

SCIENZA E INGEGNERIA DEI MATERIALI

A.S. 2022/2023
Nobili Ginevra

1. LA STRUTTURA DEI SOLIDI CRISTALLINI

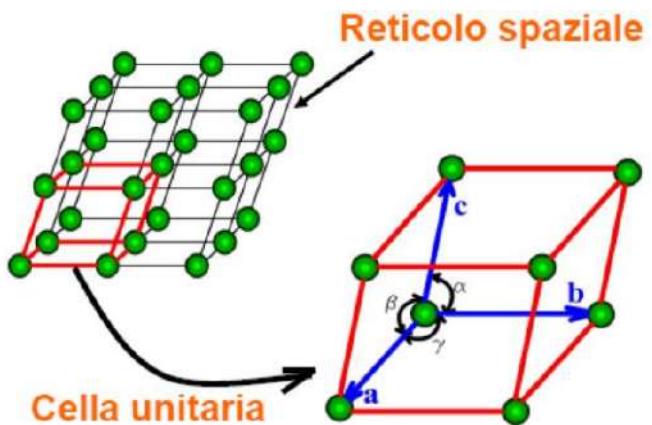
La classificazione dei solidi può avvenire in base alla regolarità con cui gli atomi o gli ioni di dispongono nello spazio:

- Materiali cristallini: Sono caratterizzati da una struttura ordinata a livello molecolare, che si ripete su grandi distanze atomiche
- Materiali amorfi: Sono caratterizzati da una struttura disordinata simile a quella dei liquidi
- Materiali semicristallini:
- Gel:

In questo capitolo ci concentriamo sulle varie tipologie di strutture cristalline, secondo il modello atomico a sfere rigide, in cui gli atomi (o ioni) sono rappresentati da sfere di un preciso diametro che si toccano con gli atomi adiacenti

Reticolo cristallino: Griglia tridimensionale nella quale i punti di intersezione tra le diverse linee coincidono con i centri di posizione degli atomi

Cella unitaria: Blocco di atomi che si ripete per formare il reticolo cristallino. Essa descrive il tipo di simmetria presente nel cristallo, e può essere considerata l'unità strutturale di base per la costruzione del reticolo



Nonostante esistano numerose tipologie di celle unitarie, noi ci concentreremo sulle tipologie più comuni nei materiali metallici, tenendo presente che essi sono caratterizzati da un alto livello di compattazione, da un'elevata densità e quindi una minore energia interna

Le 4 tipologie principali sono:

- Cubica semplice (SC)
- Cubica a corpo centrato (CCC)
- Cubica a facce centrate (CFC)
- Esagonale compatta (ESC)

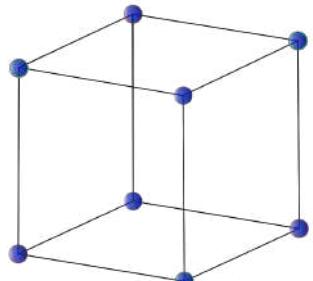
Ogni cella unitaria possiede una serie di parametri che è importante definire prima di studiare le varie tipologie:

- Numero di coordinazione: Numero di atomi adiacenti che circondano ciascun atomo
- Fattore di impaccamento: Frazione di volume occupato dagli atomi in ogni cella unitaria

$$PF = \frac{\text{volume di atomi nella cella}}{\text{volume della cella}}$$

→ Costante di reticolo “a”: lunghezza dello spigolo della cella unitaria, che si calcola in relazione al raggio degli atomi che la compongono

1. CELLA CUBICA SEMPLICE (SC)



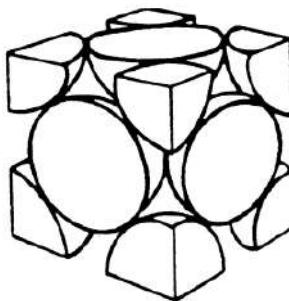
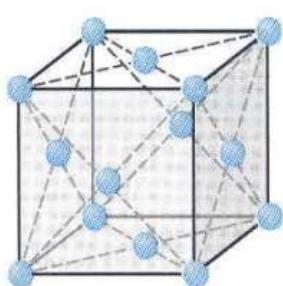
Numero di coordinazione = 6

APF = 0.52

Numero di atomi = 1 ($\frac{1}{8} \cdot 8$)

La cella cubica semplice è rara come struttura, in quanto l’impaccamento non è molto denso e questo fa crescere l’energia interna

2. CELLA CUBICA A FACCE CENTRATE (CFC)



Numero di coordinazione = 12

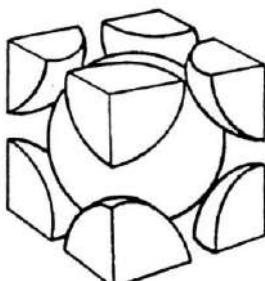
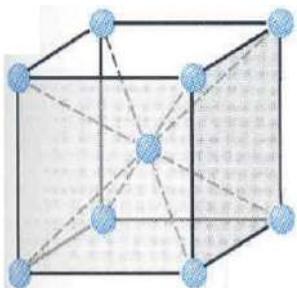
Numero di atomi = 4

APF = 0.74

Costante di reticolo = $2R\sqrt{2}$

Esempio: Rame, alluminio, oro, argento

3. CELLA CUBICA A CORPO CENTRATO (CCC)



Numero di coordinazione: 8

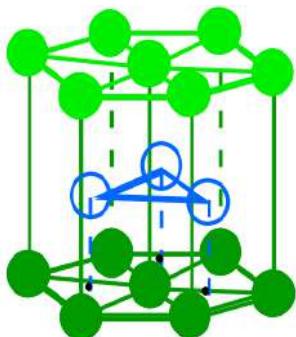
Numero di atomi: 2

APF: 0.68

Costante di reticolo = $\frac{4R}{\sqrt{3}}$

Esempi: Cromo, ferro, tungsteno

4. CELLA ESAGONALE COMPATTA (ESC)



Numero di coordinazione: 12

Numero di atomi: 6

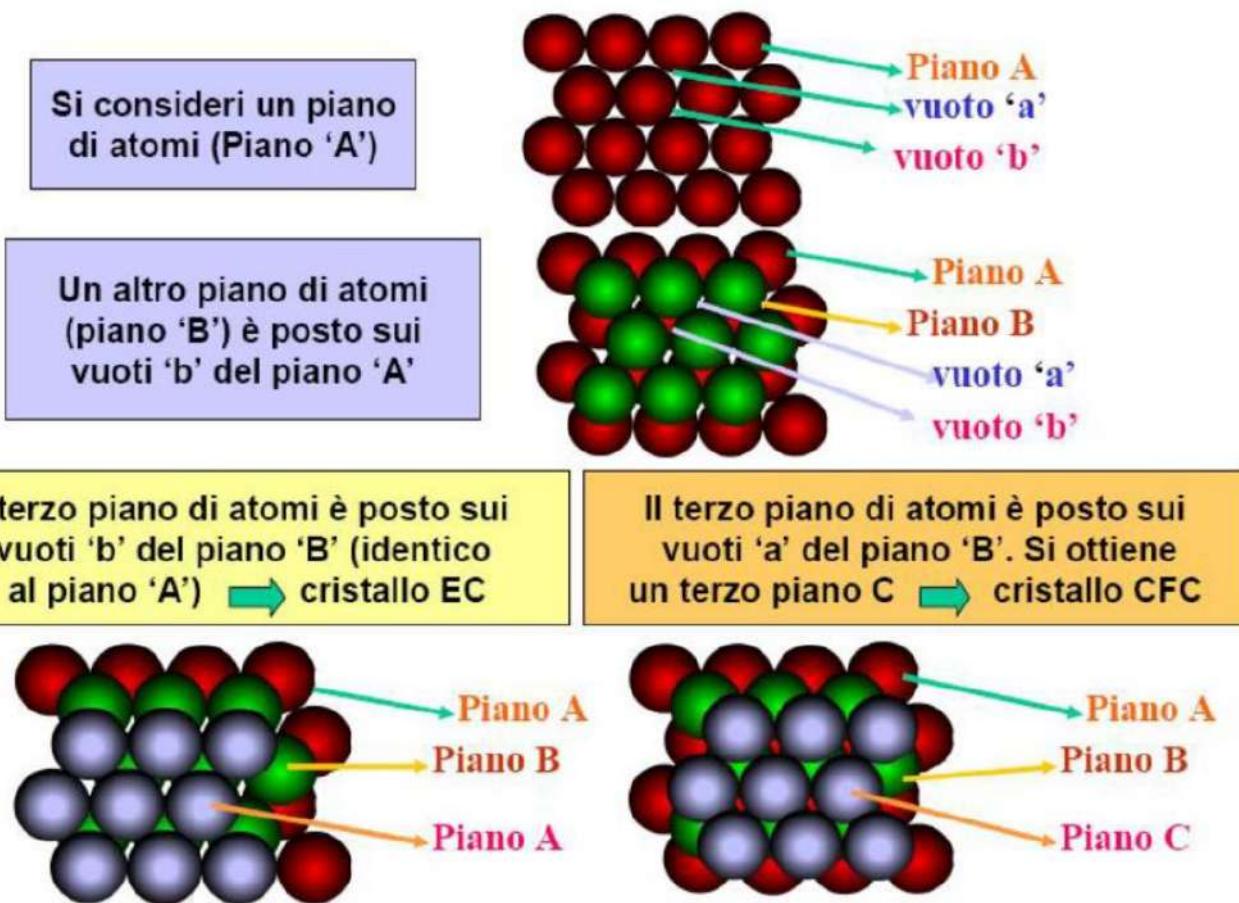
APF: 0.74

Esempio: Cadmio, Magnesio, Titanio, Zinco

Se si indicano con "a" e "c" rispettivamente la lunghezza dei lati della base e l'altezza, allora il rapporto c/a dovrebbe essere pari a 1.633

La principale differenza tra la struttura esagonale compatta e quella cubica a facce centrate consiste nella diversa disposizione a strati degli atomi:

- Esagonale compatta → ABAB
- Cubica a facce centrate → ABCABC



DENSITA' TEORICA E DENSITA' REALE

La densità teorica di un materiale è data dalla formula: $\rho = \frac{n \cdot A}{V \cdot N_a}$

In cui:

- n è il numero di atomi di ogni cella unitaria

- A è il peso atomico dell'elemento
- V è il volume della cella unitaria
- Na è il numero di Avogadro

POLIMORFISMO E ALLOTROPIA

Alcuni metalli, ma anche alcuni non metalli, possono presentare più di una struttura cristallina a seconda delle condizioni di pressione e temperatura alla quale sono sottoposti: questo fenomeno prende il nome di allotropia, ed alcuni degli elementi che presentano più forme allotropiche sono ad esempio il carbonio (grafite e diamante) e il ferro

Il ferro in particolare presenta ben 4 forme allotropiche al variare della temperatura:

- Ferro α : stabile fino a 769°, con reticolo CCC e ferromagnetico
- Ferro β : tra 769° e 910°, con reticolo CCC ma non ferromagnetico
- Ferro γ : tra 910° e 1390° con reticolo CFC
- Ferro δ : simile al ferro alfa

MATERIALI MONOCRISTALLINI E POLICRISTALLINI

Se in un materiale cristallino gli atomi sono perfettamente ordinati secondo una ripetizione periodica che si estende sull'intero campione senza interruzione, si ottiene un monocristallo. Nei monocrystalli tutte le celle hanno lo stesso orientamento e sono disposte nello stesso modo, pertanto tendono a formare dei solidi con una precisa geometria se lasciati crescere in natura.

Nella maggior parte dei casi però, si ha che non tutti i cristalli sono orientati nella stessa direzione e compattati in maniera periodica: In realtà la maggior parte dei solidi è composta infatti da piccoli "grani", ossia piccoli cristalli che nel corso della solidificazione si uniscono in maniera disordinata, dando luce ad un policristallo.

Le regioni di materiale in cui gli atomi si dispongono in maniera imperfetta sono dette "bordi di grano"

ANISOTROPIA E ISOTROPIA

skffiovhqnov

DIREZIONI E PIANI CRYSTALLOGRAFICI

E' importante in un'analisi cristallografica che si abbia un linguaggio formale per definire punti, piani o direzioni nelle celle unitarie.

Il sistema usato e' quello delle coordinate cartesiane, in particolare in una cella cubica:

ASSE Y → DESTRA

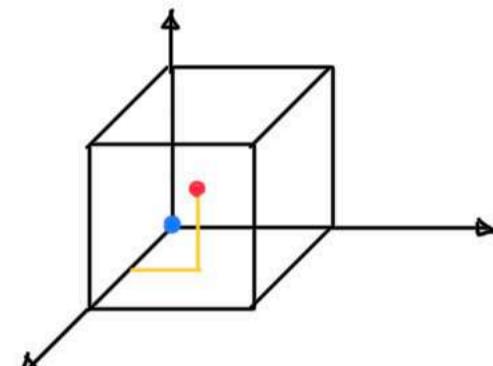
ASSE Z → ALTO

ASSE X → ESCE DAL FOGLIO

Le posizioni atomiche sono individuate utilizzando celle unitarie lungo gli assi.

Cio' vuol dire che si usano lunghezze indipendenti dalle costanti di reticolo.

$$x_0 = \frac{d \cdot x}{\alpha} = x_0$$



$$\textcircled{O} = (0,0,0)$$

$$\textcircled{O} = (1/2, 1/2, 1/2)$$

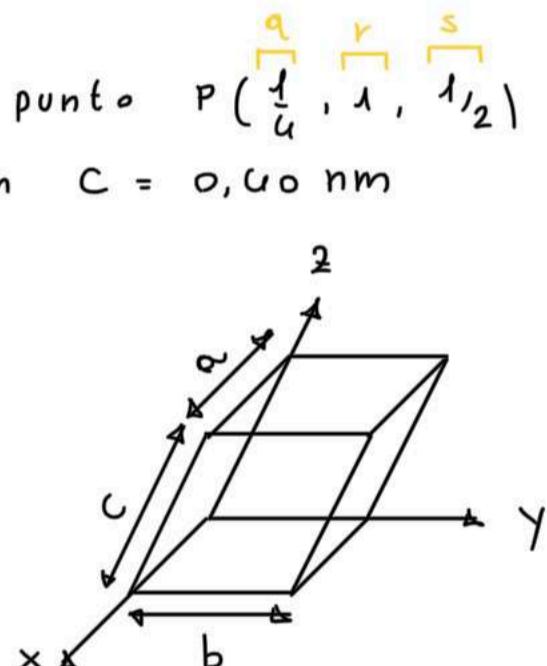
ESEMPIO: assi in un triclinico, considero un punto $P(\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2})$

e una costante $a = 0.48 \text{ nm}$, $b = 0.46 \text{ nm}$ $c = 0.40 \text{ nm}$

$$P_x = qa = \left(\frac{1}{4}\right)a = \frac{1}{4}(0.48) = 0.12 \text{ nm}$$

$$P_y = rb = \dots$$

$$P_z = sc = \dots$$



ESEMPIO: Esagonale con cost. a, c.

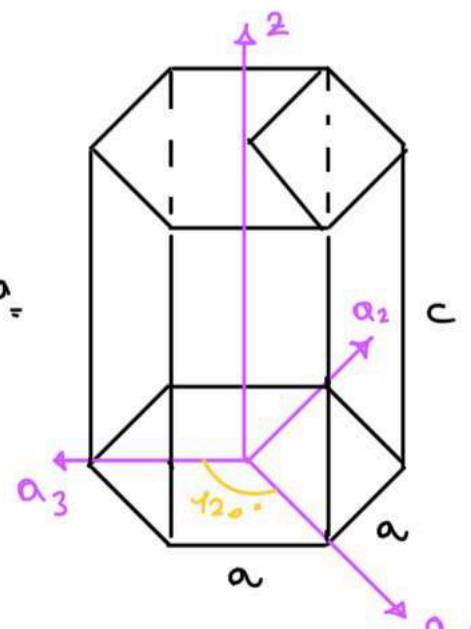
Il sistema di assi e' composto da:

1 ASSE Z VERTICALE

3 ASSI A 120°

Sorge dunque il problema di spostare un sistema in 3 coordinate in uno in 4 coordinate tramite un isomorfismo:

$$(u, v, w) \longrightarrow (u', v', t', w')$$



$$u = \frac{1}{3}(2u' - v')$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u')$$

$$t' = -(\mu + \nu)$$

$$\omega = \omega'$$

DIREZIONI NELLE CELLE UNITARIE

Si definisce DIREZIONE CRISTALLO GRAFICA un vettore, caratterizzato da indici di direzione; per determinare tali indici bisogna:

- 1 Si posiziona un vettore di opportuna lunghezza in modo tale che passi per l'origine.
- 2 Si determinano le coordinate del punto che lo identifica sulla superficie del cubo e se non e' intero, lo moltiplico per un fattore comune
- 3 I tre indici vengono indicati tra parentesi quadre, senza virgole
- 4 Un indice negativo si indica con un trattino sopra

esempio: Determinare gli indici di direzione di un vettore, le coordinate di origine sono $(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4})$ e di arrivo $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

1. SOTTRAGGO QUELLE DI ARRIVO DA QUELLE DI ORIGINE

$$(\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{4}) - (\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

2. MOLTIPLICO PER UN FATTORE COMUNE

$$(1, -1, -1)$$

Gli indici sono quindi: $[1\bar{1}\bar{1}]$

INDICI DI MILLER

Sono utilizzati per riferirsi a piani di atomi di uno specifico reticolo cristallino e sono i reciproci delle intercette del piano con gli assi cartesiani x, y, z dei 3 spigoli non paral. della cella cubica unitaria. La procedura e' la seguente

1. Scegliete un piano che NON passa per l'origine
2. Determinare le intercette x, y, z del piano
3. Trovo i reciproci delle intercette
4. Se ci sono frazioni moltiplico per un fattore
5. Gli indici si indicano come $(h k l)$ senza virgola.

esempio:

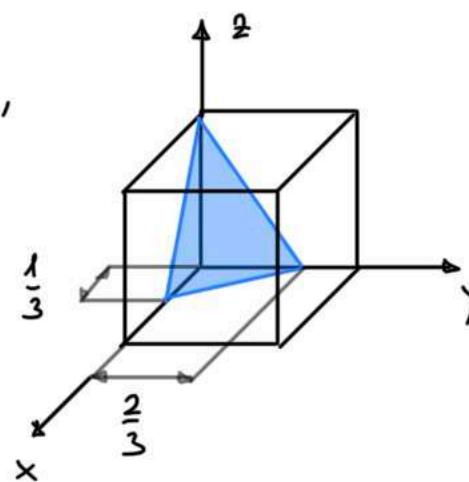
Le intercette sono $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1$,

reciproci: $(3, 3/2, 1)$

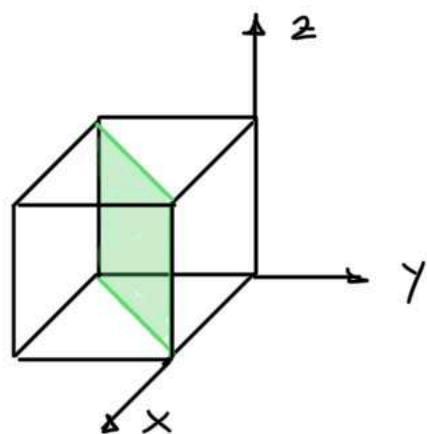
normalizzati: $(6, 3, 2)$

Gli indici sono:

$(6 \ 3 \ 2)$



esempio: Diagrammare il piano $(1\bar{1}0)$; i reciproci sono $(1, -1, \infty)$, le intercette sono $x = 1 \ y = -1 \ z = \infty$, ossia parallela all'asse z .



⚠ L'asse x e' spostata perche' $y = -1$, ossia nella direzione negativa

PERPENDICOLARITA': I cristalli cubici hanno la caratteristica che i piani e le direzioni che hanno gli stessi indici, sono perpendicolari tra di loro. Ad esempio il vettore \perp al piano (111) e $[111]$. Nei non cubici ciò non vale.

DISTANZA INTERPLANARE nei piani \parallel con stessi indici di miller:

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

PIANI E DIREZIONI IN CELLE UNITARIE ESAGONALI

Non sono più sufficienti 3 indici, detti Miller-Bravais e si hanno 3 assi a_1, a_2, a_3 contenuti in un unico piano detto piano basale. I reciproci dell'intercetta che un piano ha con gli assi danno gli indici. In particolare a_1, a_2, a_3, z danno rispettivamente h, k, i, l

DENSITÀ DI VOLUME

- DENSITÀ DI VOLUME NEI METALLI

$$\rho_v = \frac{\text{Massa / Cella unitaria}}{\text{Volume / Cella unitaria}}$$

esempio: Rame (CFC) con m.a. = 63.54 g/mol e raggio atomico
 $R_A = 0.1248$

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = \frac{4 \cdot 0.1248 \text{ nm}}{\sqrt{2}} = 0.361 \text{ nm}$$

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

$$\text{n° atomi in cella} = 4 \text{ ATOMI}$$

$$\text{Massa di cella} = \frac{4 \cdot 63.54 \text{ g/mol}}{4.7 \cdot 10^{23} \text{ atomi/mol}} = 4.22 \cdot 10^{-28} \text{ Mg}$$

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

DENSITÀ ATOMICA PLANARE

n° equivalente d'atomi i cui centri sono intersecati da un'area selezionata

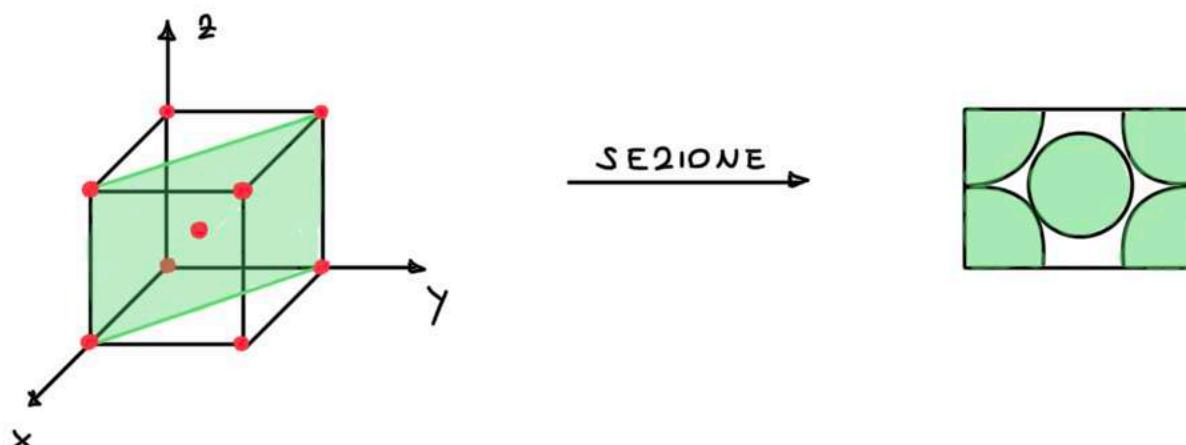
$$\rho_p = \frac{\text{n° atomi equivalenti}}{\text{Area selezionata}}$$

esempio: Ferro α (ccc, $a = 0.287$), il piano (100) interseca il centro di 5 atomi (quattro 1/4 e 1 atomo intero).

$$\text{n° atomi equivalente} = (4 \times 1/4) + 1 = 2 \text{ atomi}$$

$$\text{Area del piano (100)} = \sqrt{2}a \cdot a = a^2 \sqrt{2}$$

$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{2}(0.287)^2} = 17.2 \text{ atomi/nm}^2$$



DENSITÀ ATOMICA LINEARE

nº equivalente d'atom. i cui centri sono intersecati da una linea selezionata

$$\rho_p = \frac{\text{nº equivalente d'atom.}}{\text{Lunghezza linea}}$$

ANALISI DELLA STRUTTURA CRISTALLINA

Le informazioni sulla struttura cristallina si ottengono con i raggi X con una lunghezza d'onda ($0.05 - 0.25$), come distanza tra i piani del reticolo cristallino.

Il fenomeno che si riscontra è quello della **DIFFRAZIONE**.

