'ordine dalla legge di Bragg  $V = V_0 \cdot S$  dove  $V_0$  è il valore di  $V$  per  $S = 1$  cioè nel caso in cui  $N_d = 0$  quindi nel caso il disordine abbia origine dagli atomi in condizione di puro ordine.

Sostituendo il valore di  $V$  dato dalla legge di Bragg nella funzione esponenziale possiamo ricavare il variare di  $S$  in funzione della temperatura ottenendo il grafico rappresentato in figura. Il passaggio dall'ordine al disordine al variare della temperatura avviene in modo brusco come rileva la tratteggiata del grafico stesso. (fig. 1)

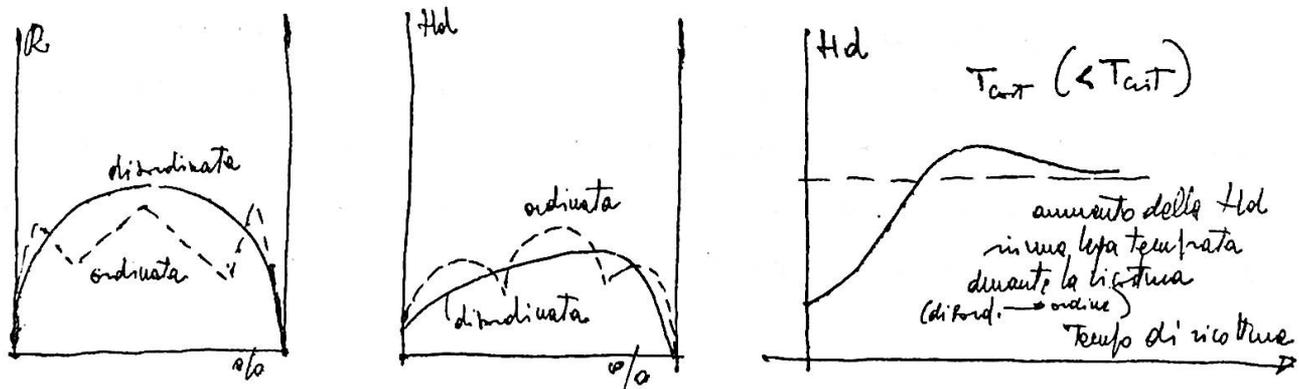


Notiamo che alla temperatura critica non si ha un passaggio di fase, ma un riordinamento degli atomi nella fase stessa. Notiamo che intervenendo fenomeni termici, ordine e disordine sono studiabili con elevata precisione dal punto di vista termodinamico. L'esperienza conferma la discontinuità delle proprietà del metallo ad una certa temperatura.

Alla temperatura critica si ha un brusco e discontinuo abbassamento del calore specifico. (fig 2)

Consideriamo una lega CuPt alla tempera e alla ricottura. Nella tempera si porta la lega alla temperatura critica e gli atomi entrano in disordine. Poi si raffredda bruscamente in modo che gli atomi non facciano in tempo a riportarsi nelle loro posizioni di equilibrio.

Si ottiene quindi una lega disordinata fuori equilibrio perchè alla temperatura finale (ordinaria) lo stato più probabile della lega è quello disordinato.



Quindi in tal modo posso studiare alla temperatura ordinaria anche leghe disordinate.

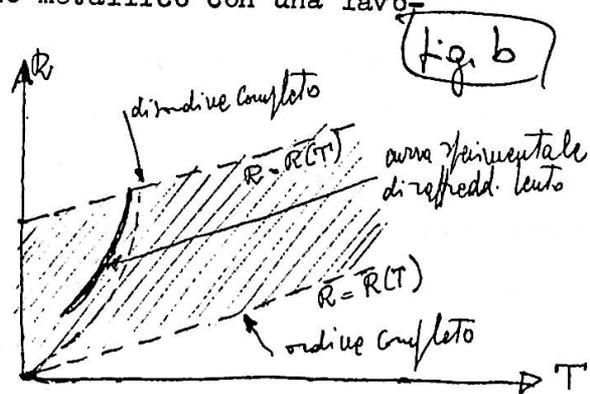
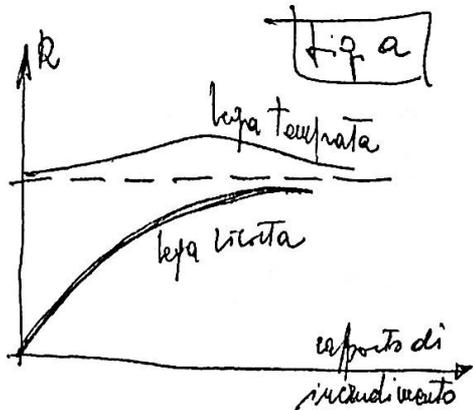
Nella ricottura per lento aumento della temperatura si ritorna allo stato di equilibrio, e cioè nella configurazione ordinata e questo passaggio è attestato dal graduale aumento della durezza Brinell fino ad un valore stabile (il riscaldamento non deve far superare la temperatura critica).