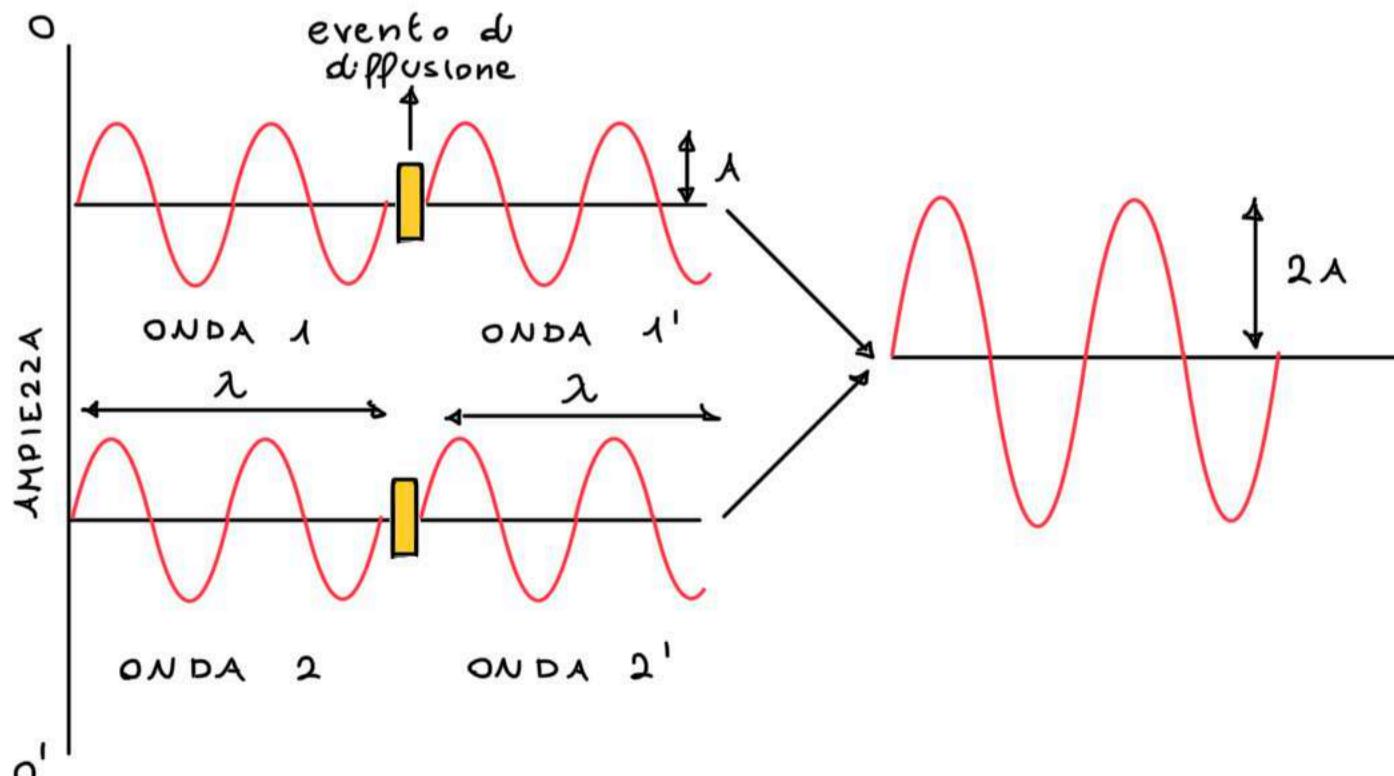
Quando un'onda colpisce una serie di ostacoli a intervalli regolari che ha le seguenti proprietà:

1. È in grado di diffondere l'onda
2. Sono separati da distanze minori della λ dell'onda incidente

esempio:

Consideriamo due onde in fase al punto $O - O'$, con $\lambda_1 = \lambda_2$ e si supponga che le onde percorrono lo spazio diversamente (ossia non si incontrano), dopo l'evento si possono verificare 2 opzioni:

1. Le onde rimangono in fase \rightarrow INTERFERENZA COSTRUTTIVA
(Le ampiezze si sommano)



2. Le onde vanno fuori fase \rightarrow INTERFERENZA DISTRUTTIVA
ossia le ampiezze si sottraggono

DIFFRAZIONE: Fenomeno con cui si ottiene un fascio diffuso di onde che si rinforzano mutualmente

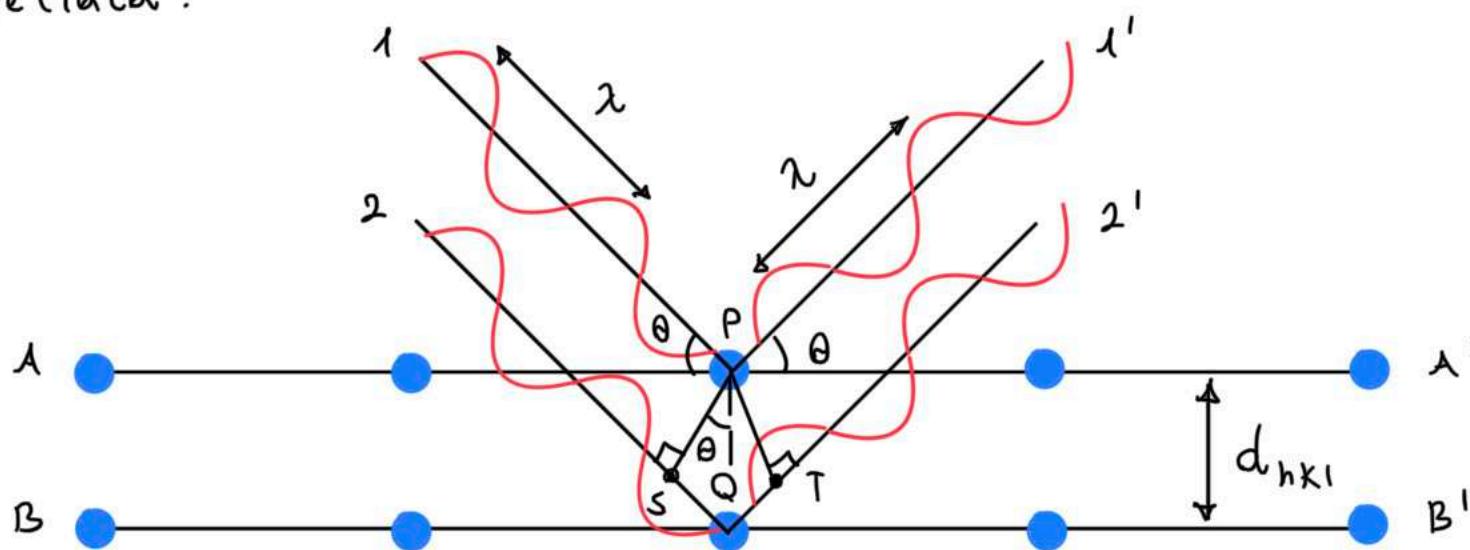
DIFFRAZIONE A RAGGI X

I raggi X sono onde elettromagnetiche ad alta energia e lunghezze d'onda corte (dell'ordine di spazi interatomici all'interno dei solidi).

Quando un fascio di raggi X colpisce un solido, una parte di questo fascio viene diffuso in tutte le direzioni da parte degli elettroni del guscio di ogni atomo o ione.

CONDIZIONI PER AVERE DIFFRAZIONE

Consideriamo due piani di atomi paralleli $A - A'$ e $B - B'$ che hanno stessi indici di miller h, k, l e sono separati dalla distanza d_{hkl} . Si ipotizzi che un fascio di R_X , parallelo, monocromatico e coerente (in fase) di λ incida sui piani rispettivamente nei punti P e Q con un angolo θ . I punti diffondono i due raggi; si ottengono i raggi $1'$ e $2'$ con angolo θ ; se la distanza fra il percorso $1 - P - 1'$ e $2 - Q - 2'$ ossia $\overline{ST} + \overline{SQ}$ è uguale a un numero intero n per λ allora la condizione di diffrazione è rispettata.



CONDIZIONE DI DIFFRAZIONE :

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

$$n\lambda = d_{hkl} \cdot \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

ANALISI DIFFRATTOMETRICA

Si utilizza un campione in polvere (orientati casualmente, consente una vasta gamma di angoli d'incidenza).

Si utilizza un DIFFRATTOOMETRO per misurare gli angoli d'incidenza e si bombarda il campione con raggi X.

In figura:

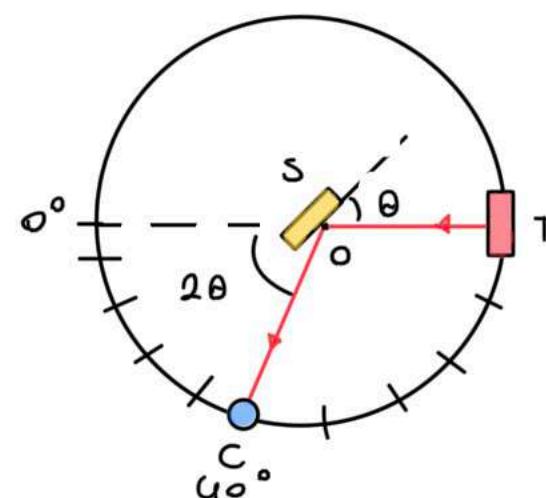
S = Campione posto su un supporto in modo che possa ruotare intorno al centro

T = Sorgente di raggi X

C = Rilevatore di r.x

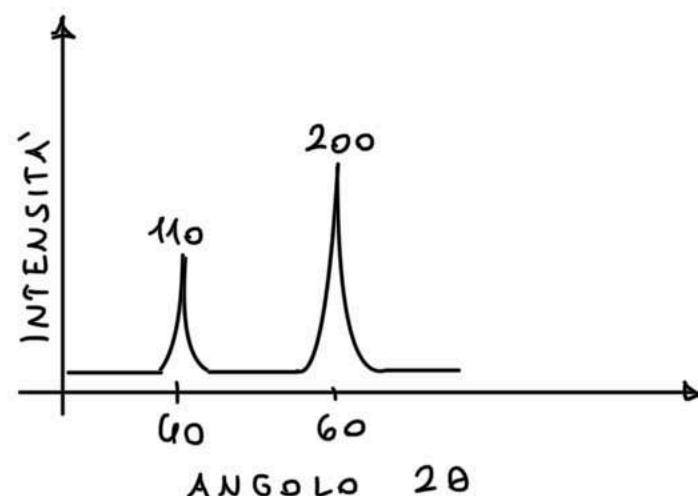
O = asse attorno al quale ruotano il campione e il rilevatore

2θ = Angolo di diffrazione



⚠ Se il campione ruota di θ allora il rilevatore ruoterà di 2θ , mentre ruotano un registratore traccia il grafico dell'intensità del fascio diffuso in funzione di 2θ .

esempio: Sul libro fatto bene (Tungsten)



INTERPRETAZIONE DEI DATI

Consideriamo un cristallo cubico in modo che

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

Sappiamo che se la diffrazione avviene, allora c'è rispettata la legge di Bragg:

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

$$n\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad n = 1$$

Quindi:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$$

Per i piani AA' e BB' si hanno:

$$\sin^2 \theta_A = \frac{\lambda^2 (h_A^2 + k_A^2 + l_A^2)}{4a^2}$$

$$\sin^2 \theta_B = \frac{\lambda^2 (h_B^2 + k_B^2 + l_B^2)}{4a^2}$$

Faccio il rapporto tra le due:

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{(h_A^2 + k_A^2 + l_A^2)}{(h_B^2 + k_B^2 + l_B^2)}$$

Da qui si hanno 2 possibilità: REGOLA PER DISTINGUERE

$$\left\{ \begin{array}{l} (h+k+l) \text{ PARI} \longrightarrow \text{CCC riflette } \left(\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = 0,5 \right) \\ (h+k+l) \text{ DISPARI} \longrightarrow \text{CFC riflette} \end{array} \right.$$

$$h, k, l \text{ TUTTI PARI/DISPARI} \longrightarrow \text{CFC riflette } \left(\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = 0,75 \right)$$

ESEMPIO: CCC, primo set di piani // (110) (200), quindi:

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{(1^2 + 1^2 + 0)}{(2^2 + 0 + 0)} = 0.5$$

Questo metodo vale

per i primi due piani

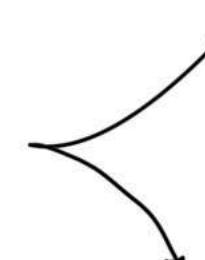
PROCEDURA:

$$\boxed{\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = 0.5} \longrightarrow \boxed{\text{CCC}}$$

METALLO SCONOSCIUTO



ANALISI



$$\boxed{\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = 0.75} \longrightarrow \boxed{\text{CFC}}$$

3. DIFETTI E MICROSCOPIA

3.1. SOLUZIONI SOLIDE

I metalli vengono raramente utilizzati nel loro massimo stato di purezza: abbiamo ad esempio l'utilizzo del rame puro al 99,9% per i fili elettronici grazie alla sua elevata conducibilità, oppure l'alluminio puro al 99,9% utilizzato per impieghi decorativi.

Nella stragrande maggioranza dei casi però, i metalli di interesse tecnologico sono combinati con altri metalli o non metalli, per ottenere una maggiore resistenza meccanica o altre proprietà come la conducibilità, la resistenza alla corrosione etc...

- **LEGA**: Una lega metallica è una miscela di due o più metalli oppure di un metallo e un non metallo. Esistono leghe semplici costituite da solo 2 metalli, oppure le cosiddette "superleghe" che arrivano anche a 10 elementi metallici nella loro composizione
 - ◆ Le leghe si presentano solitamente con una struttura monofasica, e in questo caso si tratta di una **SOLUZIONE SOLIDA**

Le **SOLUZIONI SOLIDE** sono *miscele omogenee e monofasiche* di più metalli, mescolati tra loro a livello atomico: gli atomi dei vari elementi sono infatti dispersi in una struttura monofase

SOLUZIONI SOLIDE SOSTITUZIONALI

Le soluzioni solide sostituzionali sono soluzioni in cui **gli atomi di soluto vanno a sostituire** all'interno del reticolo cristallino **alcuni atomi del solvente**.

Questo può chiaramente comportare dei difetti a livello microscopico, in quanto gli atomi sostitutivi potrebbero avere raggio e altre proprietà diversi dagli atomi del solvente, creando quindi delle forze interne che distorcono il reticolo

Le **regole di Hume-Rothery** sono delle condizioni che favoriscono la solubilità:

La solubilità è favorita se:

- Il **raggio atomico** del soluto e quello del solvente non differiscono di più del 15%
 - Una differenza significativa tra i raggi atomici comporta una maggiore presenza di distorsioni e difetti nel reticolo, e quindi una minore solubilità
- I due metalli hanno la stessa **struttura cristallina**
- Gli elementi hanno la stessa **valenza**
- Non c'è una grande differenza di **elettronegatività** tra gli elementi della soluzione
 - In caso contrario, gli elettroni del legame metallico sarebbero maggiormente attratti in alcune zone del reticolo piuttosto che in altre, e si andrebbero a creare i cosiddetti "**composti intermetallici**"

SOLUZIONI SOLIDE INTERSTIZIALI

Nelle soluzioni solide interstiziali gli atomi di soluto si collocano all'interno degli interstizi del reticolo cristallino del solvente, ossia gli spazi vuoti tra gli atomi di quest'ultimo

Gli interstizi possono essere di 3 tipologie a seconda di quanti atomi li circondano:

- **Interstizi cubici:** circondati da 8 atomi
- **Interstizi ottaedrici:** circondati da 6 atomi
- **Interstizi tetraedrici:** circondati da 4 atomi

Gli atomi del soluto sono sempre più larghi del raggio del vuoto interstiziale, e quindi questo comporta la creazione di distorsioni del reticolo: per minimizzare questo effetto, solitamente gli atomi che risultano più propensi a formare questo tipo di soluzione solida sono atomi di piccole dimensioni, come ad esempio l'idrogeno, carbonio, azoto e ossigeno

Esempio: carbonio solubile al 2,08% nel ferro γ

3.2 DIFETTI CRISTALLINI

Nella realtà i cristalli non sono mai perfetti e contengono vari tipi di imperfezioni e difetti che influenzano alcune delle loro proprietà fisiche e meccaniche.

I difetti del reticolo cristallino sono classificati in base alla loro geometria e forma:

- ❖ Difetti puntuali
- ❖ Difetti di linea (dislocazioni)
- ❖ Difetti di superficie

DIFETTI DI PUNTO

I difetti di punto sono difetti locali che interessano solitamente una singola cella del reticolo.

Il difetto di punto più diffuso sono le **vacanze**, ossia dei vuoti creati all'interno del reticolo cristallino a causa della mancanza di un atomo: le vacanze hanno particolari proprietà

- Possono spostarsi
- Arrivano ad un massimo di 1 vacanza ogni 10.000 atomi
- Possono formarsi durante il processo di solidificazione oppure in seguito a deformazioni plastiche
- Possono essere di equilibrio oppure no, e in tale caso tendono a raggrupparsi

Il numero di vacanze all'equilibrio, a una particolare temperatura, in un reticolo cristallino metallico è:

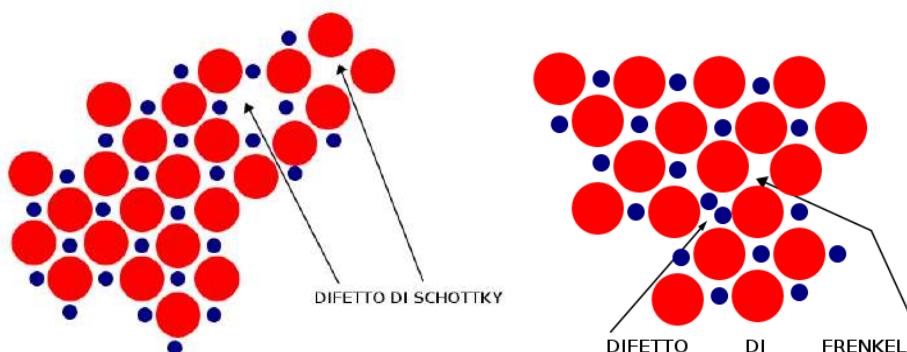
$$\frac{Nv}{Na} = c \cdot e^{\frac{-Ev}{K \cdot T}}$$

In cui è importante notare la dipendenza dalla temperatura: più alta è la temperatura, maggiore è il numero di vacanze per metro cubo

Un altro difetto di punto è il difetto **autointerstiziale**, in cui accade che un atomo occupi un sito interstiziale vicino: è un difetto che non avviene in maniera naturale in quanto necessita di una grande energia, e pertanto può essere indotto per irraggiamento.

Nei **cristalli ionici** i difetti di punto (vacanze e interstiziali) sono più complessi, poiché c'è la necessità di mantenere la *neutralità di carica*: pertanto esistono 2 diversi tipi di difetti

- **Difetto di Schottky:** Si tratta di una bivacanza catione-anione
Il catione e l'anione vicino si allontanano dal cristallo in modo da formare 2 vacanze ma mantenere la neutralità della cella
- **Difetto di Frenkel:** E' una sorta di difetto interstiziale, ma il catione positivo che si trova nell'interstizio lascia una vacanza nel normale sito dello ione, per evitare un eccesso di carica positiva (solitamente nei difetti interstiziali l'atomo nell'interstizio è un atomo in eccesso, invece in questo caso è solo spostato rispetto alla sua posizione normale)



DIFETTI DI LINEA (DISLOCAZIONI)

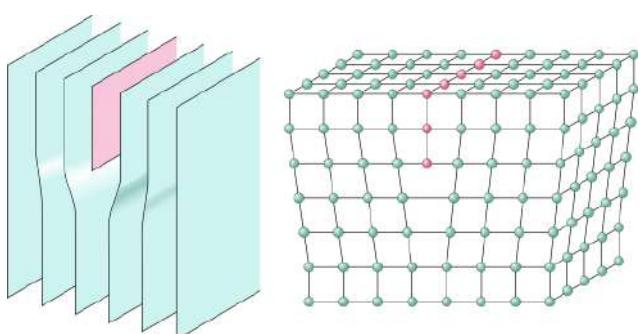
I difetti di linea (o dislocazioni) sono difetti che causano distorsioni del reticolo cristallino e sono concentrati attorno ad una linea.

Si possono creare

- Durante la solidificazione
- Per condensazione di vacanze (sollecitazione termica)
- Per deformazione plastica permanente del materiale

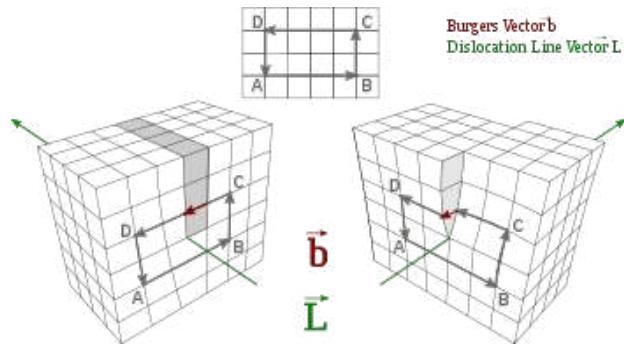
Esistono 3 tipi di dislocazioni: a **spigolo**, a **vite** e **mista**

La **dislocazione a spigolo** è un difetto di linea creato dall'inserzione di un mezzo piano di atomi all'interno del reticolo cristallino.



Linea di dislocazione: parallela al piano del foglio ed è diretta lungo la direzione del piano aggiuntivo

Vettore di Burgers: è la distanza di scostamento degli atomi attorno alla dislocazione, ed è perpendicolare alla linea di dislocazione

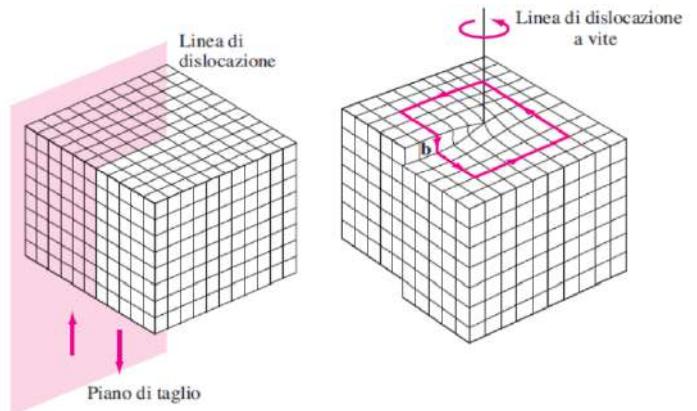


Le dislocazioni a spigolo sono difetti non di equilibrio e immagazzinano energia nella regione distorta del reticolo cristallino attorno alla dislocazione: vi è infatti una regione di sforzi di compressione (dove è presente il piano extra) e una regione di sforzi di tensione

La **dislocazione a vite** è un difetto di linea che si forma a seguito dell'applicazione verso l'alto e il basso di sforzi di taglio: si crea una regione del reticolo cristallino distorta con forma di una rampa a spirale.

La regione di cristallo distorto non è ben definita e interessa comunque un diametro pari a molti atomi: vi è molta energia immagazzinata

In questo tipo di dislocazione il *vettore di burgers* è parallelo alla *linea di dislocazione*



DIFETTI DI SUPERFICIE (PLANARI)

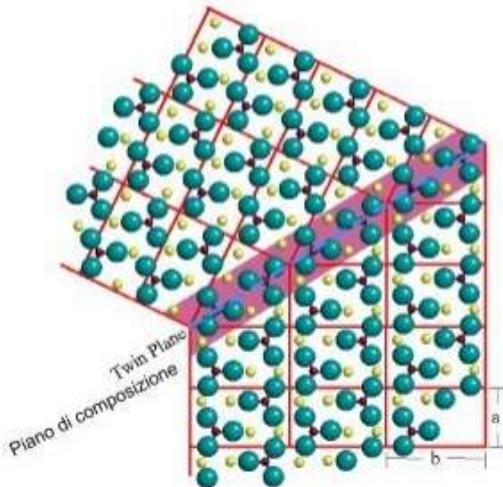
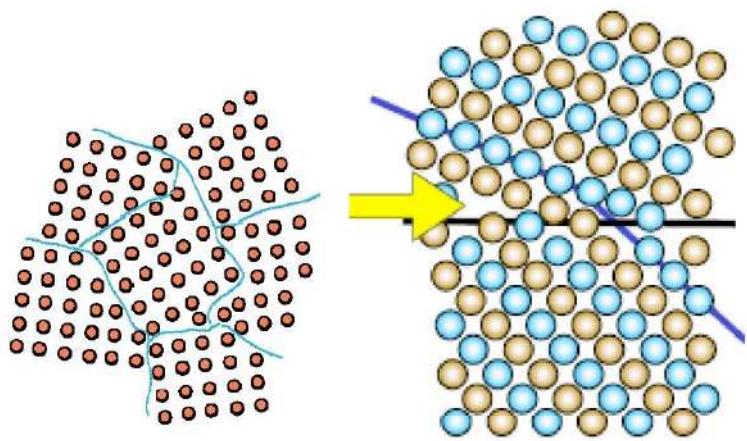
I difetti di superficie sono aree di contorno che hanno due dimensioni e normalmente separano regioni di materiali che hanno differente struttura cristallina e/o differente direzione cristallografica. A queste imperfezioni appartengono le **superfici esterne**, i **bordi di grano**, le **superfici di separazione delle fasi**, i **piani di geminazione** e i **difetti di impilaggio**

Superfici esterne: L'area della superficie esterna è il luogo in cui termina la struttura del cristallo; poiché gli atomi non hanno il numero massimo di legami si trovano in uno stato energetico più alto rispetto agli atomi che si trovano all'interno. Si genera pertanto un'energia

superficiale, che alcuni materiali tendono a ridurre cercando di diminuire la superficie libera (esempio nei liquidi le gocce hanno forma sferica)

Bordi di grano: I bordi di grano sono quelle aree che separano due piccoli grani che hanno orientazione cristallografica diversa nei materiali policristallini, e si formano dalla crescita simultanea di cristalli che si incontrano. E' una regione ad alta energia, e questo favorisce la crescita di precipitati, inoltre il fatto che siano regioni meno dense di

Bordi grano



atomi permette anche una diffusione più rapida. Tendono ad aumentare la resistenza del materiale evitando dislocazioni

Quando il disallineamento tra i piani è limitato si parla di bordo di grano a piccolo angolo, altrimenti si parla di bordo di grano ad alto angolo

Piani geminati: Un piano geminato è un tipo particolare di bordo di grano, attraverso il quale vi è una particolare simmetria speculare del reticolo cristallino, ossia gli atomi che si trovano da una parte del bordo sono situati in posizione speculare rispetto a quelli dall'altro lato.

Per "geminato" si intende invece la regione di materiale compresa tra questi bordi.

Si formano solitamente per:

- Sforzi meccanici di taglio
- Trattamenti termici di ricottura

3.3 TECNICHE Sperimentali PER L'IDENTIFICAZIONE DI MICROSTRUTTURE E DIFETTI

In questo paragrafo individuiamo i principali strumenti che gli studiosi di materiali usano per comprendere il comportamento di materiali

METALLOGRAFIA OTTICA: ASTM E DIAMETRO DEI GRANI

Le tecniche di metallografia ottica sono utilizzate per studiare l'aspetto dei materiali a livello micrometrico, e forniscono indicazioni qualitative e quantitative.

Per utilizzare il microscopio ottico e attuare queste tecniche, è necessaria una preparazione del campione di metallo finalizzata a rimuovere tutte le imperfezioni superficiali:

- Fase di rettifica per eliminare solchi e graffi
- Fase di pulizia per eliminare le imperfezioni della rettifica

Il campione dopo la preparazione deve essere liscia, lucidata a specchio e senza graffi, capace di riflettere la luce.

Successivamente il materiale viene sottoposto ad un attacco chimico da parte di sostanze acide o basiche (più o meno forti, a seconda del materiale da studiare); questa fase provoca un attacco selettivo sugli atomi a maggior energia, quindi in particolare gli atomi dei bordi di grano, e si crea quindi una corrosione della superficie super liscia.

Questi solchi lasciati dalla corrosione riflettono in misura minore la luce emessa dalla sorgente, creando delle zone di ombra che possono essere osservate al microscopio ottico, rivelando la posizione e la presenza di bordi di grano

RICORDA: La presenza e la dimensione dei bordi di grano influenza le proprietà meccaniche del materiale: se abbiamo grani piccoli, e quindi molti bordi di grano, gli scorrimenti delle dislocazioni sono ostacolati, e quindi il materiale risulta più resistente!

→ E' importante quantificare la dimensione dei grani per avere informazioni sulla resistenza

Misura della dimensione di grano ASTM: è una misura che non offre nessuna diretta informazione sulle reali dimensioni del grano, ma solo una stima della "fittezza" della granatura

$$N = 2^{n-1}$$

N è il numero di grani per pollice quadrato

n è la "dimensione del grano" che stabilisce un parametro, infatti:

- $n < 3 \rightarrow$ Grana grossa
- $4 < n < 6 \rightarrow$ Grana media
- $7 < n < 9 \rightarrow$ Grana fine
- $n > 10 \rightarrow$ Grana ultrafine

Misura del diametro del grano: una volta che la micrografia è stata preparata ad un determinato ingrandimento, viene tracciata una linea casuale di lunghezza nota sulla micrografia. Viene poi determinato il numero di grani intersecati da questa linea e viene calcolato il rapporto tra il numero di grani e la lunghezza della linea, " n_L "

$$d = \frac{C}{M \cdot n_L}$$

C è una costante (solitamente 1.5) e M è l'ingrandimento della micrografia

MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

La superficie del campione da esaminare viene sottoposta a scansione con un fascio elettronico nel vuoto, e il fascio di elettroni secondari riflesso (o retrodiffuso) viene raccolto e proiettato con la stessa velocità della scansione su un tubo a raggi catodici (gli elettroni secondari sono elettroni che sono espulsi dagli atomi del metallo bersaglio dopo essere colpiti dagli elettroni del fascio elettronico primario) : l'immagine sul tubo, che può essere fotografata, riporta le caratteristiche superficiali del campione.

E' molto importante che il materiale sia un buon conduttore

MICROSCOPIO ELETTRONICO A TRASMISSIONE (TEM)

Per utilizzare questo strumento è necessaria una preparazione molto precisa del campione: esso deve avere uno spessore molto sottile (alcune centinaia di nanometri), e inoltre deve avere superfici piane e parallele. Nel TEM viene prodotto un fascio elettronico da un filamento di tungsteno riscaldato all'estremità di una colonna a vuoto ed è accelerato verso il basso della colonna con un alto voltaggio (100-300kV). A differenza del microscopio SEM, in cui gli elettroni vengono riflessi, nel microscopio TEM essi attraversano il campione (ecco perchè è necessario uno spessore sottile), vengono focalizzati su una lente e proiettati su uno schermo. Alcuni elettroni vengono diffusi e cambiano direzione, altri vengono assorbiti: i contrasti dell'immagine sono prodotti dalle differenze nella diffusione o nella diffrazione del fascio prodotte dai vari elementi della microstruttura o dai difetti

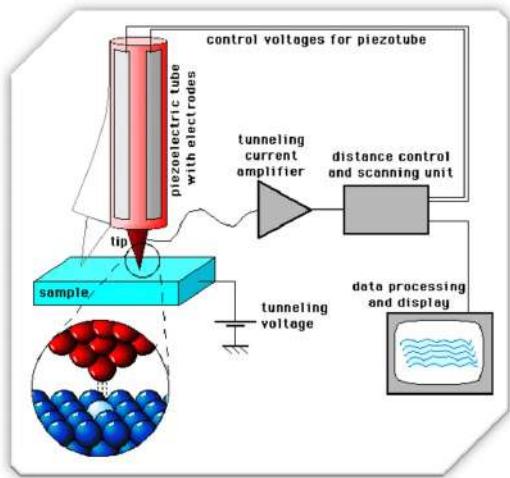
Esiste anche la versione HRTEM, ossia il microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione, che funziona nello stesso modo anche se il campione deve essere più sottile (10-15 nm) per permettere di visualizzare la struttura cristallina a livello atomico

MICROSCOPI A SCANSIONE DI SONDA

I microscopi a scansione di sonda differiscono da quelli ottici ed elettronici in quanto non viene utilizzato un fascio di elettroni per rilevare i dettagli microscopici: si utilizza invece una piccola sonda che portata a piccola distanza dalla superficie del campione, ne risente l'interazione e invia dei segnali ad un computer che produce una mappa topografica.

La loro principale caratteristica è quella di poter ingrandire immagini della scala subnanometrica

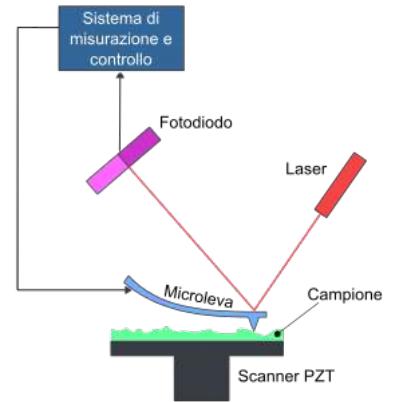
Esistono due tipologie di microscopi a scansione di sonda: il microscopio a scansione a effetto tunnel (STM) e il microscopio a forza atomica (AFM)



Microscopio a effetto tunnel (STM): la punta della sonda viene portata a distanza di 0,1 nm dalla superficie del campione. A tale distanza le nubi elettroniche degli atomi della punta della sonda reagiscono con le nubi degli atomi del campione. Viene applicato un piccolo voltaggio che crea come un tunnel di elettroni nel vuoto tra la punta e il campione, generando una corrente molto sensibile al gap creatosi. Quando la punta viene fatta scorrere sulla superficie, potrà avere delle piccolissime deflessioni che causeranno delle significative variazioni di corrente, inviate ad un computer che creerà la mappa topografica.

Si può operare a corrente costante e registrare le deflessioni della punta, oppure operare ad altezza costante e registrare le variazioni di corrente. In ogni caso è necessario che il materiale del campione sia un conduttore

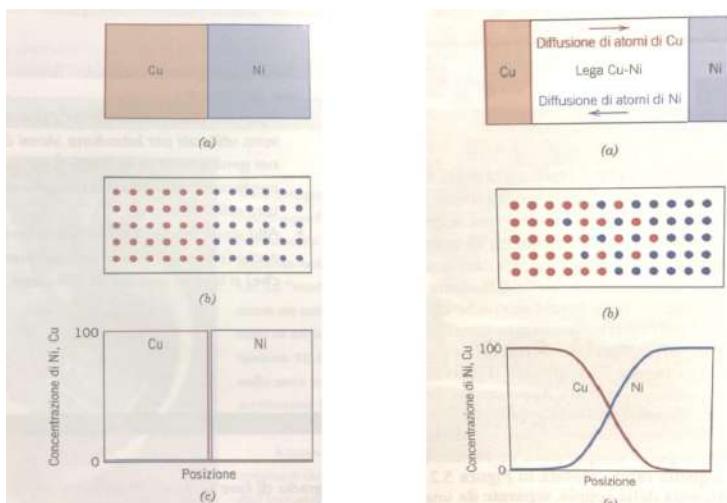
Microscopio a forza atomica (AFM): La punta della sonda è collegata ad una leva chiamata cantilever. Quando la punta passa sulla superficie del campione, le forze di wan der waals vanno deflettere la leva, e queste deflessioni sono registrate ad un puntatore laser e un fotodetettore. Anche qui si può operare in condizioni di braccio fisso registrando lo spostamento della punta, oppure ad altezza fissa registrando le deflessioni. Il vantaggio principale del AFM è che non utilizza una corrente a effetto tunnel attraverso la punta, e quindi può essere applicato a tutti i materiali, anche non conduttori



4. PROCESSI ATTIVATI TERMICAMENTE E DIFFUSIONE NEI SOLIDI

DIFFUSIONE → Fenomeno di trasporto di materiale per movimento di atomi; è il processo attraverso il quale la materia è trasportata attraverso un'altra materia

Anche nei solidi possiamo avere processi di diffusione, anche se in questo caso essi hanno kinetica molto diversa rispetto ad esempio al movimento di particelle di fumo all'interno dell'aria, in quanto nel primo caso la kinetica è molto ridotta a causa dei legami



Esempio Cu-Ni: il fenomeno della diffusione è verificato tramite il confronto di una coppia rame-nichel prima e dopo un trattamento termico ad alta temperatura; Dopo il trattamento infatti risulta che gli atomi di nichel siano migrati o diffusi nel nichel, e viceversa, mentre prima erano ben separati

→ **INTERDIFFUSIONE:** Processo per cui gli atomi di un metallo diffondono in un altro

→ **AUTODIFFUSIONE:** Gli atomi che cambiano posizione sono tutti dello stesso tipo, poiché avviene nei metalli puri

Molti processi utilizzati nella produzione e nell'impiego di materiali di interesse sono levati alla velocità con cui si muovono gli atomi allo stato solido, e in molti di questi processi avvengono trasformazioni che coinvolgono il riarrangiamento spontaneo degli atomi per formare aggregazioni atomiche più stabili

Sappiamo che affinché una reazione abbia successo, i reagenti devono superare l'energia di attivazione, e ciò accade proporzionalmente all'aumento di temperatura: infatti man mano che la temperatura del sistema aumenta, sempre più atomi raggiungeranno il livello di energia di attivazione.

Ne consegue quindi che la frazione di atomi o di molecole in un sistema che ha energia maggiore di E^* varia in funzione della temperatura, ed è espressa dall'equazione di Boltzmann:

$$\frac{n}{N_{tot}} = c \cdot e^{\frac{-E^*}{k \cdot T}}$$

Vi sono due principali meccanismi di diffusione di atomi in un reticolo cristallino: il meccanismo per vacanze (o sostituzionale) e il meccanismo interstiziale

MECCANISMO PER VACANZE

Il meccanismo per vacanze implica l'interscambio di un atomo da una posizione normale del reticolo ad una posizione vacante adiacente, o vacanza.

Naturalmente questo processo ha bisogno della presenza di vacanze per funzionare, e pertanto l'estensione con cui si può verificare è funzione del numero di vacanze che sono presenti; si possono trovare concentrazioni significative di vacanze nei metalli a elevate temperature

Oltre alla presenza di vacanze, è necessario che le vibrazioni termiche degli atomi consentano di superare l'energia di attivazione necessaria per:

- 1) creare una vacanza
- 2) spostare una vacanza

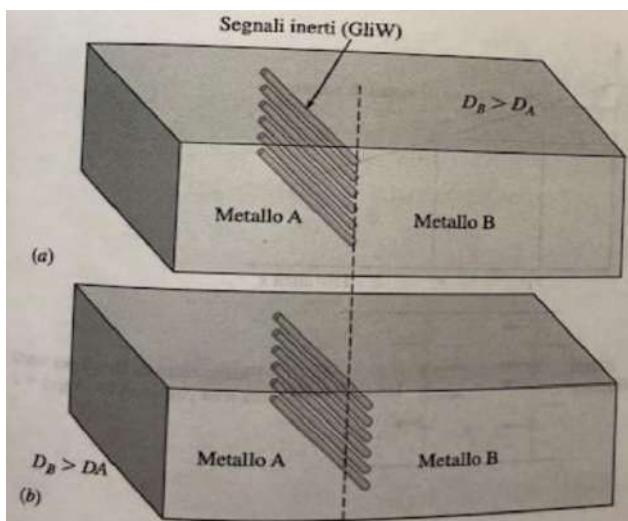
Infatti l'energia di attivazione necessaria per l'autodiffusione è uguale alla somma dell'energia di attivazione necessaria per formare una vacanza e l'energia di attivazione necessaria per muoverla

Effetto Kirkendall → I primi modelli di diffusione spiegavano il movimento degli atomi nel reticolo di soluzioni solide sostituzionali mediante meccanismi di scambio diretto, per cui gli

atomi all'interfaccia scambierebbero le proprie posizioni con atomi dei siti reticolari adiacenti^[3]. Pertanto i flussi atomici di due differenti elementi attraverso l'interfaccia dovrebbero essere uguali, dato che, per ogni atomo del primo elemento che attraversi il piano, un altro atomo del secondo materiale dovrebbe muoversi nella direzione opposta.

Ma Kirkendall smentì questa ipotesi grazie al meccanismo delle vacanze: un atomo può andare ad occupare una vacanza provocando di fatto uno scambio di posizioni reticolari fra l'atomo e la vacanza stessa. Se la diffusione avviene su larga scala, si manifesta da una parte un flusso netto di atomi e dall'altra un conseguente flusso di vacanze nella direzione opposta.

L'effetto Kirkendall avviene quando due diversi materiali sono posti uno in contatto con l'altro, in modo tale da consentire la diffusione fra gli elementi che li compongono. Ma, in generale, i coefficienti di diffusione di due diversi materiali non sono uguali e ciò è possibile solo se la diffusione avviene con il meccanismo di vacanze; con uno scambio diretto infatti i diversi elementi attraverserebbero l'interfaccia insieme, cosicché la velocità di diffusione sarebbe identica, contrastando l'evidenza sperimentale. Si osserva invece un flusso netto di atomi dal



materiale a coefficiente di diffusione maggiore verso quello con coefficiente di diffusione minore; questo perché gli atomi del materiale a diffusione maggiore lasciano più velocemente i loro siti scambiandosi con le vacanze e si dirigono verso l'altro materiale

MECCANISMO DI DIFFUSIONE INTERSTIZIALE

La diffusione di atomi nei reticolati cristallini avviene quando gli atomi si muovono da un sito interstiziale ad un altro sito interstiziale vicino senza spostare permanentemente nessuno degli atomi del reticolo cristallino della matrice.

Affinché il meccanismo sia efficiente è necessario che la dimensione degli atomi che diffondono sia relativamente piccola rispetto a quella degli atomi della matrice

4.2 LE LEGGI DI FICK PER IL FLUSSO DIFFUSIVO

PRIMA LEGGE DI FICK

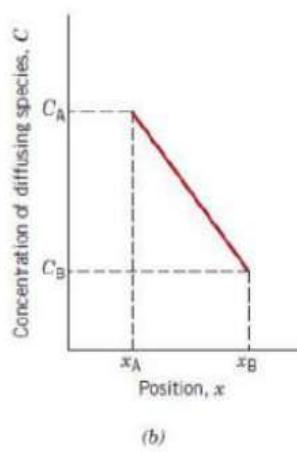
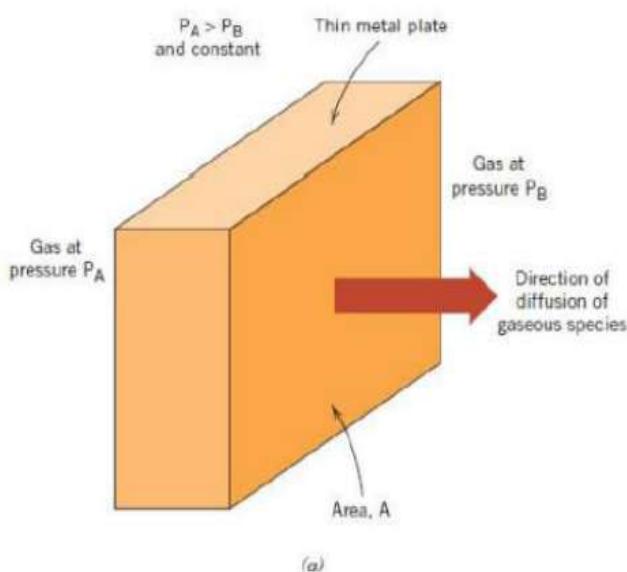
La prima legge di Fick descrive il flusso netto di atomi in condizioni stazionarie. **Cosa significa?**

Si dice che un processo di diffusione avviene in condizioni stazionarie se:

- Il flusso diffusivo non cambia nel tempo, cioè la massa di materiale che diffondendo entra nella lamina è uguale alla massa uscente dal lato opposto
- Non vi sono reazioni chimiche, ma solo un puro flusso netto di atomi
- La diffusione avviene secondo gradiente, quindi dalla regione a maggior pressione verso quella a minor pressione

Un esempio di diffusione in condizioni stazionarie si ha quando un gas non reattivo diffonde attraverso un lamierino (esempio l'idrogeno attraverso un lamierino di palladio)

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx}$$



In cui D è il coefficiente di diffusione e $\frac{dc}{dx}$ è il gradiente di concentrazione

Se si riporta in un diagramma la concentrazione C in funzione della posizione x all'interno del solido, la curva ottenuta è detta "profilo di concentrazione", e in caso di condizioni stazionarie si tratta di una retta che ha come coefficiente angolare il gradiente di concentrazione

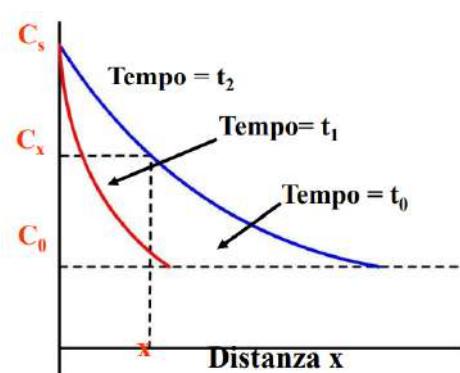
SECONDA LEGGE DI FICK

La seconda legge di Fick descrive la diffusione in condizioni non stazionarie, ossia in cui la concentrazione di atomi di soluto in ogni punto del materiale varia con il tempo

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \cdot \left(D \cdot \frac{dC_x}{dx} \right)$$

Questa legge afferma che la velocità di variazione della composizione è uguale alla diffusività per la velocità di variazione del gradiente di concentrazione.

Le soluzioni di questa equazione vanno oltre lo scopo di questo libro, ma vi è una condizione in particolare in un cui si considera un gas che diffonde in un solido, che è di grande importanza e viene usata per risolvere molti problemi pratici di diffusione industriale



Le ipotesi sono le seguenti:

- Ho un gas A che diffonde in un solido semi-infinito B
- Il valore di x alla superficie è 0 e aumenta andando in profondità
- Il solido contiene una concentrazione C_0 uniforme dell'elemento A prima che inizi la diffusione
- Il tempo è 0 all'inizio della diffusione

$$\frac{Cx - Co}{Cs - Co} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)$$

in cui il termine $erf(...)$ è la funzione di errore gaussiana, i cui valori sono tabulati

Z	ERF(Z)	Z	ERF(Z)	Z	ERF(Z)
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	1.9	0.9928
0.30	0.3286	0.90	0.7970	2.0	0.9953
0.35	0.3794	0.95	0.8209	2.2	0.9981
0.40	0.4284	1.0	0.8427	2.4	0.9993
0.45	0.4755	1.1	0.8802	2.6	0.9998
0.50	0.5205	1.2	0.9103	2.8	0.9999

4.3 FATTORI CHE INFLUENZANO LA DIFFUSIONE

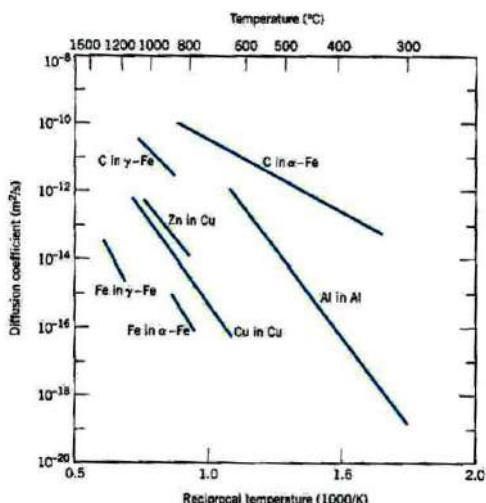
Sono numerosi i fattori che influenzano la diffusività dei vari materiali, e che in qualche modo hanno rilevanza anche nel calcolo del coefficiente di diffusione D, importante nelle due leggi di Fick

Il coefficiente di diffusione dipende infatti sia dalle specie che diffondono sia dal materiale che le ospita, in quanto come abbiamo visto vi sono vari metodi di diffusione, e vi è ad esempio una bella differenza tra la diffusione per vacanze o quella interstiziale

L'espressione per il coefficiente di diffusione è la seguente:

$$D = D_o \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

$$\log(D) = \log(D_o) + \left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$



Dalla seconda equazione, che non è altro che la prima espressa in forma logaritmica, possiamo trarre con più facilità un grafico, in quanto D_o , Q_d e R sono delle costanti

Il grafico è quello di una retta $y = mx + q$ in cui:

- $\log(D) = y$
- $1/T = x$
- $\log(D_o) = q$
- $-Q_d/R = m$

TEMPERATURA: La temperatura, come appena visto, è l'unica variabile che influenza l'espressione matematica della diffusività: quando essa aumenta aumenta anche la diffusività

MECCANISMO DI DIFFUSIONE: Gli atomi di piccole dimensioni possono diffondere interstizialmente nel reticolo di atomi di solventi più grandi, come fa il carbonio nei reticolati CCC e CFC del ferro. Invece il rame diffonde per vacanze nell'alluminio, in quanto il raggio è circa lo stesso

STRUTTURA CRISTALLINA DEL SOLVENTE: La diffusività è favorita laddove è minore il fattore di impaccamento (la diffusione avviene meglio in un CCC piuttosto che in un CFC)

DIFETTI CRISTALLINI: La presenza di difetti aiuta la diffusione, poiché si tratta comunque di regioni non compatte. Per esempio, la diffusione avviene più rapidamente lungo i bordi di grano, oppure laddove sono presenti molte vacanze

CONCENTRAZIONE DELLE SPECIE: Alte concentrazioni di atomi di soluto influenzano la diffusività

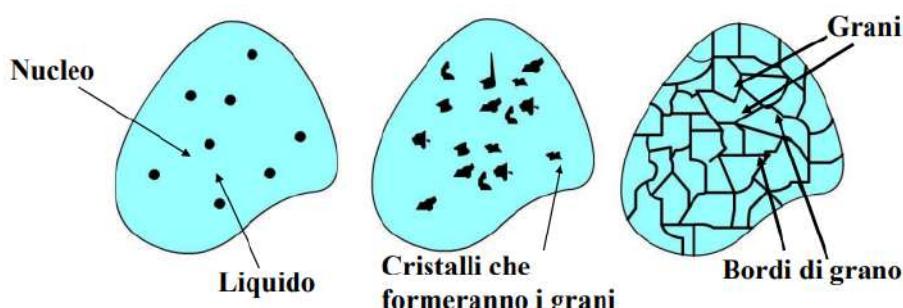
5. SOLIDIFICAZIONE

Il processo di solidificazione dei metalli e delle leghe porta alla formazione di strutture cristalline nella maggior parte dei casi, ed è un aspetto molto importante a livello industriale.