Ordine e disordine negli atomi delle leghe influiscono anche sulla resistenza elettrica: la resistenza nello stato disordinato è maggiore che non nello stato ordinato.

Le lavorazioni a freddo e a caldo possono far passare la lega dallo stato ordinato a quello disordinato.

In stati di ordine che corrispondono a rapporti stechiometrici definiti si ha minore resistenza e durezza (punti singolari) quindi  $R$  e  $H_d$  sono funzioni della concentrazione del rapporto stechiometrico che determinano l'ordine.

Se ad es. si varia la sezione di un profilo metallico con una lavo-



razione a freddo si ha una variazione delle proprietà della lega che tecnicamente prende il nome di incrudimento.

L'effetto dell'incrudimento sulla lega disordinata nei riguardi della resistività è praticamente nullo.

Se invece si lavora a freddo una lega ordinata man mano la resistenza aumenta. (fig. a)

la resistività aumenta con la temperatura sia in leghe ordinate che di sordinate per cui possiamo dire che la lega stessa ha caratteristiche metalliche.

Se passiamo dall'ordine al disordine il passaggio si scosta dalla linea teorica (tratteggiata) e regna la linea intera. (fig. b)

Vediamo ancora il diagramma su: disegnato. Vi sono casi in cui fondendo due metalli insieme e facendoli poi cristallizzare, essi lo fanno separatamente.

Ciò evidentemente indica che, in certi casi, atomi di tipo diverso non possono coesistere in uno stesso reticolo.

In altri casi i due metalli formano man mano cristalli puri dei due tipi, ma così intimamente e finemente mescolati da essere distinguibili solo col microscopio ad alto ingrandimento (eutectico).

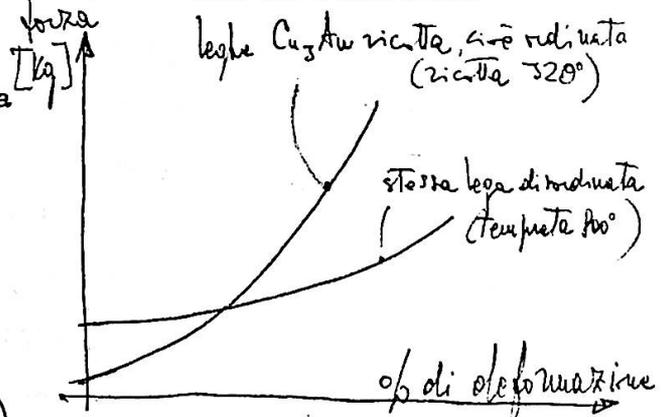
I cristalli separati possono disporsi nell'eutectico in forma lamellare o in forma globulare che può diventare (per mescolamento finissimo) quasi puntiforme.

Si possono avere eutectici angolari e a labirinto.

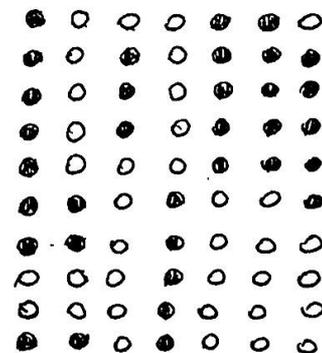
In tutti i tipi, i cristalli di uno dei componenti sono immersi in una matrice dell'altro componente.

La forma dell'eutectico è legata alla natura chimica ~~di~~ solo in forma preferenziale, ma in genere dipende solo dalla lavorazione: in particolare dal trattamento termico cui l'eutectico è sottoposto.

Ad es. la perlite a seconda del trattamento può aversi sotto la forma lamellare e globulare.



piano reticolato di un eutectico lamellare



Eutectici globulari: Al - NiAl<sub>3</sub>; Al - Be; Al - CoAl<sub>4</sub>  
 " " lamellari: Al - CuAl<sub>2</sub>  
 " " angolari: Al - Si; Al - Mg<sub>2</sub>Si.

La composizione eutectica è determinata: in essa i componenti non sono in rapporti chimici, ma non si può ad una determinata temperatura avere eutectici degli stessi componenti in proporzione qualsiasi.

Se la proporzione di un componente dell'eutectico è superiore a quella determinata per la sua temperatura si avranno cristalli puri di quel metallo annegati in una matrice di eutectico.

Ma parliamo ora dei composti veri e propri.