In generale la solidificazione di un metallo può essere suddivisa in 2 fasi principali:

- Nucleazione: fase in cui si formano dei piccoli aggregati di atomi detti nuclei
- Crescita dei nuclei: i nuclei crescono fino a diventare cristalli e formare una struttura a grani

Quando siamo nella fase liquida infatti, gli atomi sono liberi di muoversi liberamente: poi si aggregano in piccoli nuclei di pochi atomi e crescono se le condizioni sono favorevoli



Ci sono 2 principali meccanismi di solidificazione:

- **OMOGENEO:** E' il metallo stesso che fornisce atomi per formare i nuclei, non ho agenti esterni, pertanto i nuclei si formano nel liquido del metallo stesso
- **ETERogeneo:** Per abbassare l'energia necessaria, i nuclei si formano a contatto con degli "agenti nucleanti" esterni, che solitamente sono i contenitori del metallo liquido oppure delle impurezze solide

5.1 NUCLEAZIONE OMOGENEA

La nucleazione omogenea avviene in un metallo fuso quando il metallo stesso fa sì che gli atomi formino nuclei: infatti, quando un metallo liquido viene raffreddato al di sotto della temperatura di solidificazione, alcuni atomi soggetti a lenti movimenti si legano tra loro e generano dei nuclei.

Non è detto però che la formazione di un nucleo porti poi alla crescita di quest'ultimo fino alla formazione di un cristallo.

→ Esiste infatti una *dimensione critica* che il nucleo deve raggiungere per poter poi crescere

- Se un nucleo non raggiunge la dimensione critica è detto **embrione**, e non essendo un agglomerato stabile tende a sciogliersi senza formare un cristallo
- Se un nucleo raggiunge la dimensione critica allora continuerà a crescere e potrà poi svilupparsi fino a diventare un cristallo

Nel processo di solidificazione omogenea si ha una variazione di energia dovuta al passaggio dallo stato liquido a quello solido e poi alla creazione dei nuclei: le energie associate a questi processi sono le seguenti

➤ ΔG_v : variazione di **energia libera di volume**.

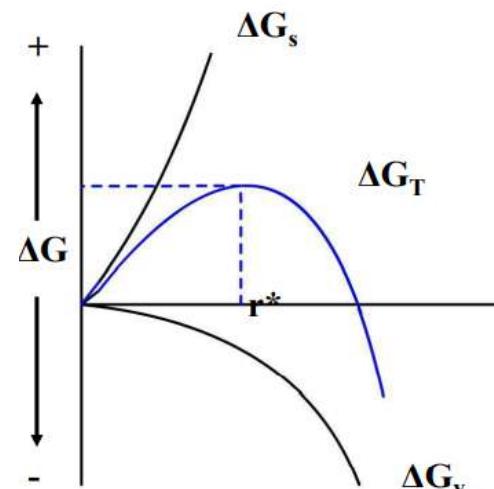
- L'energia libera di volume è l'energia che guida la trasformazione liquido-solido. E' un'energia negativa, in quanto viene rilasciata nell'ambiente; infatti si passa dallo stato liquido che è uno stato a maggior energia, a quello solido a minor energia.

$$\blacksquare \quad E = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v \quad (\text{variazione di energia libera per un nucleo di raggio } r)$$

➤ ΔG_s : variazione di **energia libera di superficie**

- L'energia libera di superficie è l'energia necessaria per formare la superficie delle nuove particelle solide: se devo calcolare l'energia necessaria per creare una superficie di particelle sferiche essa sarà uguale a γ , ossia l'energia specifica di superficie, moltiplicata per la superficie della sfera.
E' un'energia positiva in quanto viene assorbita durante la trasformazione.

$$\blacksquare \quad \Delta G_s = \gamma \cdot 4\pi r^2$$



L'energia totale è la somma dell'energia libera di superficie e l'energia libera di volume: il suo grafico si trova a metà tra quello delle altre 2 energie, e **possiede un punto di massimo in corrispondenza del valore di raggio critico**

Ciò che il grafico dell'energia totale può spiegare è proprio il comportamento nei nuclei nella prima fase della solidificazione: se il nucleo iniziale ha raggio inferiore della dimensione critica, tenderà a diminuirlo sempre di più al fine di abbassare l'energia, e pertanto otterrà un embrione che si scioglie; se invece il nucleo ha raggio maggiore del raggio critico, per diminuire l'energia è necessario che cresca ancora di più

Derivando l'equazione dell'energia totale: $\Delta G_{tot} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + \gamma 4\pi r^2$

e ponendola uguale a zero, si ottiene il valore del raggio critico: $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$

Quanto influisce la temperatura sul processo di solidificazione omogenea?

ΔG_v varia in funzione del sottoraffreddamento ΔT , ossia la differenza tra la temperatura di solidificazione teorica e quella a cui viene effettivamente raffreddato il metallo.

Maggiore è il sottoraffreddamento, maggiore è la variazione di energia libera di volume; pertanto, se si aumenta il grado di sottoraffreddamento la dimensione critica diminuisce, e la formazione dei nuclei risulta più agevolata, evitando la formazione di embrioni

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta T \cdot \Delta H_f}$$

The handwritten derivation shows the following steps:

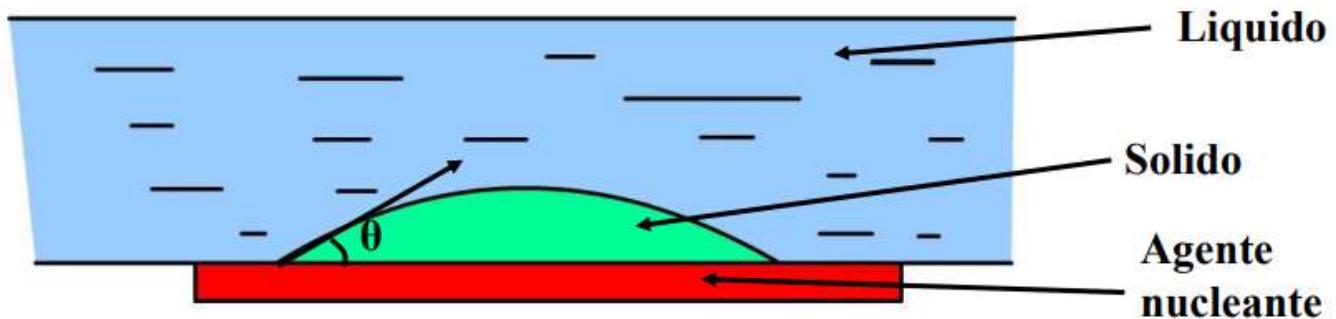
$$\begin{aligned} \Delta G_v &= \Delta H_{sol} - T \Delta S_{sol} = \Delta H_{sol} - T \frac{\Delta H_{sol}}{T_m} = \\ &= \frac{\Delta H_{sol} \cdot T_m}{T_m} - T \frac{\Delta H_{sol}}{T_m} = \frac{\Delta H_{sol} (T_m - T)}{T_m} \\ \Delta G_v &= -\Delta H_f \frac{(T_m - T)}{T_m} \end{aligned}$$

5.2 NUCLEAZIONE ETEROGENEA

La nucleazione eterogenea è la nucleazione che avviene in un liquido sulle pareti del suo contenitore, su impurezze insolubili o altri materiali strutturali che abbassano l'energia libera critica richiesta per formare un nucleo stabile

- **Cosa avviene?** L'**agente nucleante solido** (il contenitore o le impurezze) devono essere a contatto con il liquido da raffreddare; in questo modo avviene la nucleazione perché l'energia di superficie necessaria per formare un nucleo stabile è più bassa su questo materiale rispetto a quella che sarebbe necessaria se il nucleo si formasse nel liquido puro stesso (nucleazione omogenea)

- Energia di superficie più bassa → Dimensione critica più piccola
 - La nucleazione avviene in modo più semplice (minor sottoraffreddamento)



5.3 CRESCITA DEI CRISTALLI E FORMAZIONE DEI GRANI

Quando i nuclei hanno raggiunto la dimensione critica, al fine di abbassare il livello di energia libera iniziano a crescere per diventare cristalli

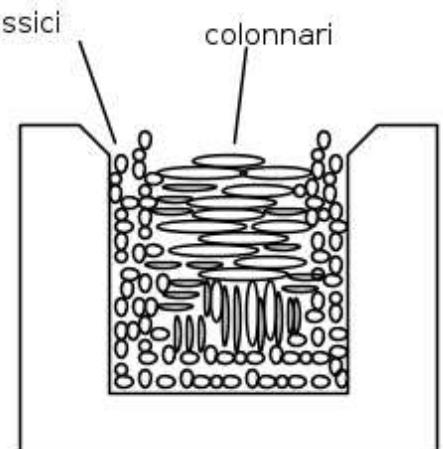
- La crescita è abbastanza omogenea e regolare nei vari cristalli, ma essi sono orientati tra di loro lungo direzioni differenti, e questo porta alla formazione di un **materiale policristallino**
 - ◆ Si formano più **grani**, separati tra di loro dai **bordi di grano**

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

- Tanti siti di nucleazione → tanti grani → Struttura a grani fini
- Pochi siti di nucleazione → pochi grani → Struttura a grani grossi

Esistono infine due tipi principali di grani, che dipendono proprio dal processo di solidificazione:

- **GRANI EQUIASSICI**: I grani equiassici si formano principalmente in corrispondenza delle pareti della lingottiera, in quanto qui vi è un maggior grado di sottoraffreddamento, e quindi più siti di nucleazione: sono grani piccoli e crescono in tutte le direzioni indistintamente
- **GRANI COLONNARI**: I grani colonnari sono lunghi, sottili e regolari, e si formano tramite un processo di raffreddamento lento, con pochi siti di nucleazione e soggetto ad un forte gradiente di temperatura. Poiché il gradiente di temperatura viaggia perpendicolarmente alle



pareti della lingottiera, è in questa direzione che sono orientati i grani colonnari

5.4 PROCESSI DI SOLIDIFICAZIONE INDUSTRIALI

Soltanamente nella produzione industriale i metalli vengono fatti solidificare come grossi getti di forma semplice (tipo lingotti), in modo da poterli poi lavorare e trasformare in oggetti più specifici in seguito

Ad esempio l'alluminio viene prodotto sotto forma di lingotto per poi essere eventualmente malleato o laminato per trasformarlo nei opportuni semilavorati

Creazione del lingotto di alluminio

L'alluminio viene solidificato tramite un processo di colata all'interno di una lingottiera: il metalo fuso viene fatto scorrere dentro la lingottiera, e viene pressato da un fondello mobile.

La lingottiera è raffreddata da acqua che scorre esternamente e internamente, a contatto con il metallo solidificato.

Spesso vengono utilizzati degli affinatori di grano se si vuole ottenere un lingotto con una granatura fine: infatti se non vengono utilizzati gli affinatori, l'alluminio presenta una struttura a grandi grani colonnari, mentre con essi presenta una struttura a grani fini equiassici

- **affinatori di grano:** sono delle piccole quantità di altri materiali che vengono aggiunte subito prima della colata in modo da avere, durante la solidificazione, dei nuclei eterogenei dispersi finemente

Solidificazione dei monocristalli

Nonostante la maggior parte dei materiali di impiego industriale siano policristallini, esistono anche materiali formati da un solo cristallo, e sono quindi monocristalli.

Per ottenere strutture monocristalline la solidificazione deve avvenire attorno ad un singolo nucleo, e per favorire ciò si ha bisogno di:

- temperatura di interfaccia tra solido e liquido solo leggermente più bassa del punto di fusione del solido
- velocità di crescita del cristallo lenta (e costante)
- Il calore latente di solidificazione passa tra i cristalli che stanno solidificando per far crescere il monocristallo

Monocristalli di silicio

I monocristalli di silicio vengono utilizzati industrialmente per produrre wafer per chip di circuiti elettronici (sono necessari dei monocristalli perché i bordi di grano impedirebbero il flusso di elettroni)

- **Processo Czochralski:** è una tecnica utilizzata per produrre monocristalli di silicio
Il silicio policristallino puro viene fuso in un crogiolo non reattivo e portato ad una temperatura appena inferiore al punto di fusione. Un cristallo seme viene poi immerso nel

flusso, tenendolo in rotazione, e viene poi sollevato lentamente in modo tale che il silicio liquido vi aderisca a formare un monocristallo di dimensioni maggiori

6. PROPRIETA' MECCANICHE DEI METALLI

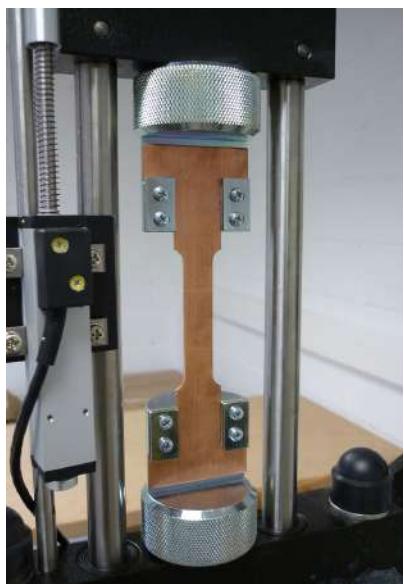
Il comportamento meccanico di una struttura può essere accertato mediante una prova sforzo-deformazione, ossia un test che mira a raccogliere informazioni sulla modalità di rottura di un metallo a seguito di uno stress impresso

Vi sono 3 modi principali secondo i quali il carico può essere applicato:

- trazione
- compressione
- taglio

PROVA DI TRAZIONE

La prova di trazione è una delle più comuni prove meccaniche sforzo-deformazione



La prova consiste nell'applicare una forza gradualmente crescente (detta carico di trazione) lungo la direzione assiale del materiale, fino a provocarne la rottura.

Normalmente i provini sono di dimensione cilindrica oppure a sezione rettangolare, ed hanno una forma specifica detta "ad osso di cane" (*dogbone*) che serve a confinare le deformazioni della trazione nel tratto centrale del provino e ridurre la rottura alle estremità.

Il provino viene agganciato alla macchina, che lo allunga con velocità costante, e nel corso della prova vengono misurati in modo continuo e simultaneo sia il carico che l'allungamento.

$$\text{sforzo nominale: } \sigma = \frac{F}{A} \quad \text{allungamento nominale: } \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

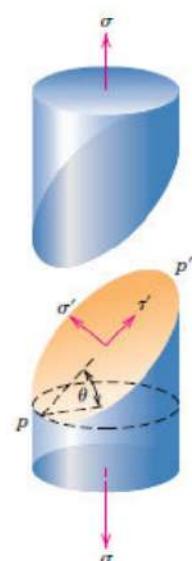
Vi sono però da fare delle considerazioni geometriche sugli stati di tensione che agiscono sul provino: infatti la forza di trazione agisce lungo l'asse del provino, ma se provoca degli sforzi di taglio indotti sui numerosi piani interni orientati in modo non perpendicolare all'asse

Ad esempio sul piano pp' lo sforzo non è un semplice sforzo di trazione, ma possiede una componente di trazione e una componente di taglio

PROVA DI COMPRESSIONE

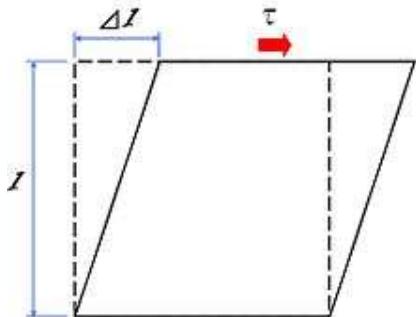
E' del tutto analoga alla prova di trazione, ma la forza che viene applicata al provino è una forza di compressione, e quindi ne provoca una contrazione nella direzione dello sforzo applicato.

Le prove di compressione vengono effettuate soprattutto in presenza di materiali fragili, per i quali la prova di trazione risulta difficile



PROVA DI TAGLIO O DI TORSIONE

Per le prove in cui viene applicato uno sforzo puramente di taglio, lo sforzo di taglio viene calcolato come:



$$\tau = \frac{F}{A}$$

Sulla base dell'angolo di inclinazione che si viene a creare in seguito alla deformazione di taglio, si definisce deformazione di taglio: $\gamma = \operatorname{tg}(\theta)$

6.1 GRAFICO SFORZO-DEFORMAZIONE

Il diagramma sforzo deformazione è una curva costruita sulla base di esperienze condotte in laboratorio che mirano a mettere in relazione lo sforzo nominale applicato al provino e la deformazione nominale che ne consegue: tali rappresentazioni schematiche possono fornire una serie di informazioni utili per comprendere il comportamento elastico, fragile, duttile, tenace ecc dei materiali studiati

Il grafico si divide in 3 regioni principali:

- 1) Zona elastica
- 2) Zona plastica
- 3) Zona di strizione

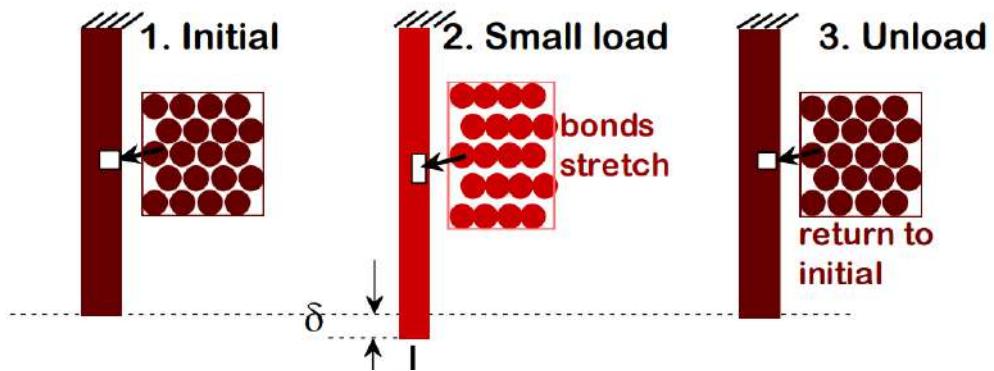
ZONA DI DEFORMAZIONE ELASTICA

Per la maggior parte dei metalli che vengono sottoposti a carichi relativamente bassi, lo sforzo e la deformazione sono proporzionali secondo la "legge di Hooke"

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

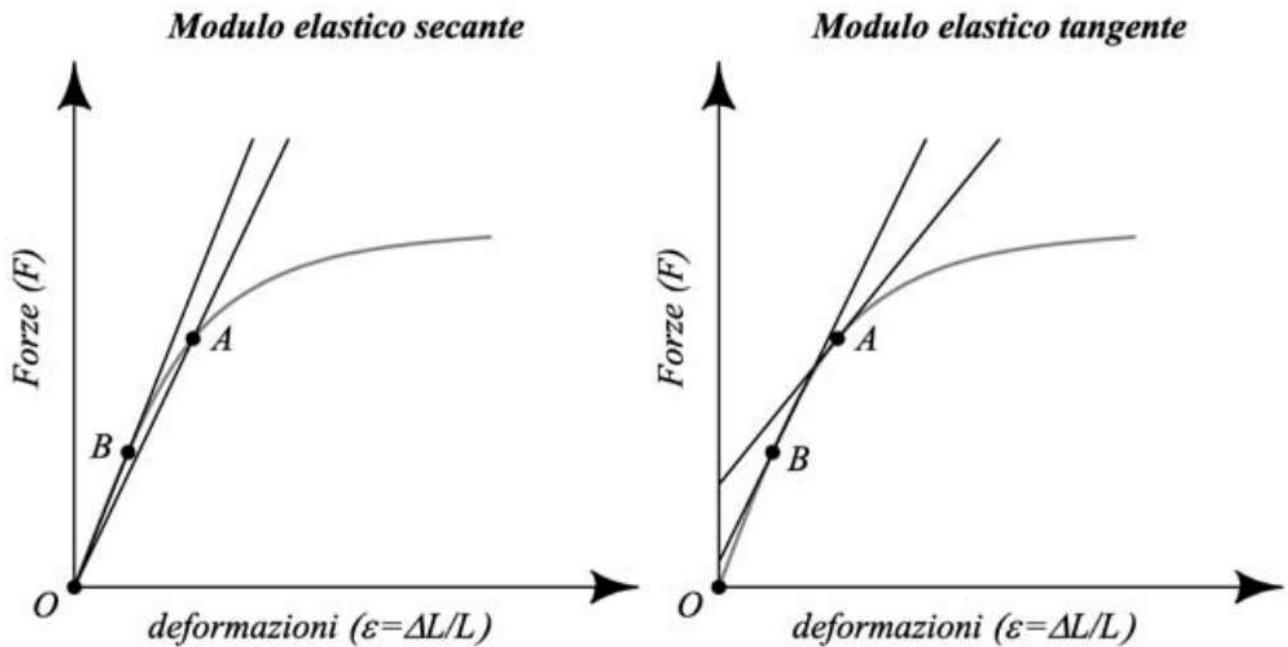
Questo significa che in questa zona del diagramma, la curva sforzo deformazione è in realtà una retta, il cui coefficiente angolare è proprio E, ossia il "modulo di Young".

In questa zona la deformazione nominale è detta deformazione elastica, in quanto una volta rimosso il carico, il materiale ristabilisce tutte le proprietà che aveva prima dell'applicazione



Se un materiale ha modulo di young elevato, significa che esso è più rigido e infatti dall'applicazione di un determinato carico risulta una deformazione elastica minore.

Vi sono alcuni materiali, come la ghisa e il calcestruzzo, per cui il tratto elastico della curva non è lineare, e pertanto il modulo di Young non è determinabile: in questi casi si ricorre all'utilizzo del modulo secante o del modulo tangente



Nel caso di sforzi di taglio, la legge di Hooke è definita come $\tau = G\gamma$, in cui G ha lo stesso ruolo di E e non è altro che il modulo di taglio, ossia la pendenza della regione elastica lineare della curva sforzo-deformazione di taglio

Nella realtà il recupero totale delle proprietà di un materiale a seguito della deformazione elastica non è istantaneo, ma può richiedere un certo intervallo di tempo;

→ **anelasticità:** fenomeno per il quale il comportamento elastico di un materiale è dipendente dal tempo

L'allungamento elastico che si osserva nel provino, comporta anche un restringimento in direzione perpendicolare all'applicazione del carico, poiché il volume deve rimanere costante; pertanto si introduce il Rapporto di Poisson che non è altro che il rapporto tra la deformazione laterale (lungo x) e la deformazione nominale classica (lungo z):

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z}$$

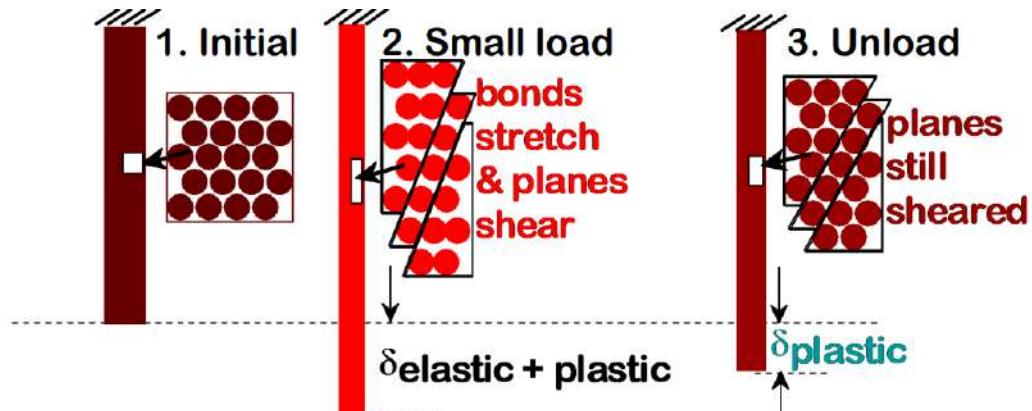
Per i materiali isotropi, il modulo elastico ed il modulo di taglio sono correlati tra loro e con il rapporto di Poisson secondo la legge:

$$E = 2G(1 + \nu)$$

ZONA DI DEFORMAZIONE PLASTICA

Per la maggior parte dei materiali metallici, la deformazione rimane elastica solo fino a deformazioni di circa 0.005: infatti, non appena il materiale viene deformato al di sopra di questa soglia, lo sforzo non segue più un andamento proporzionale alla deformazione e compare una deformazione permanente e non recuperabile, ossia una deformazione plastica.

Da un punto di vista atomico, la deformazione plastica corrisponde alla rottura di legami tra atomi vicini, al movimento di questi fino a formare legami con altri atomi adiacenti



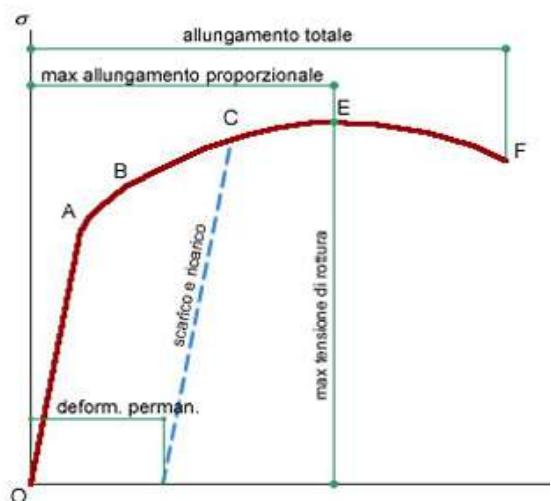
Quando accade il passaggio tra zona elastica e zona plastica?

Tale passaggio si verifica una volta che viene raggiunto il **limite di proporzionalità**, ossia il punto A sul grafico sottostante (sforzo-deformazione) in cui si passa da una retta ad una curva.

Per individuare tale punto sul grafico si traccia una linea parallela al tratto rettilineo e distante 0.002 sulle ascisse, finché non interseca il grafico

- ❖ **SNERVAMENTO:** Fenomeno che si verifica quando si passa dalla deformazione elastica a quella plastica
- ❖ **LIMITE DI SNERVAMENTO σ_S :** Sforzo corrispondente al limite di proporzionalità, ossia lo sforzo massimo applicabile al provino prima che esso si deformi permanentemente in maniera plastica

Alcuni acciai presentano una curva SD particolare, che presenta una transizione tra zona elastica e plastica molto netta, e che avviene in una zona detta “zona di snervamento”. La deformazione plastica avviene in corrispondenza del limite di snervamento superiore, poi fluttua intorno ad un valore di sforzo medio detto limite di snervamento inferiore.



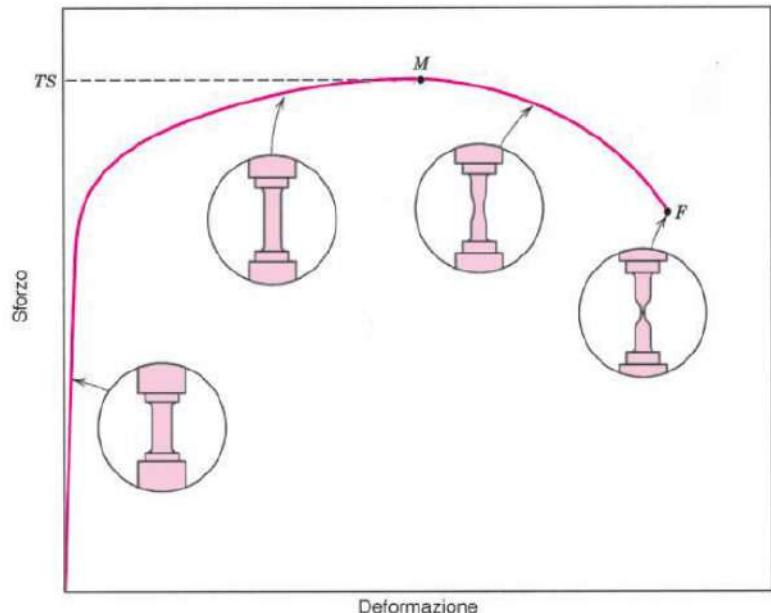
Nella zona plastica la deformazione, seppur permanente avviene inizialmente in modo omogeneo ed uniforme, finché non si verifica il fenomeno della strizione e si entra nell'ultima zona del diagramma

ZONA DI STRIZIONE

La zona di strizione inizia quando il provino è sottoposto ad uno sforzo massimo detto "resistenza a trazione", che rappresenta un massimo nella curva sforzo-deformazione.

Tale valore è il massimo sforzo sopportato dal provino, dopo il quale si inizia a formare su di esso un restringimento di sezione in corrispondenza del tratto utile, dove verranno localizzate tutte le deformazioni successive: questo fenomeno è detto **strizione**.

Alla fine, superato il fenomeno della strizione avviene la rottura, proprio nella sezione del restringimento



SFORZO E DEFORMAZIONI REALI

Analizzando la curva soprastante, si nota che dopo il raggiungimento della resistenza a trazione la curva comincia a decrescere, come se il materiale si indebolisse: in realtà non è vero, poiché la resistenza è continuamente crescente. Quello che varia è la sezione del provino, che si riduce, e con essa anche la sua capacità di sopportare lo sforzo. Si deve infatti considerare che lo sforzo su cui si basa la curva è calcolato in base alla sezione iniziale del provino, e non tiene quindi conto dei restringimenti

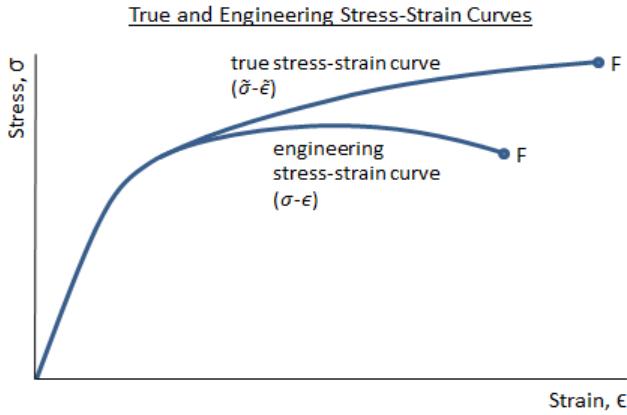
Pertanto si può costruire una curva sforzo-deformazione reale in cui le equazioni sono:

$$\sigma_r = \frac{F}{A_{istantanea}}$$

$$\varepsilon_r = \ln\left(\frac{l_i}{l_0}\right)$$

$$\sigma_r = \sigma(1 + \varepsilon)$$

$$\varepsilon_r = \ln(1 + \varepsilon)$$



Da qui si nota che lo sforzo realmente necessario per sostenere la continua crescita della deformazione è sempre maggiore, anche dopo aver passato il punto di resistenza a trazione

Per alcuni metalli e leghe, la regione della curva reale compresa tra il limite di proporzionalità e il punto di resistenza a trazione può essere descritta in prima approssimazione dalla relazione:

$$\sigma_r = K \cdot \varepsilon_r^n$$

espressione in cui K è una costante che varia da lega a lega ed n è detto “esponente di incrudimento”

6.2 PROPRIETA' MECCANICHE

Dal grafico sforzo deformazione nominale si possono individuare e quantificare alcune proprietà meccaniche fondamentali dei metalli

DUTTILITA'

- ★ La duttilità rappresenta la misura della deformazione plastica che il metallo può subire sino alla rottura

Un metallo che presenta scarsa o inesistente deformazione plastica è detto “fragile”

La duttilità viene espressa tramite due parametri, ossia l'allungamento percentuale e il restringimento percentuale della sezione. Prendendo come esempio il primo, è chiaro che se un materiale al momento della rottura presenta un grande allungamento percentuale, significa che ha subito un'importante deformazione e quindi può essere definito sottile

$$A\% = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100$$

$$S\% = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \cdot 100$$

La duttilità aumenta con l'aumentare della temperatura

Un materiale molto duttile ha tipicamente basso limite di snervamento e bassa resistenza a trazione

RESILIENZA

- ★ La resilienza è la capacità di un materiale, sottoposto a deformazione elastica, di assorbire energia e poi di rilasciarla durante la fase di scarico.

Il modulo di resilienza U rappresenta l'energia di deformazione per unità di volume necessaria per portare un materiale dallo stato iniziale senza carico fino allo snervamento, e corrisponde all'area sotto il grafico della zona elastica

$$U = \int_0^{\varepsilon_s} \sigma d\varepsilon \quad \text{oppure} \quad U = \frac{\sigma_s^2}{2E}$$

La resilienza aumenta al diminuire del modulo di Young

La resilienza aumenta all'aumentare del limite di snervamento

TENACITA'

- ★ *La tenacità è la proprietà che indica la resistenza alla frattura di un materiale in presenza di intagli (intensificatori di sforzo in generale). Si può considerare come la capacità di un materiale di assorbire energia e di deformarsi plasticamente prima di giungere a rottura*

Sollecitazione dinamica in presenza di intagli: si determina la tenacità all'intaglio tramite una prova di impatto che sarà discussa in seguito

Sollecitazione statica: la tenacità è l'area sottesa alla curva SD fino al punto di rottura

DUREZZA

- ★ La durezza è la misura della resistenza offerta da un materiale alla deformazione plastica (ovvero ad un piccolo penetratore o incisore)

Le prove di durezza prevedono l'impiego in un piccolo penetratore il quale viene forzato a penetrare attraverso la superficie del materiale da analizzare, secondo modalità di applicazione del carico e velocità di applicazione controllate

→ Si misura poi la profondità e la dimensione dell'impronta che ne risulta

→ Più larga e profonda è l'impronta, minore è la durezza del materiale

Prova di durezza Brinell

I penetratori sono sfere di acciaio indurito o di carburo di tungsteno dal diametro di 10mm.

I carichi standard vanno dai 500kg ai 3000kg, con incrementi progressivi di 500kg.

Durante il test il carico viene mantenuto costante per un certo periodo di tempo (10-30s).

Con questa metodologia, il numero di durezza Brinell risulta essere funzione dell'entità del carico applicato e del diametro dell'impronta prodotta.

Si usa una sola scala (HB)

Prova di durezza Rockwell

I penetratori sono costituiti da sfere di acciaio indurito con diametri pari a 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 di pollice, oppure da un diamante di forma conica (penetratore a punta di diamante), impiegato per materiali più duri.

Con questa metodologia, si applica un carico iniziale piccolo, e poi successivamente un carico maggiore, e si misura la differenza di profondità.

Esistono numerose scale contrassegnate da una lettera che indica il tipo di penetratore, e da un numero che indica il carico massimo applicato

- Che correlazione esiste tra la durezza e la resistenza a trazione?

Sia il valore di durezza che il valore di resistenza a trazione sono indicatori della resistenza di un materiale alla deformazione plastica, e quindi possono essere considerate tra loro proporzionali in prima approssimazione

$$\sigma_R = 3,45 \cdot HB$$

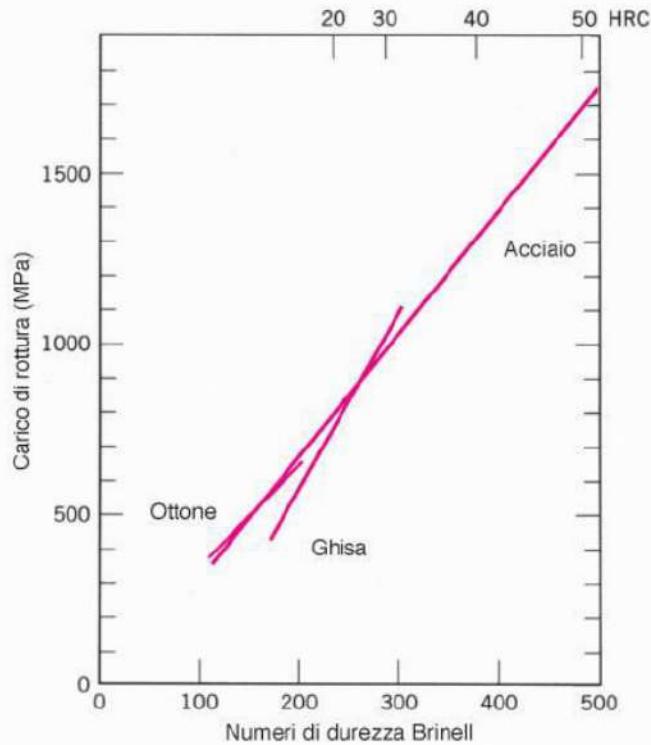


TABELLA RIASSUNTIVA DELLE PROPRIETA' MECCANICHE DEI METALLI

PROPRIETA'	SIMBOLO	MISURA DI...
Modulo elastico	E	Rigidità, resistenza alla deformazione elastica
Limite di snervamento	σ_s	Resistenza alla deformazione plastica
Resistenza a trazione	σ_R	Massimo sforzo sopportabile
Duttilità	A%, S%	Grado di deformazione plastica alla rottura
Resilienza	U	Energia assorbita nella deformazione elastica
Tenacità (statica)	-	Energia assorbita alla rottura
Durezza	HB/HR	Resistenza alla deformazione superficiale localizzata

[inserire cenni su sforzo di progetto e sforzo di sicurezza]

DEFORMAZIONE PLASTICA NEI METALLI: DISLOCAZIONI

Quando parliamo di deformazione plastica, ciò che accade su scala microscopica è un movimento all'interno del reticolo cristallino di un gran numero di atomi in risposta ad una sollecitazione applicata.

Durante questo processo, i legami interatomici vengono rotti e ripristinati in modo diverso

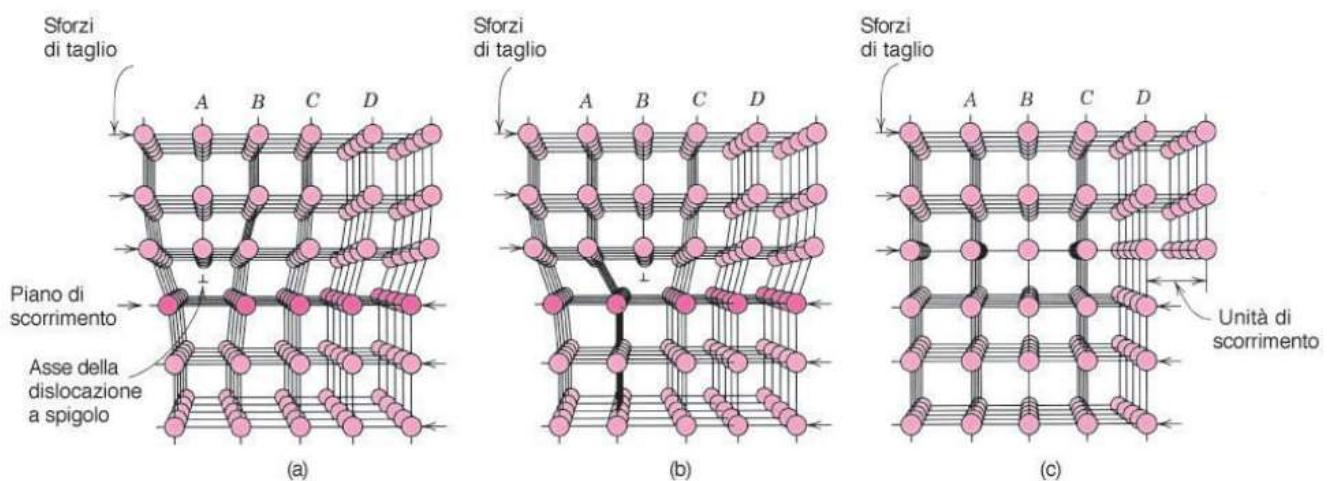
Ad oggi, nei solidi cristallini la deformazione plastica è stata associata al movimento delle dislocazioni (o difetti di linea), e in alcuni casi al fenomeno della geminazione

CONCETTI GENERALI SULLE DISLOCAZIONI

I due tipi fondamentali di dislocazione sono:

- **Dislocazione a vite:** il reticolo è deformato come a seguito dell'applicazione di uno sforzo di taglio
 - La linea di dislocazione si trova al centro di una spirale
 - Il vettore di Burger è parallelo alla linea di dislocazione
- **Dislocazione a spigolo:** il reticolo è distorto a causa dell'inserzione di un semipiano aggiuntivo di atomi
 - La linea di dislocazione si trova all'estremità del piano aggiuntivo di atomi
 - Il vettore di Burger è perpendicolare alla linea di dislocazione

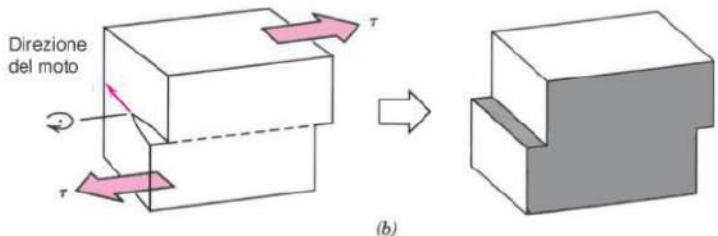
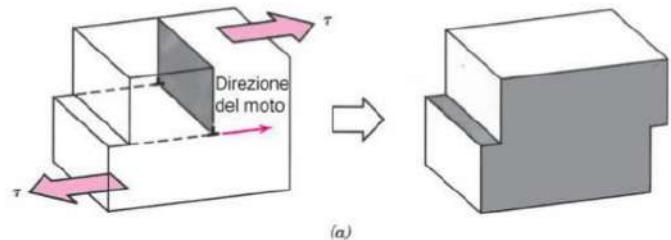
Moto di una dislocazione a spigolo: Una dislocazione a vite si muove se si applica uno sforzo di taglio nella direzione del vettore di Burger. Infatti il semipiano aggiuntivo si sposta lateralmente, provocando la rottura in due metà del piano adiacente. Successivamente si lega con la metà inferiore di quest'ultimo, lasciando la metà superiore libera che va a costituire la nuova dislocazione, traslata di un'unità atomica



Alla fine, se il processo continua, la metà aggiuntiva di piano può emergere dalla superficie destra del cristallo, formando uno spigolo largo quanto una distanza interatomica

Moto di una dislocazione a vite: In questo caso la direzione del moto è perpendicolare alla direzione dello sforzo di taglio applicato, mentre per quella a spigolo è parallela.

In ogni caso, la deformazione plastica effettiva è la stessa per il moto di entrambe le dislocazioni



→ **SCORRIMENTO:** Processo che produce deformazione plastica per moto di dislocazioni

→ **DENSITA' DI DISLOCAZIONI:** Numero di dislocazioni che intersecano un'area unitaria di una sezione qualsiasi

Le proprietà meccaniche dei metalli sono molto influenzate dalla presenza di dislocazioni e dalle loro caratteristiche; infatti, in presenza delle dislocazioni, si vengono a creare delle zone del reticolo cristallino in cui le posizioni degli atomi subiscono deformazioni reticolari.

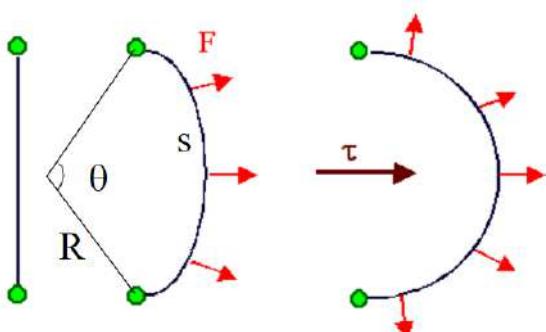
Vi sono infatti zone di trazione e zone di compressione, e queste deformazioni di reticolo possono essere considerate campi di deformazione che si irradiano a partire dall'asse della dislocazione

Ma perché i campi di deformazione sono così importanti?

Sono importanti per capire le proprietà di un materiale in quanto tali campi possono interagire tra di loro: dislocazioni dello stesso segno tenderanno a respingersi, mentre dislocazioni opposte potranno unirsi ed eliminarsi a vicenda

→ Nel corso della deformazione plastica il numero di dislocazioni cresce

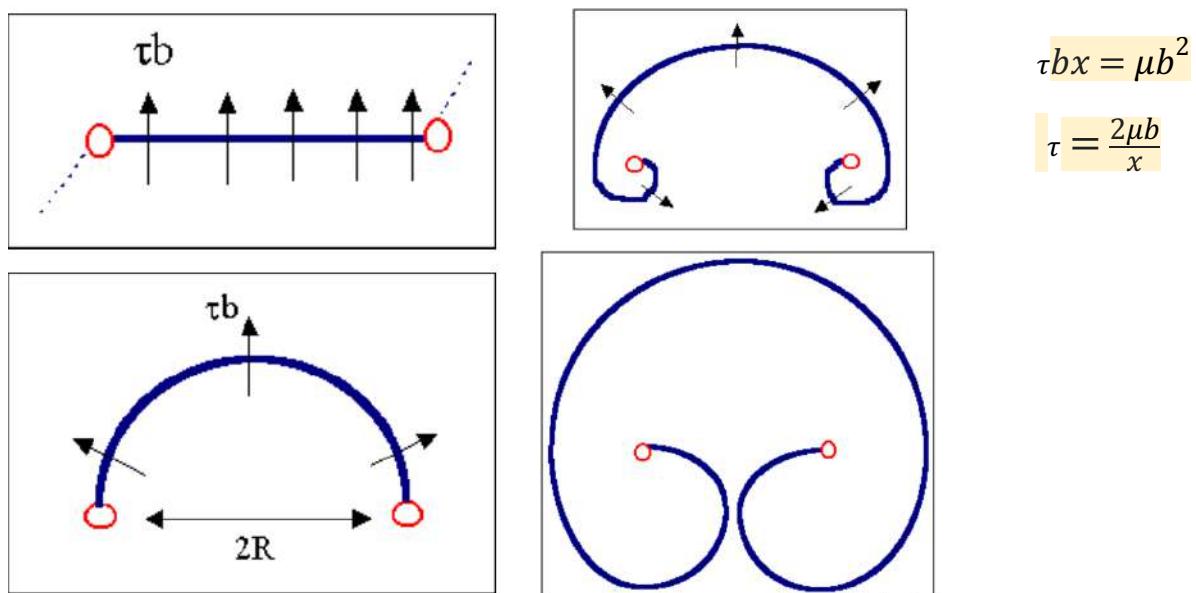
SORGENTI DI FRANK READ



Una sorgente di Frank-Read, è una **sorgente di dislocazioni** nei piani di scorrimento, che compare quando il materiale è sottoposto ad uno sforzo di taglio, che è stata teorizzata per spiegare il fenomeno macroscopico dell'incrudimento durante la lavorazione a freddo del materiale e in generale in regime plastico.

Quando un cristallo viene deformato, si osserva al microscopio che lo scorrimento avviene soltanto su certi piani di scorrimento distanziati (piani di scorrimento, vedi dopo): si consideri una dislocazione a spigolo in uno di questi piani di scorrimento, legata agli estremi. Uno sforzo di taglio τ viene esercitato sul piano, e genera sulla linea di dislocazione una forza netta di taglio di intensità $\tau b x$ dove b è il vettore di Burgers della dislocazione e x è la distanza tra gli estremi legati, che agisce in modo perpendicolare al segmento. Questo sforzo induce la dislocazione ad allungarsi e ad arcuarsi, opponendole in tal modo una forza di curvatura di intensità μb^2 con μ pari al modulo di taglio.

Se uno sforzo di taglio sufficiente viene applicato agli estremi, la forza di curvatura indotta continua a crescere e la dislocazione si avvicina ad una forma semicircolare: allora tutta la tensione di linea agisce come forza di curvatura, in quanto ormai perpendicolare alla orizzontale congiungente gli estremi.



SISTEMI DI SCORRIMENTO

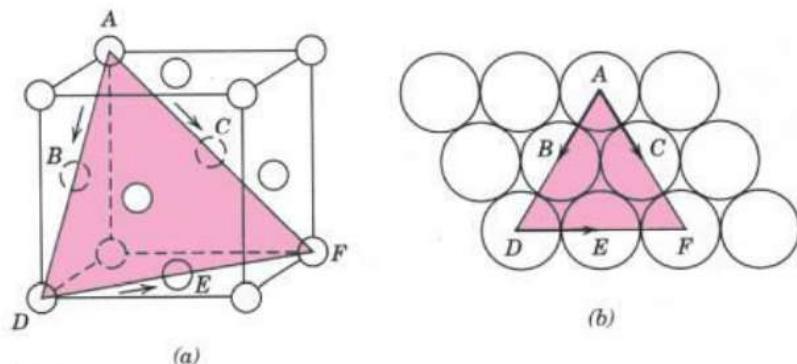
Le dislocazioni non si muovono con la stessa facilità lungo tutti i piani cristallografici, ma ci sono dei piani e delle direzioni su tali piani che vengono favorite; essi sono chiamati piani di scorrimento e direzioni di scorrimento

- **SISTEMA DI SCORRIMENTO:** Combinazione di un piano e di una direzione di scorrimento, lungo il quale si muove la dislocazione
- **PIANO DI SCORRIMENTO:** Piano con la maggiore densità atomica planare
- **DIREZIONE DI SCORRIMENTO:** Direzione con la maggiore densità lineare

Per una particolare struttura cristallina si possono avere più sistemi di scorrimento.
Per un particolare piano di scorrimento si possono avere più direzioni di scorrimento.