In linea generale si hanno composti o di tipo eteropolare <sup>o metallico</sup> o di tipo omopolare ed inoltre vi sono ancora i composti interstiziali che sono soluzioni solide in cui si è stabilita una localizzazione degli elettroni di valenza (carburi e azoturi).

Si hanno poi ancora composti ibridi che sono più soluzioni solide che composti veri e propri (che prendono il nome di fasi intermedie di Hume Rothery) in quanto gli elettroni sono dislocati.

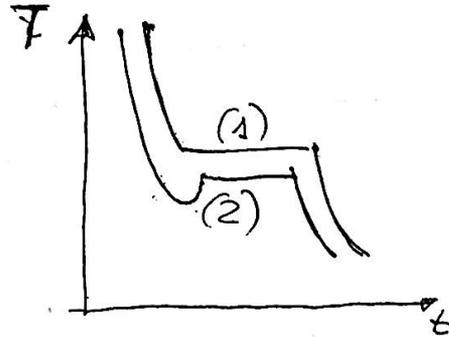
Hanno entalpia di formazione più piccola rispetto a quelli veri composti ionici, covalenti ed interstiziali:

Composti Hume Rothery	Entalpia
AlFe	16
CuZn	1,3
Cu <sub>2</sub> Zn	1,4
Fasi ioniche	
MgSi	19
Fasi covalenti	
ZnSe	34
ZnTe	28,8

Composti interstiziali	Entalpia
TiC	43,9
NiH	80,4

Questi alti valori dipendono dai legami in più che si sono formati.

Il processo di solidificazione di un metallo fuso avviene in teoria alla temperatura di solidificazione che si mantiene costante durante il processo; ma questo se si opera lentamente in equilibrio termodinamico. Se raffreddo bruscamente al di sotto della temperatura di solidificazione (temperatura di sottoraffreddamento) la solidificazione vera e propria avviene allora in seguito (curva 2).

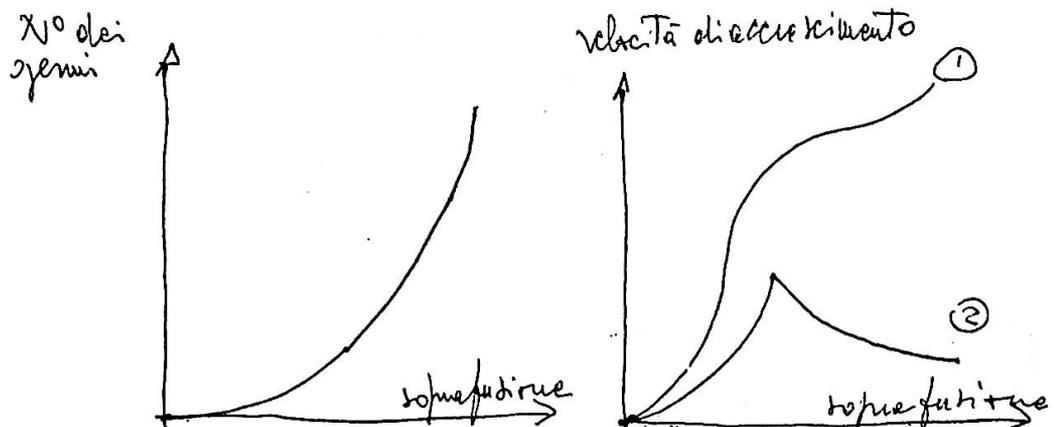


Il processo di solidificazione avviene perché arrivati ad una certa temperatura, durante il raffreddamento, nel metallo liquido iniziano a formarsi dei germi cristallini, attorno ai quali ne migrano degli altri.

Il loro numero è legato alla temperatura di sottoraffreddamento e la loro crescita può seguire direzioni preferenziali che possono essere lineari o riguardanti le tre dimensioni (più raramente): si può quindi, nel caso lineare, definire una velocità di accrescimento dendritico con formazione di una struttura ramificata.

Quando le dendriti crescono oltre a un certo limite, si incontrano, cessano di crescere, e danno luogo al grano metallico; in tale modo si possono avere anche dei cristalli enormi (come nei lingotti di lega Fe-C).

Con il fenomeno della sopraffusione cresce il numero dei germi e la



velocità lineare di accrescimento, tuttavia in pratica per quanto riguarda la velocità di accrescimento esistono dei metalli che seguono la curva 1 e dei metalli che seguono la curva 2.

N.B. Soprafusione =  $\Delta T$  tra  $T$  del metallo soprafuso e la  $T$  di solidificazione all'equilibrio.

In altri casi si può avere accrescimento tridimensionale in cui i germi ingrossati conservano forma e dimensioni più regolari.