Per esempio, per i metalli CFC ci sono 12 sistemi di scorrimento, poiché ci sono 4 piani appartenenti alla famiglia {111} e per ciascun piano tre direzioni <110>

I metalli con strutture cristalline CFC e CCC hanno un numero relativamente elevato di sistemi di scorrimento (almeno 12). Questi metalli sono abbastanza duttili a causa dell'ampia deformazione plastica che di norma è possibile ottenere con i vari sistemi. Al contrario i metalli con struttura ES.C, che possiedono pochi sistemi di scorrimento attivi, sono in genere piuttosto fragili.



SCORRIMENTO NEI MONOCRISTALLI E NEI MATERIALI POLICRISTALLINI

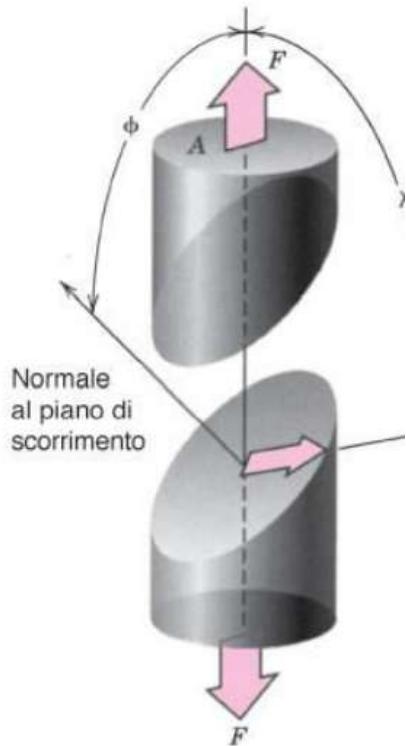
Per l'ulteriore approfondimento del fenomeno dello scorrimento è conveniente riferirsi ad un singolo cristallo

MATERIALI MONOCRISTALLINI

Abbiamo detto che le dislocazioni a vite e spigolo si muovono in seguito all'applicazione di uno sforzo di taglio che agisce lungo un piano di scorrimento e una direzione di scorrimento;

sappiamo inoltre però che dall'applicazione di una sollecitazione di pura trazione si possono ottenere **sforzi di taglio indotti** lungo tutte le direzioni

→ **LEGGE DI SCHMIDT:** E' la legge che lega lo sforzo nominale di trazione allo sforzo di taglio indotto lungo un determinato piano in funzione della sua inclinazione



$$\tau_R = \sigma \cdot \cos\phi \cdot \cos\lambda$$

In cui lambda è l'angolo tra la direzione del carico di trazione e la direzione di scorrimento, mentre phi è l'angolo tra la direzione del carico di trazione e la retta normale al piano di scorrimento

In un monocristallo sono presenti molti sistemi di scorrimento equivalenti, che però possiedono comunque un'orientazione differente rispetto alla direzione della sollecitazione che scegliamo (direzione lungo cui applichiamo la trazione): esiste pertanto un sistema di scorrimento più favorevole, e che pertanto ha lo sforzo di taglio indotto più elevato $\tau_{R,max}$ a parità di sforzo

Come ha inizio la diffusione lungo un determinato sistema di scorrimento?

Una volta applicata una sollecitazione di trazione, lo scorrimento in un cristallo ha inizio lungo quel sistema di scorrimento più favorevole che produce $\tau_{R,max}$ (il piano in cui $\phi = \lambda = 45^\circ$)

Ha avvio però, soltanto nel momento in cui lo sforzo di taglio indotto raggiunge e supera un valore critico denominato **sforzo di taglio indotto critico** τ_{stic} , che infatti rappresenta lo sforzo di taglio minimo richiesto per poter iniziare lo scorrimento, e costituisce una proprietà del materiale

→ Il cristallo si deforma plasticamente quando $\tau_{R,max} = \tau_{stic}$

Il corrispondente valore di sforzo da applicare per poter iniziare lo snervamento (ossia lo sforzo di snervamento σ_s) vale:

$$\sigma_s = \frac{\tau_{stic}}{(\cos\phi\cos\lambda)_{max}}$$

La deformazione dovuta allo scorrimento forma dei piccoli gradini sulla superficie del monocristallo, ciascuno dei quali è il risultato del moto di un gran numero di dislocazioni lungo lo stesso piano di scorrimento.

Sulla superficie lucidata di un monocristallo questi gradini appaiono come rigature e prendono il nome di **linee di scorrimento**

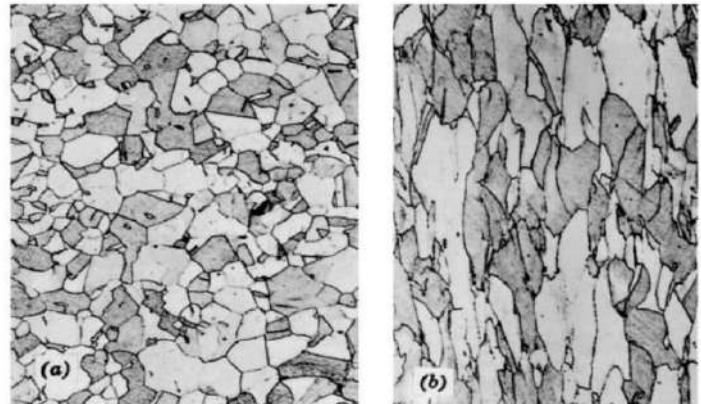
Col procedere dell'allungamento del cristallo tali linee aumentano, come la loro larghezza

Materiali policristallini:

In questi materiali la deformazione per scorrimento è un po' più complessa: avendo infatti i grani cristallini un'orientazione cristallografica del tutto casuale, le direzioni di scorrimento cambiano da grano a grano, e quindi in ogni grano le dislocazioni si muoveranno lungo il sistema più favorevole

Questo comporta chiaramente un ostacolo al movimento delle dislocazioni, che sono costrette a cambiare orientamento passando da grano a grano. Vedremo infatti che la granatura fine è un fattore che aumenta la resistenza alla deformazione plastica

Inoltre, poiché lungo i bordi di grano viene conservata l'integrità meccanica e la coesione tra grani, ciascun grano viene costretto dai grani adiacenti ad assumere una determinata forma. Pertanto, spesso si passa da grani equiassici a grani colonnari.



DEFORMAZIONE PER GEMINAZIONE

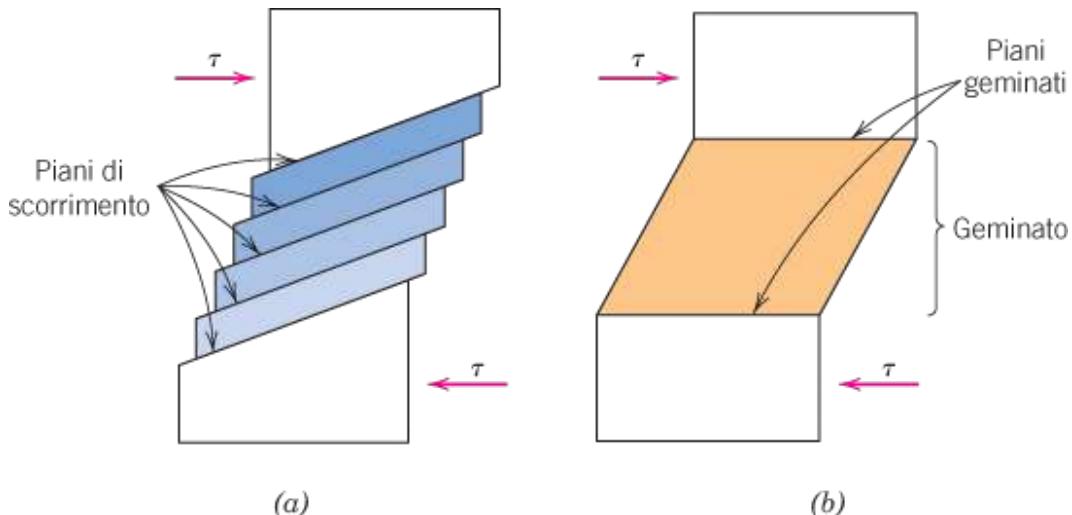
In alcuni materiali metallici la deformazione plastica può avvenire, oltre che per scorrimento, anche per formazione di geminati meccanici, o geminazione: uno sforzo di taglio può produrre spostamenti di atomi in modo tale che su un lato di un piano (il piano di geminazione) gli atomi si posizionano in modo tale da formare un'immagine speculare rispetto agli atomi presenti sull'altro lato. La geminazione compare su un piano cristallografico definito e in una direzione specifica che dipende dalla struttura cristallina. Per esempio, per i metalli CCC, il piano geminato e la direzione sono rispettivamente (112) e [111].

Nella figura vengono confrontate le deformazioni per scorrimento (a) e per geminazione (b) in un monocristallo sottoposto ad uno sforzo di taglio τ .

- **Scorrimento:** Compaiono i gradini di scorrimento; l'orientazione cristallografica sopra e sotto il piano di scorrimento è la stessa prima e dopo la deformazione; si verifica su molteplici distanze atomiche distinte.
- **Geminazione:** la deformazione di taglio è omogenea e non compaiono i gradini dello scorrimento; si verifica una riorientazione all'interno del piano geminato; lo spostamento di atomi è inferiore ad una distanza interatomica.

La geminazione meccanica compare nei metalli con strutture cristalline CCC ed ES.C, a bassa temperatura e ad elevata velocità di sollecitazione (sollecitazioni impulsive), condizioni in cui il processo di scorrimento viene limitato; vi sono quindi pochi sistemi di scorrimento operativi. La quantità di deformazione plastica per geminazione è normalmente piccola rispetto a quella

dovuta allo scorrimento. La vera importanza della geminazione è comunque dovuta alla riorientazione cristallografica che produce; **la geminazione può fornire nuovi sistemi di scorrimento** nelle orientazioni più favorevoli rispetto alla direzione di sollecitazione in modo da consentire nuovi processi di scorrimento.



MECCANISMI DI AUMENTO DELLA RESISTENZA NEI METALLI

Dato che la deformazione plastica macroscopica comporta il movimento di un gran numero di dislocazioni, la capacità di deformarsi plasticamente di un metallo dipende dalla capacità di movimento delle dislocazioni.

- Riducendo la mobilità delle dislocazioni → si aumenta la resistenza meccanica, il limite di snervamento, la durezza
- Agevolando il movimento delle dislocazioni → si aumenta la duttilità

Vediamo 3 metodi per rendere un metallo più resistente limitando il moto delle dislocazioni:

1) RIDUZIONE DELLA DIMENSIONE DEL GRANO

I grani adiacenti hanno normalmente orientazione cristallografica differente e bordo del grano in comune: ciò significa che nel corso della deformazione plastica, una dislocazione che voglia passare da grano a grano dovrà procedere attraverso il bordo di grano, che rappresenta una barriera per due motivazioni principali

- 1) La dislocazione deve cambiare orientamento perché i due grani hanno sicuramente due sistemi di scorrimento differenti: se l'angolo è troppo elevato, la dislocazione viene bloccata e si accumula lungo il bordo di grano
- 2) In corrispondenza del bordo si ha un alto stato di disordine degli atomi, e si ha pertanto una discontinuità

L'equazione di **Hall-Petch** mette in relazione il limite di snervamento con il diametro del grano (minore è il diametro, maggiore è il limite di snervamento)

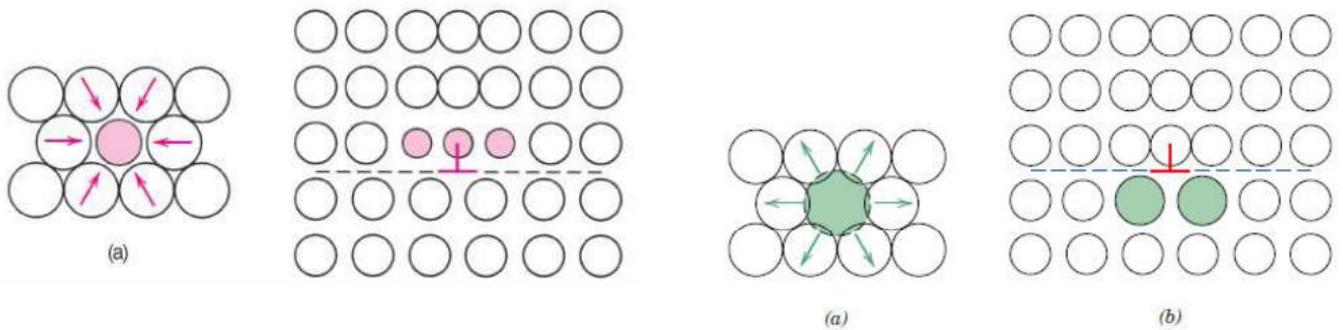
$$\sigma_s = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

2) AUMENTO DELLA RESISTENZA PER SOLUZIONE SOLIDA

Un'altra tecnica per aumentare la resistenza di un metallo è quella di alligarlo con atomi estranei alla struttura cristallina in modo da formare soluzioni solide interstiziali o sostituzionali: i metalli di elevata purezza risultano sempre meno resistenti delle leghe dello stesso metallo.

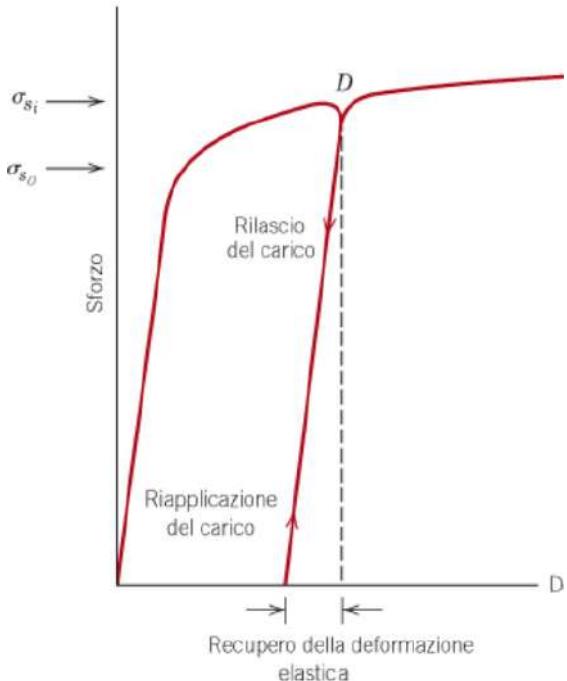
La resistenza è aumentata in quanto gli atomi di impurezze inducono deformazioni reticolari sugli atomi circostanti, creando un campo di deformazione reticolare che va ad interagire con i campi di deformazione delle dislocazioni: di conseguenza, al fine di ridurre l'energia interna, i campi di deformazione vanno ad annullarsi a vicenda laddove possibile

- Gli atomi di impurezze tendono a diffondere e segregare intorno alle dislocazioni in modo da ridurre l'energia di deformazione totale e renderle più stabili



3) INCRUDIMENTO

L'incrudimento è il fenomeno per cui un metallo duttile diviene più duro e più resistente quando viene deformato plasticamente a temperatura inferiore a quella di fusione (infatti viene chiamato anche "lavorazione a freddo").



E' talvolta conveniente esprimere il grado di deformazione plastica a freddo come percentuale di lavorazione a freddo piuttosto che come allungamento.

$$LF\% = \left(\frac{A_o - A_d}{A_o} \right) \cdot 100$$

Inizialmente il metallo con limite di snervamento σ_{so} . Esso viene deformato plasticamente fino al punto D. Il carico viene quindi rilasciato e riapplicato con un risultante nuovo limite di snervamento σ_{si} , maggiore del primo.

→ Il metallo è diventato più resistente, ma il prezzo di questo aumento di durezza e resistenza è la duttilità del metallo

Perchè? La densità di dislocazioni in un metallo cresce con la deformazione plastica, a causa della moltiplicazione di queste ultime: di conseguenza, la

distanza media tra di esse diminuisce, ed iniziano ad ostacolarsi a vicenda. In sostanza, quando le dislocazioni sono diventate troppe a seguito di una deformazione plastica, i loro campi di deformazione interagiscono e si ostacolano, per cui il movimento di una dislocazione è limitato da quello di una dislocazione adiacente e viceversa.

L'incrudimento viene spesso utilizzato commercialmente per incrementare le proprietà meccaniche dei metalli durante il processo di fabbricazione. Gli effetti dell' incrudimento possono venire rimossi con un trattamento termico di ricottura.

RECOVERY, RICRISTALLIZZAZIONE E CRESCITA DEL GRANO

Deformando plasticamente un metallo a temperature relativamente basse, parte dell'energia spesa per la deformazione viene immagazzinata nel metallo come energia di deformazione, che è localizzata nelle zone di trazione, di compressione e di taglio intorno alle nuove dislocazioni create. Inoltre, altre proprietà, come la condutività elettrica e la resistenza alla corrosione, possono venire modificate in conseguenza della deformazione plastica.

Queste proprietà e queste strutture possono tornare allo stato antecedente la lavorazione a freddo, mediante un appropriato **trattamento termico** (talvolta denominato trattamento di ricottura). Tale recupero è il risultato di due differenti processi che si verificano ad elevata temperatura: il **recovery** e la **ricristallizzazione**, cui può seguire la crescita del grano.

RECOVERY

Durante il recovery, un metallo deformato a freddo viene riscaldato nell'intervallo di temperatura in cui avviene il recupero, che si trova appena sotto l'intervallo di temperatura di ricristallizzazione. Qui, parte dell'energia interna immagazzinata a causa della deformazione viene rilasciata in virtù del movimento di dislocazioni che si verifica, non per uno sforzo esterno applicato, ma per la diffusione degli atomi che si attiva ad elevata temperatura. Le dislocazioni vengono sia parzialmente ridotte in numero, sia ridistribuite secondo configurazioni a bassa energia di deformazione: in alcuni metalli si genera ad esempio una struttura subgranulare con bordi di grano a basso angolo. Inoltre, proprietà fisiche come la condutività elettrica e termica vengono riportate allo stato precedente alla lavorazione a freddo.

RICRISTALLIZZAZIONE

Nonostante il recovery, i grani conservano ancora uno stato di energia interna, dovuto alla deformazione, relativamente alto.

- **Ricristallizzazione:** formazione di una nuova configurazione di grani, non deformati ed equiassici, con bassa densità di dislocazioni.
 - Le proprietà meccaniche vengono ripristinate ai valori che avevano in precedenza; il metallo diviene più duttile.
- ★ Ciò che muove la formazione di questi nuovi grani è la **differenza di energia interna tra materiale deformato e non deformato**: la crescita di un nuovo grano durante la ricristallizzazione porta una generale diminuzione dell'energia interna del metallo a seguito della sostituzione delle regioni deformate con regioni prive di informazioni.

I nuovi grani hanno origine da nuclei molto piccoli che crescono fino a sostituire il materiale di origine, con un processo di diffusione su breve distanza; la ricristallizzazione è un processo la cui estensione dipende dal **tempo**, dalla **temperatura**, dall'**entità della deformazione** plastica precedente, dalla **dimensione iniziale del grano** e dalla **composizione** del metallo/lega che stiamo considerando

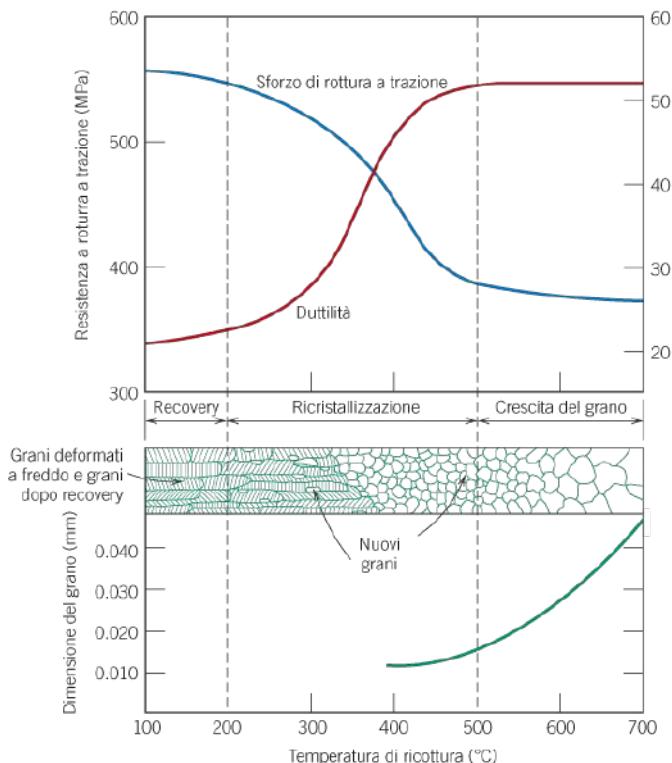
Influenza della temperatura

L'influenza della temperatura viene mostrata nel diagramma sottostante, che mette in relazione la resistenza a rottura e la duttilità (a temperatura ambiente) di una lega ottone in funzione della temperatura, dopo un trattamento termico a temperatura costante di 1 ora. Viene anche presentata in modo schematico la struttura a grani nei vari stadi del processo.

- **Temperatura di ricristallizzazione:** è quella temperatura a cui la ricristallizzazione si completa in 1 ora

La temperatura di ricristallizzazione per la lega rame-zinco della figura è circa 450 °C. Tipicamente, si trova tra un terzo e la metà della temperatura assoluta di fusione di un

metallo o una lega e dipende da diversi fattori, compresa l'**entità della lavorazione a freddo** precedente e la **purezza della lega**.



Al crescere della percentuale di lavorazione a freddo aumenta la velocità di ricristallizzazione, con il risultato che si abbassa la temperatura di ricristallizzazione e si avvicina ad un valore costante, o valore limite, per le alte deformazioni; Inoltre, normalmente è questa la temperatura di ricristallizzazione minima o limite che viene specificata in letteratura

Esiste un valore critico di lavorazione a freddo al di sotto del quale la ricristallizzazione non si può verificare, normalmente questo è compreso fra 2% e 20% di lavorazione a freddo.

La ricristallizzazione procede più rapidamente nei metalli puri che nelle leghe,:

questo accade perché, durante la formazione dei nuovi grani che avviene durante la ricristallizzazione, gli atomi di impurezza segregano preferenzialmente ai bordi di grano e ne diminuiscono la mobilità. in tal modo la velocità di ricristallizzazione diminuisce e la temperatura di ricristallizzazione aumenta.

- ❖ Perchè la ricristallizzazione possa avvenire serve un valore minimo di deformazione
- ❖ Minore è il grado di deformazione (sopra il minimo), più elevata è la temperatura di cristallizzazione
- ❖ Aumentando la temperatura di ricristallizzazione diminuisce il tempo necessario per completarla
- ❖ La dimensione finale del grano dipende dal grado di deformazione: maggiore è questo, minore è la temperatura di ricottura, minore è il nuovo grano
- ❖ La temperatura di ricristallizzazione diminuisce con l'aumento della purezza del metallo

CRESITA DEL GRANO

- **Ingrossamento del grano:** una volta completata la ricristallizzazione, se il metallo viene lasciato a temperature elevate, i nuovi grani formati continueranno a crescere.

La crescita del grano non è necessariamente preceduta da recovery e ricristallizzazione e si può verificare in tutti i materiali policristallini, sia metalli che ceramici.

Infatti al bordo del grano è associata un'energia, che diminuisce all'aumentare della sua dimensione; è questa la forza motrice per la crescita del grano.

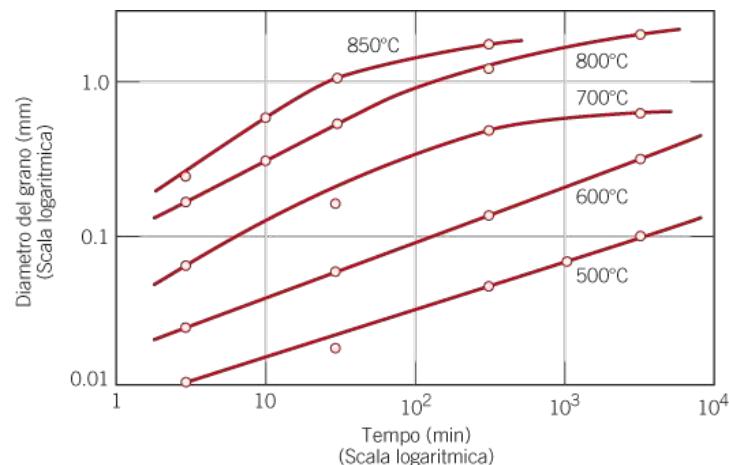
L'ingrossamento del grano si verifica per **migrazione dei bordi del grano**.

Non tutti i grani possono espandersi, ma i più grandi crescono a spese di quelli più piccoli, che scompaiono. Di conseguenza, la dimensione media dei grani aumenta col tempo e ad ogni istante si avrà una diversa distribuzione dimensionale.

Per diversi materiali cristallini, il diametro del grano d varia col tempo t secondo la relazione

$$d^n - d_0^n = Kt$$

dove d_0 è il diametro del grano iniziale a $t = 0$ e K ed n sono costanti indipendenti dal tempo; il valore di n è in genere uguale o maggiore di 2.



Alle basse temperature le curve sono lineari. L'ingrossamento del grano procede più rapidamente al crescere della temperatura; cioè le curve si spostano verso l'alto per dimensioni del grano maggiori. Questo effetto viene spiegato con **l'aumento della velocità di diffusione al crescere della temperatura**.

8. LA ROTTURA

Con il termine **frattura** si intende la separazione di un corpo in uno o più elementi costituenti per effetto di:

- Carico statico (rimane costante o varia lentamente nel tempo)
- Temperature più basse di quella di fusione
- Fatica
- Creep

Per i metalli i due principali tipi di frattura sono la frattura **duttile** e **fragile**

I termini duttile e fragile si riferiscono alla capacità del materiale di deformarsi plasticamente prima di giungere al punto di rottura: nella frattura duttile infatti abbiamo una decisa deformazione plastica con assorbimento di energia prima che il metallo arrivi a rompersi, mentre nella deformazione fragile non si notano deformazioni

DUTTILE	FRAGILE
Deformazione plastica visibile	Deformazione plastica assente
Propagazione lenta della cricca → CRICCA STABILE	Propagazione rapida della cricca → CRICCA INSTABILE
Preferibile in meccanica perchè ci si rende conto preventivamente del cedimento	Pericolosa poiché improvvisa e può essere catastrofica

FRATTURA DUTTILE

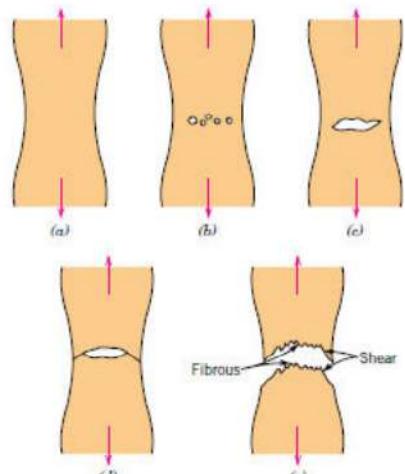
La frattura duttile è tipica di metalli molto teneri e con un'alta tenacità, poichè essi sono in grado di incanalare una grande quantità di energia e deformarsi plasticamente prima di rompersi

- Alcuni metalli puri e teneri come oro e piombo, i vetri inorganici e polimeri sono in grado di subire strizione fino al punto di rottura, riducendo la sezione fino al 100%

Il processo di frattura duttile avviene nei seguenti stadi:

- Inizio della zona di strizione
- Creazione di microvuoti
- Espansione dei microvuoti fino a unirsi e creare una cricca allungata
- Espansione della cricca fino al perimetro della strizione
- Rottura

La frattura in questo caso prende il nome di frattura a coppa e cono, poiché dei due pezzi finali uno assume la forma di una coppa e l'altro la forma di un cono



Inoltre, la rottura avviene per deformazione di taglio con un angolo di 45°, che corrisponde al massimo sforzo di taglio (ecco perché una parte ha la forma a cono e l'altra a coppa)

Osservando al microscopio a scansione la superficie lasciata dalla frattura, notiamo che essa possiede un aspetto fibroso ed è caratterizzata da numerose depressioni emisferiche

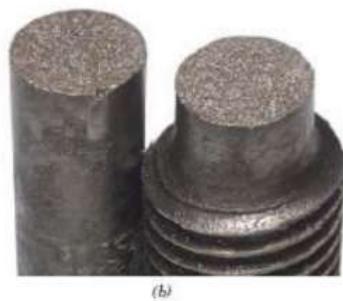
Le depressioni non sono altro che metà dei microvuoti che si sono creati durante la fase di strizione e che poi si sono allargati fino alla rottura

FRATTURA FRAGILE

La frattura fragile è caratterizzata da una totale assenza di deformazione plastica: la cricca (instabile) ha vita breve poiché si propaga molto rapidamente, in una direzione generalmente ortogonale alla direzione del carico di trazione applicato

La propagazione non avviene dunque tramite la creazione di microvuoti, bensì tramite un processo che prende il nome di:

- Clivaggio: processo di propagazione della cricca attraverso roture successive e ripetute di legami atomici, lungo piani cristallografici ben precisi



In ogni grano dunque, la cricca segue un piano cristallografico e rompe i legami atomici in successione; Il processo di clivaggio può essere di due tipologie:

- **Clivaggio transgranulare:** La cricca attraversa i grani
 - L'aspetto superficiale della rottura appare granuloso in quanto in ogni grano la cricca segue un piano cristallografico orientato diversamente
- **Clivaggio intergranulare:** La cricca si propaga attraverso i bordi di grano
 - Dovuta a processi di indebolimento o infragilimento dei bordi di grano

8.1 MECCANICA DELLA FRATTURA

Calcolando i valori teorici della resistenza alla frattura in base alle energie di legame tra gli atomi si ottengono dei valori più alti di quelli poi misurati sperimentalmente: ciò accade perché nella realtà i materiali presentano dei difetti a livello microscopico come cricche, sia all'interno che sulla superficie

→ **Intensificatori di sforzo:** I difetti assumono questo nome in quanto intensificano localmente lo sforzo applicato sul provino

- ◆ In un punto in prossimità della cricca lo sforzo viene amplificato
- ◆ In un punto lontano dalla cricca lo sforzo è uguale a quello nominale $\sigma_o = \frac{F}{A}$

Assumendo che una cricca sia simile ad un foro ellittico passante, lo sforzo massimo all'apice della cricca è calcolato nel seguente modo:

$$\sigma_{max} = 2\sigma_o \cdot \sqrt{\frac{a}{\rho}}$$

Si può introdurre anche il fattore di concentrazione dello sforzo K_t , che è dato dal rapporto tra lo sforzo massimo all'apice della cricca e lo sforzo nominale.

K_t fornisce un'indicazione su quanto la cricca amplifichi lo sforzo applicato

$$K_t = 2 \cdot \sqrt{\frac{a}{\rho}}$$

Gli intensificatori di sforzo hanno più impatto nei materiali fragili o duttili?

Risposta: Nei materiali fragili

Infatti nei materiali duttili, quando inizia lo snervamento, la deformazione plastica fa in modo di ridistribuire lo sforzo in prossimità delle cricche in maniera più uniforme, e quindi si ha un fattore di concentrazione dello sforzo minore di quello teorico

Invece nei materiali fragili, tale sforzo non viene ridistribuito perché non si ha deformazione plastica, e agisce effettivamente in maniera molto maggiore sugli intensificatori: si ha un fattore K_t molto simile a quello teorico

Infine, un altro parametro importante è lo sforzo critico, ossia lo sforzo minimo richiesto (applicato all'apice della cricca) affinché si abbia la propagazione di quest'ultima in un materiale fragile

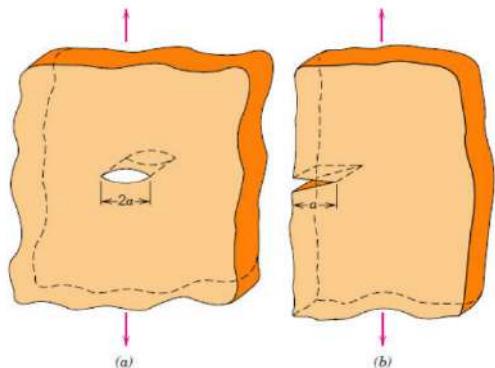
TENACITA' ALLA FRATTURA

La tenacità alla frattura è un valore che mette in relazione lo sforzo critico per la propagazione della cricca σ_c con la lunghezza della cricca (a), e misura il grado di resistenza a frattura fragile di un materiale quando è presente una cricca

$$K_c = Y \cdot \sigma_c \cdot \sqrt{a\pi}$$

Per provini relativamente sottili K_c dipende da loro spessore, ma se esso risulta essere molto più grande delle dimensioni della cricca allora diventa indipendente dallo spessore, e si parla di tenacità alla frattura in condizioni di deformazione piana

- **Deformazione piana:** quando un carico agisce su una cricca nel modo in figura, non si manifestano deformazioni in direzione perpendicolare alle facce della piastra (si è in condizioni di deformazione piana quando lo spessore del provino è molto maggiore della cricca)



K_{Ic} alto	K_{Ic} basso
Materiali duttili	Materiali fragili
Velocità di deformazione bassa	Velocità di deformazione alta
Alte temperature	Basse temperature
Granatura fine	Aumento dello sforzo di snervamento (in seguito ad incrudimento)

8.2 VALUTAZIONE DELLA TENACITA' ALLA FRATTURA

Per valutare la tenacità alla frattura possiamo procedere tramite **prove di impatto** o **prove di tenacità alla frattura**: le prime forniscono risultati più qualitativi ma meno utili, le seconde risultati più quantitativi perché mirano a calcolare il K_{Ic} di un materiale

Le prove d'impatto principali sono due:

- Metodo Charpy
- Metodo Izod

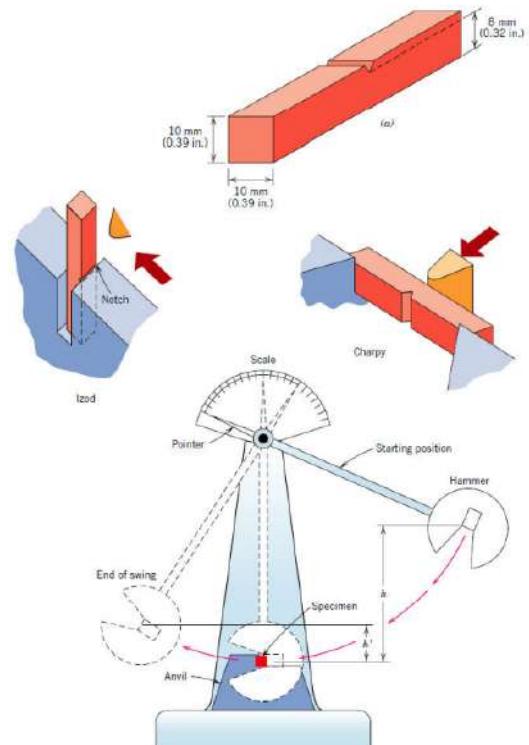
Funzionano sostanzialmente allo stesso modo. Il provino a forma di parallelepipedo presenta un intaglio a V sulla superficie, creato appositamente per fare da intensificatore di sforzo.

Il carico viene applicato sul provino tramite un martello a pendolo che viene lasciato cadere da un'altezza nota h , alla cui estremità è fissato un coltello: questo va ad impattare sul provino e lo rompe, per poi continuare il tragitto e salire ad una quota h' , più bassa della quota h

Ciò che differenzia le due prove è l'orientamento del provino e il modo in cui viene colpito

Dalla differenza di altezza $h-h'$ si calcola l'energia CVN assorbita dal provino, che rappresenta l'energia di rottura per impatto

La prova di tenacità a frattura invece...



Perché i metodi prevedono un'applicazione di carico a forte velocità? Molti materiali duttili, se sottoposti ad un carico rapido e intenso, presentano un comportamento fragile con pochissima deformazione plastica: per questo motivo, onde evitare catastrofi, si scelgono condizioni di studio severe come velocità elevate e basse temperature

TRANSIZIONE DUTTILE FRAGILE

La transizione duttile-fragile è un processo che si verifica in alcuni metalli al diminuire della temperatura: ad esempio, alcuni acciai a temperatura ambiente presentano sufficiente tenacità ma al diminuire della temperatura diventano estremamente più fragili

- I metalli possiedono una temperatura di transizione, nella quale il loro comportamento muta da duttile a fragile

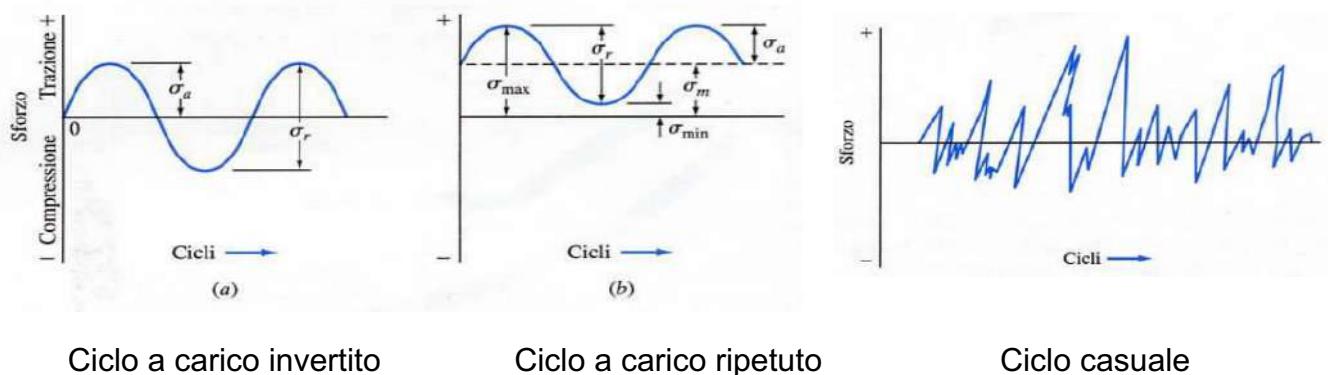
- ◆ Molte volte il passaggio non è netto quindi viene scelta una temperatura intermedia
 - Le prove Charpy e Izod calcolano anche questo aspetto: basta osservare la temperatura con cui l'aspetto superficiale della frattura passa da fibroso a granuloso

8.3 FATICA

- **FATICA:** Tipo di cedimento che si verifica in strutture sottoposte a sforzi dinamici e fluttuanti, oppure a cicli ripetuti di compressione e trazione
- ◆ La caratteristica principale della rottura a fatica sta nel fatto che essa avviene a livelli di sforzo considerevolmente inferiori ai carichi di rottura statici

Nonostante quindi un materiale possa avere un carico di rottura in condizioni statiche elevate, se viene stressato a lungo può rompersi anche con uno sforzo notevolmente minore

Esempi di cicli:



[Inserire formule parametri...]

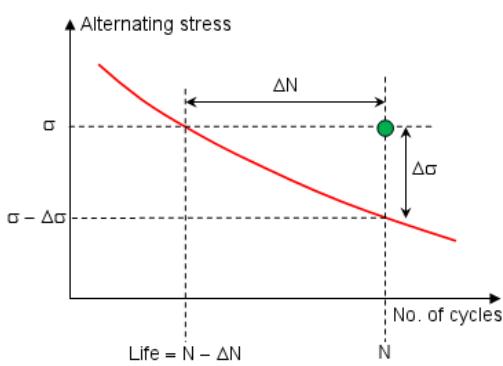
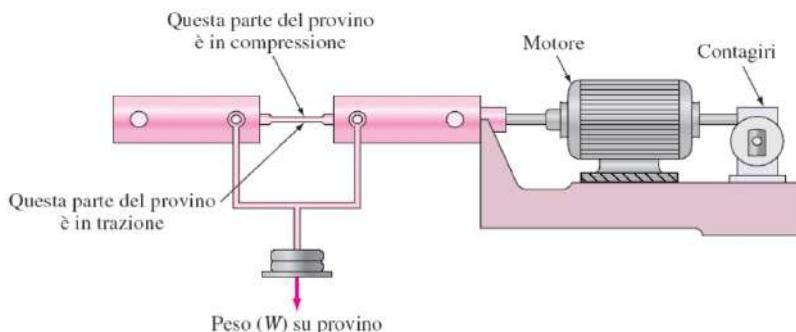
CURVA S-N

La fatica di un materiale può essere determinata con prove di laboratorio, al fine di produrre dei grafici che mettano in relazione lo sforzo di rottura e il numero di cicli effettuati dal provino

Una delle principali prove è la **prova a flessione rotante**, in cui un provino viene posto in rotazione mentre è soggetto ad una forza perpendicolare all'asse di rotazione, che genera pertanto un ciclo di sforzi alternati di compressione e trazione: in questo modo durante la prova

il centro del campione è sottoposto a tensione nella superficie inferiore e a compressione in quella superiore

Una campagna di prove inizia sottponendo un provino ad uno sforzo ciclico con un'ampiezza di carico massimo σ_{max} (solitamente pari a $\frac{2}{3}$ della resistenza statica) e viene contato il numero di giri necessari prima che il provino si rompa.



Si procede analogamente diminuendo progressivamente il carico applicato, contando sempre il numero di giri a rottura

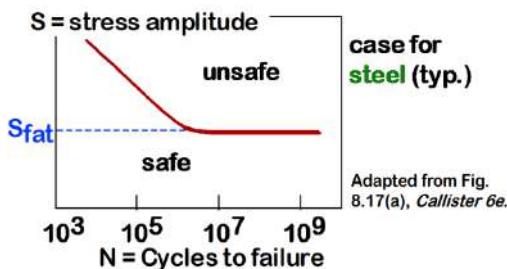
I risultati vengono riportati sul diagramma SN, che mette in relazione lo sforzo massimo

applicato con il numero di giri a cui tale sforzo provoca rottura

Cosa si ricava dal grafico?

→ **LIMITE A FATICA:** Per alcune leghe ferrose e di titanio, la curva diventa orizzontale per elevati valori di N. Significa che esiste un valore di sforzo per il quale il metallo non si rompe anche se sottoposto a "infiniti" cicli. Tale valore è il limite di fatica

→ **RESISTENZA A FATICA:** è il livello di sforzo a cui si ha rottura per un certo numero definito di cicli



→ **VITA A FATICA:** Numero di cicli che provoca la rottura ad un determinato carico

Purtroppo sperimentalmente si osserva una variazione nella misura del valore di N: questo perché ogni prova è influenzata dalla difficoltà di controllare completamente alcuni parametri che possono influenzare il test, come la fabbricazione del provino e la preparazione della sua superficie, le variabili di tipo metallurgico, l'allineamento del provino con la macchina ecc...

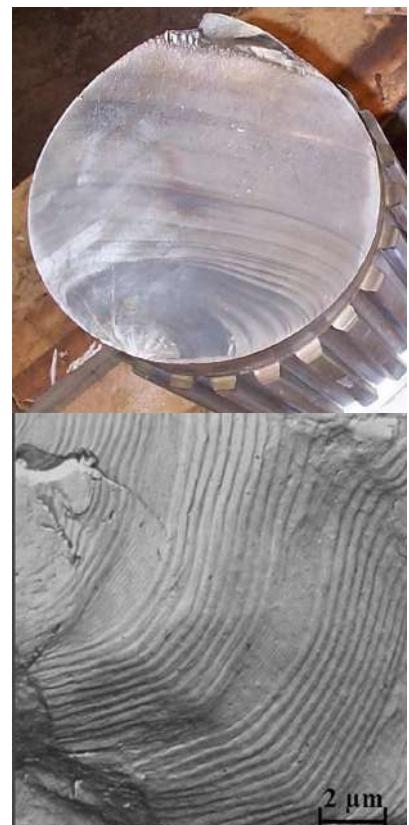
INNESCO E PROPAGAZIONE DELLA CRICCA

Il processo di rottura per fatica avviene attraverso 4 fasi distinte:

- 1) **Innesco della cricca:** si forma una piccola cricca in un punto dove si verifica un'elevata concentrazione di sforzo. Siti di nucleazione possono essere scaliture superficiali, bruschi raccordi, sedi di chiavette, denti e simili
- 2) **Crescita della cricca lungo le bande di scorrimento** (I stadio): le deformazioni plastiche che avvengono in senso opposto provocano la formazione di creste e gole sulla superficie del metallo, chiamate estrusioni e intrusioni di bande di scorrimento. Queste irregolarità (+ le bande preesistenti interne al metallo) se sollecitate generano altre cricche, che si propagano poi nel provino lungo i piani soggetti ad alti sforzi di taglio.
 - a) In questo stadio la crescita della cricca è molto lenta
- 3) **Crescita della cricca lungo piani soggetti a sforzi di trazione** (II stadio): Le cricche si propagano a velocità elevate creando striature di fatica. Queste striature sono utili nell'analisi delle roture di fatica per individuare il punto d'innesto e la direzione di propagazione
- 4) **Rottura duttile:** Quando la cricca si è estesa lungo un'area sufficiente per far sì che la sezione trasversale resistente del provino non sia più in grado di sopportare la sollecitazione, il campione si rompe

La regione della superficie di frattura può essere caratterizzata da due tipi di impronte:

- **linee di spiaggia:** hanno dimensioni macroscopiche, e sono segni tipici di componenti per i quali lo stadio di propagazione della cricca subisce ripetute interruzioni. Infatti, ogni banda di linee di spiaggia rappresenta un periodo di tempo nel quale si ha la crescita della cricca
- **Striature di fatica:** hanno dimensioni microscopiche, e si pensa che ogni striatura rappresenti la distanza di avanzamento del fronte della cricca durante un singolo ciclo di carico
 - In ogni caso, entrambe le linee appaiono come curve concentriche che si propagano dal sito di innesco della cricca, in modo circolare o semicircolare
 - All'interno di una semplice linea di spiaggia possono esserci migliaia di striature



La presenza di linee di spiaggia e/o striature conferma che la rottura è avvenuta per fatica

FATTORI CHE INFLUENZANO LA VITA A FATICA

La resistenza a fatica di un metallo/lega è influenzata anche da fattori diversi dalla composizione chimica del metallo stesso

- Concentrazione degli sforzi

La resistenza a fatica è notevolmente ridotta dalla presenza di intensificatori di sforzo come sedi di chiavette, fori, intagli ecc... Per ridurre il rischio di rottura per fatica è bene evitare tali fattori

- *Condizione superficiale*

Nelle comuni situazioni di carico, il massimo sforzo agente all'interno di un componente o di una struttura si manifesta in corrispondenza della superficie, e di conseguenza la maggior parte delle cricche che portano a rottura si originano da siti superficiali.

Per ridurre questo problema è necessaria un'accurata finitura superficiale del provino (lucidare a specchio) per ridurre gli intensificatori di sforzo.

Inoltre trattamenti di indurimento del metallo come la cementificazione e la carburazione aumentano la vita a fatica

- *Ambiente corrosivo*

Se il metallo opera in ambiente corrosivo viene favorito l'innesto della cricca per effetto della corrosione superficiale e anche la sua propagazione

La rottura che avviene per simultanea azione di sforzi ciclici e attacco chimico è detta corrosione-fatica

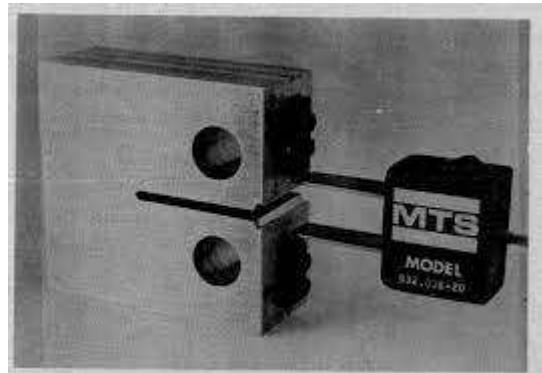
MISURA DELL'AVANZAMENTO DI UNA CRICCA

Dal momento che per ottenere dati relativi alla vita a fatica dei materiali vengono utilizzati, come abbiamo visto, provini metallici opportunamente lucidati o intagliati, è difficile con queste prove distinguere tra l'innesto e la propagazione della cricca di fatica

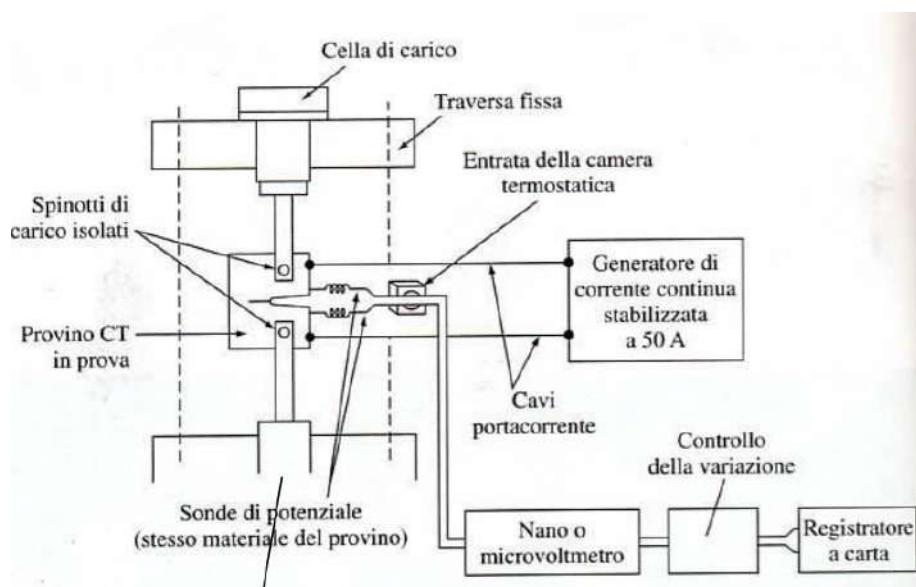
Come si collega la vita a fatica di un materiale alla preesistenza di difetti?