Molto importante è ~~la dislocazione~~ ciò che avviene al confine tra i vari grani cristallini: avvicinando due grani, le dislocazioni di questi si compenetrano mutuamente e quindi i due grani si trovano saldati tra di loro.

Quindi nel caso di saldatura possono avere notevole importanza le dislocazioni.

Possono darsi due casi: ~~si~~ può avere il semplice incontro di due cristalli perfetti secondo una superficie, ~~senza~~ che intervengano perturbazioni, oppure si possono avere perturbazioni che provocano una zona di saldatura intermedia disordinata che non ripete i caratteri di nessuno dei due cristalli: si dice che si ha saldatura di grani allo stato amorfo.

Detta saldatura può essere centro di instabilità che dà luogo alla "corrosione intercristallina delle leghe", che può verificarsi ad es. in modo notevole nell'immersione del metallo in acqua di mare.

Ciò può dar luogo ad una maggiore o minore resistenza alla frattura da parte del metallo.

Infine possiamo avere zone intermedie non perfettamente ordinate, cioè senza perturbazioni, nè perfettamente disordinate con estrema presenza di perturbazioni per dislocazione.

Quando parliamo di temperatura di fusione, parliamo di temperatura di equilibrio fra le due fasi liquida e solida alla pressione attuale.

A questa temperatura il potenziale termodinamico di Gibbs

$$G = H - TS$$

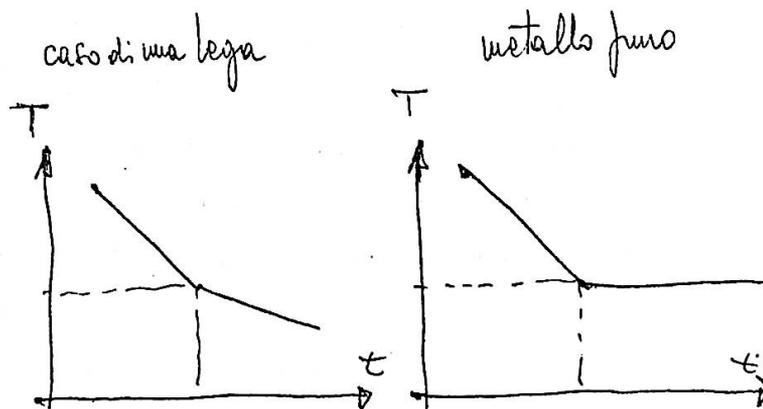
è minimo ovvero  $dG = 0$ .

Quindi sperimentalmente studieremo la temperatura di fusione di un metallo come temperatura di equilibrio (p. es. potrei studiare anche il calore di trasformazione durante tale processo) ma praticamente conviene esaminare il comportamento della temperatura in funzione del tempo.

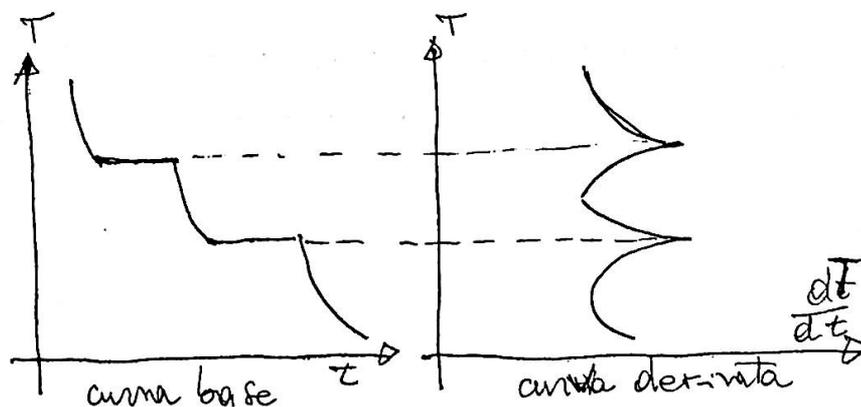
Prendo una lega e raffreddo molto lentamente in modo da avere una successione di stati di equilibrio.

Giunto alla temperatura in cui inizia la solidificazione mi trovo di fronte ad un punto singolare,

Stabilito tale punto singolare ho determinato la temperatura di trasformazione.



Sarebbe meglio considerare le curve derivate:  $\frac{dT}{dt}$ , perchè in esse i punti singolari sono rappresentati da cuspidi.



Esistono degli apparecchi classici che danno automaticamente le curve derivate. Uno di essi è il doppio galvanometro di Le Chatelier. Se due coppie termoelettriche sono collegate con due campioni diversi, quando uno dei campioni presenta dei cambiamenti termici la coppia dà effetti elettrici segnalati dal galvanometro.