Se un provino possiede già dei difetti, essi possono ridurre o completamente eliminare la fase di innesto della cricca e passare subito alla sua propagazione, diminuendo la vita a fatica;

perciò sono state sviluppate delle metodologie di test per prevedere la durata a fatica di un materiale contenente un difetto sottoposto a sollecitazioni cicliche



Come? Si utilizza un provino di tipo CT (compact tension) contenente una cricca iniziale di dimensioni note; si applica verticalmente un carico ciclico che determina una variazione di sforzo nominale sulla sezione resistente del provino pari a $\Delta\sigma$, e comporta l'avanzamento della cricca in direzione orizzontale

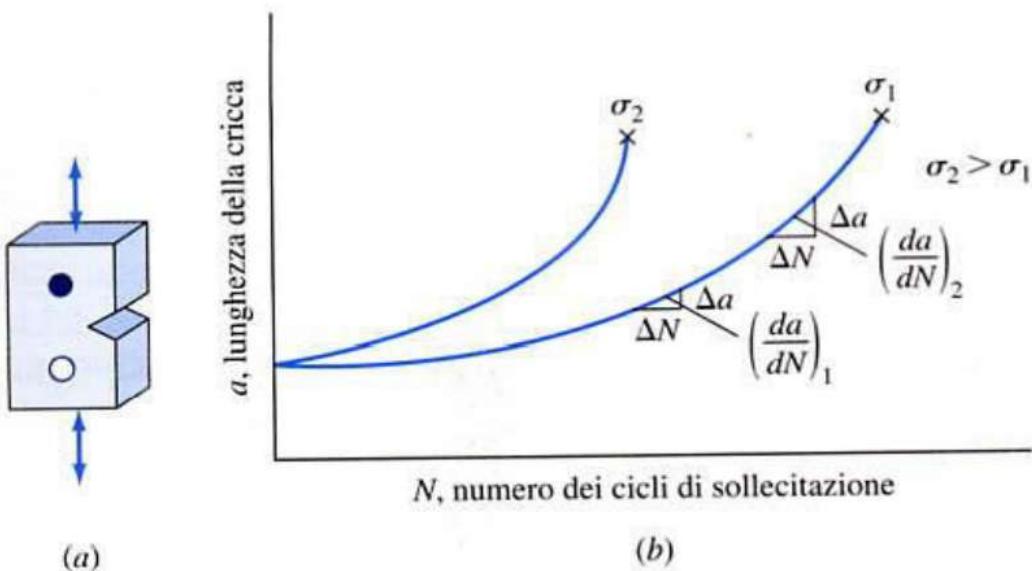


Una particolare strumentazione fa circolare una corrente costante nel provino e misura il potenziale associato, che si modifica al propagarsi della cricca.

Il valore del potenziale misurato viene correlato alla lunghezza della cricca, che viene così monitorata in funzione del numero di cicli

Quali risultati otteniamo da questi test?

Supponiamo di aver sottoposto un provino CT ad uno sforzo ciclico con ampiezza costante e aver misurato l'aumento nella lunghezza della cricca in funzione del numero di cicli di sforzo



Definendo “velocità istantanea di crescita della cricca” il rapporto da/dN notiamo che:

- Quando la lunghezza a è corta, la velocità è lenta
- Al crescere di “ a ” cresce anche la velocità: osservando il grafico infatti notiamo che per valori bassi di “ a ” all'avanzare del numero di cicli non corrisponde una rapida crescita della lunghezza, mentre per valori di “ a ” più elevati all'avanzare (anche poco) di N si ha una ripida impennata dei valori di lunghezza della cricca
- La velocità è proporzionale allo sforzo nominale

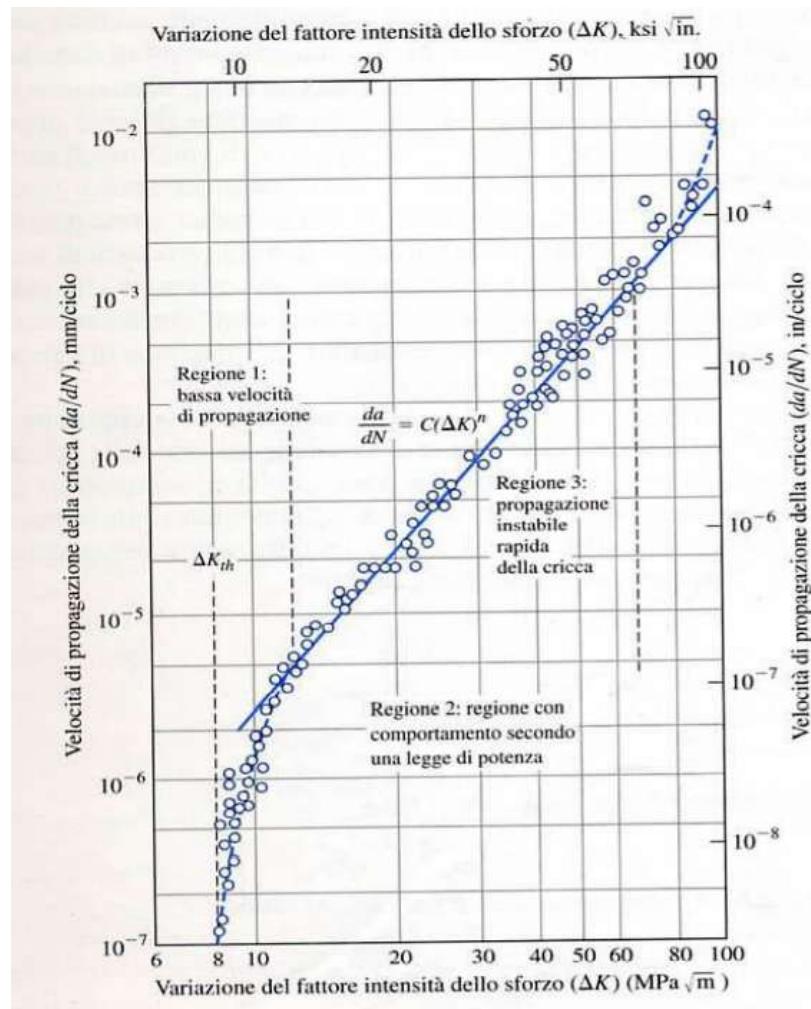
$$\frac{da}{dN} \propto f(\sigma, a)$$

In particolar modo si è poi dimostrato che la velocità di crescita della cricca è correlato all'intervallo del fattore di intensità degli sforzi $\Delta K = K_{max} - K_{min}$

$$\frac{da}{dN} = A\Delta K^m$$

Pertanto, per ogni coppia di dati a-N è possibile calcolare la velocità di propagazione della cricca da/dN rispetto ad una precedente coppia di dati, ed è anche possibile calcolare, essendo noti $\Delta\sigma$ e a, il valore del ΔKi agente emplicemente sostituendo ΔKi a Ki e $\Delta\sigma$ a σ , e pertanto come:

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = \sigma_{max}\sqrt{\pi a} - \sigma_{min}\sqrt{\pi a} = \Delta\sigma\sqrt{\pi a}$$



Il grafico a sinistra riporta sulle ascisse il $\log(\Delta K)$ e sulle ordinate il $\log(\frac{da}{dN})$

Si notano 3 stadi:

- All'inizio, per valori bassi di ΔK , le velocità di crescita della cricca è molto lenta
- regione ad andamento rettilineo, che segue l'equazione $\frac{da}{dN} = A\Delta K^m$
- crescita rapida e instabile della cricca

Il valore limite di ΔK al di sotto del quale non è possibile misurare crescita della cricca, è chiamato **valore di soglia della variazione del fattore intensità degli sforzi** ΔK_{th}

CALCOLO DELLA VITA A FATICA

Un'equazione per calcolare la vita a fatica può essere sviluppata integrando l'Equazione da/dN = AΔK_m, tra la dimensione iniziale della cricca (difetto) a₀, che si ipotizza noto, e la dimensione critica della cricca (difetto) a_f in corrispondenza alla quale avverrebbe la rottura di schianto, ottenibile in base ai dati di tenacità a frattura, cioè al valore di KIC.

Si ipotizzi inoltre per semplicità Δσ = σ_{max} = σ

$$\frac{da}{dN} = A\Delta K^m \quad (7.26)$$

Dal momento che:

$$\Delta K = Y\sigma\sqrt{\pi a} = Y\sigma\pi^{1/2}a^{1/2} \quad (7.27)$$

si può conseguentemente anche scrivere che:

$$\Delta K^m = Y^m\sigma^m\pi^{m/2}a^{m/2} \quad (7.28)$$

Sostituendo a ΔK^m l'espressione dell'Equazione (7.28), si ottiene:

$$\frac{da}{dN} = A(Y\sigma\sqrt{\pi a})^m = A(Y^m\sigma^m\pi^{m/2}a^{m/2}) \quad (7.29)$$

Integriamo ora la dimensione della cricca dalla dimensione iniziale a₀ alla dimensione finale che determina la rottura pari ad a_f e il numero di cicli a fatica da zero al numero di cicli che portano alla rottura per fatica, pari a N_f. Si ha:

$$\int_{a_0}^{a_f} da = AY^m\sigma^m\pi^{m/2} \cdot a^{m/2} \int_0^{N_f} dN \quad (7.30)$$

e

$$\int_0^{N_f} dN = \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{A\sigma^m\pi^{m/2}Y^m a^{m/2}} = \frac{1}{A\sigma^m\pi^{m/2}Y^m} \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{a^{m/2}} \quad (7.31)$$

Usando la relazione:

$$\int a^n da = \frac{a^{n+1}}{n+1} + c \quad (7.32)$$

integrando l'Equazione (7.31),

$$\int_0^{N_f} dN = N \Big|_0^{N_f} = N_f \quad (7.33)$$

e sostituendo n = -m/2

$$\frac{1}{A\sigma^m\pi^{m/2}Y^m} \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{a^{m/2}} = \frac{1}{A\sigma^m\pi^{m/2}Y^m} \left(\frac{a^{-(m/2)+1}}{-m/2+1} \right) \Big|_{a_0}^{a_f} \quad (7.34)$$

Quindi,

$$N_f = \frac{a_f^{-(m/2)+1} - a_0^{-(m/2)+1}}{A\sigma^m\pi^{m/2}Y^m[-(m/2)+1]} \quad m \neq 2 \quad (7.35)$$

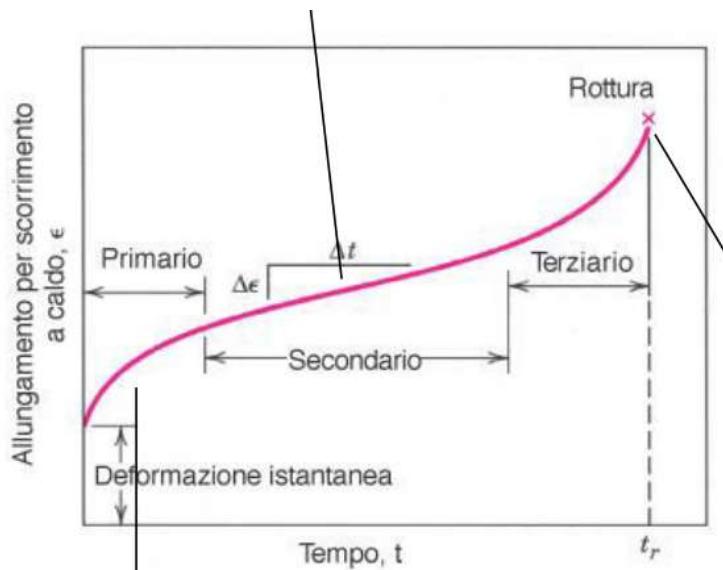
8.4 CREEP

Il *creep* (o *scorrimento viscoso*) è la deformazione di un materiale sottoposto a sforzo costante di tipo statico che si verifica nei materiali mantenuti per lunghi periodi ad alta temperatura. Tale fenomeno è presente nei materiali viscoelastici.

Definito come deformazione permanente di un materiale sottoposto a carico costante, il creep è funzione del tempo ed è normalmente un fenomeno indesiderato: si osserva per tutti i materiali, ma per i metalli diviene rilevante solo per temperature pari a $0.4T_f$ in cui T_f è la temperatura assoluta di fusione

Per molte apparecchiature che operano a elevate temperature, il creep dei metalli è il fattore che limita la massima temperatura a cui si può operare

PROVE DI COMPORTAMENTO A CREEP



Una tipica prova di scorrimento a caldo consiste nel sottoporre un provino ad un carico costante ad una determinata temperatura e misurare la deformazione in funzione del tempo

Deformazione istantanea: al momento dell'applicazione del carico si verifica una deformazione istantanea completamente elastica

Creep primario: è la prima regione della curva, in cui essa ha concavità verso il basso.

In un primo momento infatti, con lo scorrere del tempo la deformazione diventa sempre minore, e ciò accade perché il materiale sviluppa una resistenza al creep, ovvero si incrudisce

Creep secondario: è la zona centrale del grafico, in cui esso diventa una linea retta, per cui la deformazione cresce linearmente con lo scorrere del tempo

E' la fase più duratura (Most of component life spent here)

Questo accade poiché abbiamo un bilanciamento tra il processo di incrudimento e quello di recovery, che sono competitivi tra di loro.

Creep terziario: Terza regione del grafico, in cui si registra un'accelerazione della velocità di allungamento, fino alla rottura del materiale per creep, che avviene a causa di modifiche microstrutturali (separazione di bordi di grano, formazione di cricche, cavità e vuoti)

A basse temperature (minori di 0.4T_f) e basse sollecitazioni, i metalli mostrano creep primario, ma il creep secondario è trascurabile dal momento che la temperatura è troppo bassa perché il fenomeno possa essere governato dal recovery → prevale l'incrudimento

Due parametri fondamentali che si ricavano da queste prove sono:

1) **Velocità di creep stazionario:** è la pendenza del tratto di grafico del creep secondario, ed è importante per quei progetti che prevedono applicazioni a lungo termine, come nel caso di impianti nucleari che operano diverse decine d'anni

$$\underline{\varepsilon} = \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t}$$

2) **Tempo a rottura:** importante per situazioni di scorrimento relativamente brevi come le palette di turbine di aerei e ugelli nei motori dei razzi

EFFETTI DELLA TEMPERATURA E DEL CARICO SUL CREEP

Prove multiple di creep sono realizzate con diversi livelli di sollecitazione a temperatura costante oppure diverse temperature a sollecitazione costante

All'aumentare dello sforzo o della temperatura si nota che:

- 1) La deformazione istantanea è maggiore
- 2) Aumenta la velocità di creep stazionario
- 3) Diminuisce il tempo a rottura

Esiste una relazione matematica che lega la velocità di creep stazionario $\underline{\varepsilon}$ allo sforzo applicato e alla temperatura

$$\underline{\varepsilon} = K\sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{oppure} \quad \underline{\varepsilon} = K\sigma^n$$

Invece per il tempo a rottura viene utilizzato il parametro di Larson-Miller, che è tabulato per ogni materiale in base allo sforzo applicato e permette di trovare il tempo a rottura in base alla temperatura a cui esso è sottoposto

$$P(\text{Larson - Miller}) = T(20 + \log(tr))$$

La procedura di estrapolazione dei dati basata sul parametro di Larson Miller è importante per materiali esposti a creep per lunghi periodi di tempo, in cui i valori reali non sono ottenibili in laboratorio. In questo caso si effettuano prove di creep a temperature maggiori di quelle previste per periodi di tempo minori e livelli di sforzo comparabili, estrapolando poi i dati alle reali condizioni di esercizio

COSA INFLUENZA IL CREEP

Le proprietà di scorrimento a caldo dei metalli dipendono da diversi fattori, tra cui la temperatura di fusione, il modulo elastico e le dimensioni dei grani.

In generale vale il fatto che la resistenza al creep aumenta se il metallo ha un'elevata temperatura di fusione, se ha un elevato modulo elastico e se i grani sono grandi

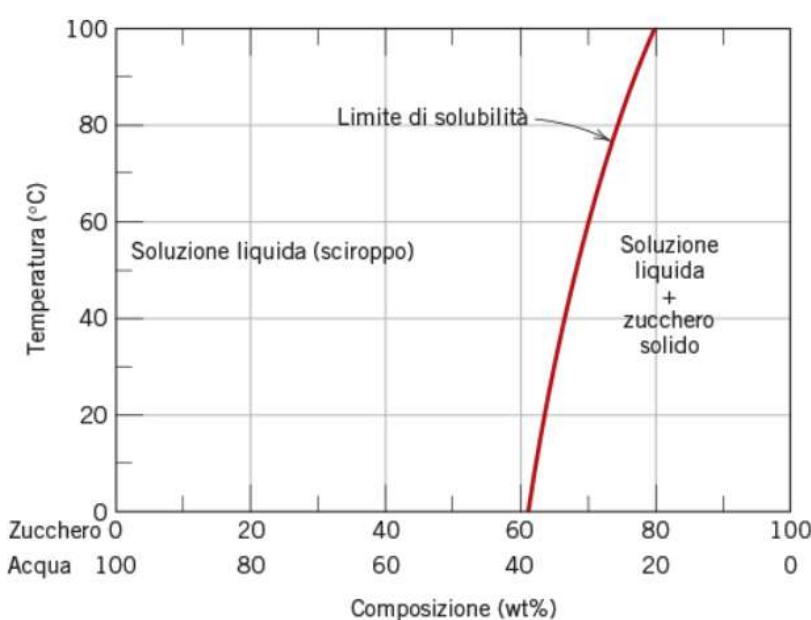
- Grani più piccoli consentono un maggiore scorrimento al loro bordo, e quindi elevate velocità di creep
 - ◆ Questo effetto è esattamente l'opposto di quello che si verifica alle basse temperature, in cui le dimensioni dei grani più piccole influenzano positivamente il comportamento meccanico (aumentano la resistenza e la tenacità poiché bloccano il movimento delle dislocazioni)

9. DIAGRAMMI DI STATO (o DI FASE)

Perché si studiano? La conoscenza dei diagrammi di fase per le leghe è importante in quanto esiste una stretta correlazione fra micro struttura e proprietà meccaniche. Infatti la nascita della microstruttura di una lega dipende dalle caratteristiche dei diagrammi di fasi. Inoltre forniscono importanti informazioni sulla fusione, sulla colata, sulla cristallizzazione e su altri fenomeni.

- **Limite di solubilità:** concentrazione massima di atomi di soluto che possono venire discolti nel solvente per formare una soluzione solido
 - ◆ Se viene aggiunto soluto extra si forma una seconda fase nella soluzione

Il limite di solubilità



Il limite di solubilità dello zucchero in acqua dipende dalla **temperatura** e può essere rappresentato graficamente in un diagramma dove la temperatura è riportata sulle ordinate e la **composizione** (in percentuale in peso di zucchero) è riportata sulle ascisse.

→ La somma delle concentrazioni ad ogni composizione deve essere uguale al 100% in peso.

A 20 °C, per esempio, la massima

solubilità dello zucchero nell'acqua è del 65% in peso

- *Sinistra della linea di solubilità:* esiste soltanto la soluzione liquida o sciropo.
- *Destra della linea limite di solubilità:* coesistono sia lo sciropo sia lo zucchero.

- **FASE:** Porzione omogenea di un sistema che ha caratteristiche chimiche e fisiche uniformi. Le fasi sono separate tra di loro da bordi definiti

- ◆ Quando in un sistema sono presenti più fasi, non è necessario che vi sia differenza sia nelle caratteristiche fisiche che in quelle chimiche, ciascuna avrà proprietà ben definite ed esisterà una superficie di separazione tra le fasi attraverso cui si avrà un discontinuo e repentino cambiamento delle caratteristiche chimiche e/o fisiche.

Tavolta un sistema monofasico è definito "omogeneo", mentre sistemi con due o più fasi sono definiti "miscele" o "sistemi eterogenei".

- **MICROSTUTTURA** : Le proprietà fisiche e il comportamento meccanico di un materiale dipendono spesso dalla sua microstruttura che si può osservare direttamente al microscopio, sia ottico che elettronico. Nelle leghe metalliche, la microstruttura è caratterizzata dal numero delle fasi presenti, dalla loro quantità relativa e dal modo in cui sono distribuite e disposte; dipende infatti da diversi parametri, quali la presenza degli elementi della lega, la loro concentrazione e il trattamento termico (vale a dire la temperatura raggiunta, la durata del mantenimento a quella temperatura e la velocità di raffreddamento fino alla temperatura ambiente). Dopo appropriata pulitura e attacco, è possibile distinguere le diverse fasi in base al loro aspetto. Per esempio, in una lega bifasica, una fase può apparire chiara e l'altra scura ma quando invece è presente solo una fase la topografia superficiale è uniforme ad eccezione dei bordi del grano che possono venire evidenziati.
- **EQUILIBRI DI FASE**: si riferisce all'equilibrio applicato ai sistemi in cui può esistere più di una fase. L'equilibrio di fase viene espresso dalla costanza nel tempo delle caratteristiche delle fasi di un sistema. Un esempio lo abbiamo trovato nel grafico sopra tra acqua e sciropo in cui si era venuto a creare un equilibrio di fase solido-liquido(in molti materiali che studieremo gli equilibri di fase saranno principalmente tra solo fasi solide).
- **EQUILIBRIO METASTABILE**: Siccome non basta conoscere gli stati di equilibrio e le strutture, ma si deve anche considerare la velocità con cui si stabiliscono e i fattori che influiscono sulla velocità, si può parlare anche di equilibrio metastabile che sono da un punto di vista pratico più importanti di quelle di equilibrio. Per esempio, diversi acciai e leghe di alluminio basano la loro resistenza sulla formazione di microstrutture metastabili prodotte durante trattamenti termici appositamente progettati

9.1 DIAGRAMMI DI STATO

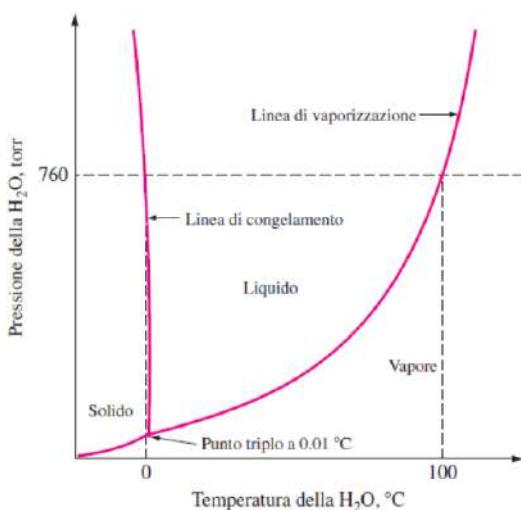


figura 9.1

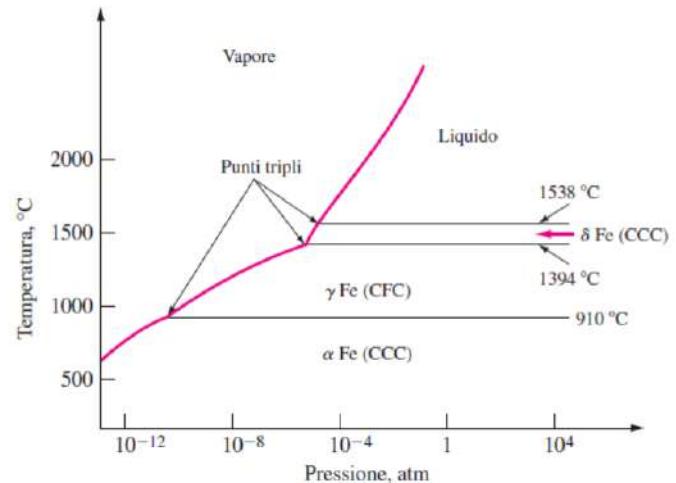


figura 9.2

I diagrammi di fase riportano le possibili combinazioni tra la temperatura, la pressione e la composizione siccome la struttura delle fasi dipende da questi tre parametri controllabili dall'esterno. Un diagramma di fase solitamente è costruito in condizioni di equilibrio e può fornire numerose indicazioni per prevedere molti aspetti del comportamento dei metalli

- Indica la solubilità solida di equilibrio di un elemento in un altro
- indica l'intervallo di temperatura nel quale avviene la solidificazione
- Indica la temperatura alla quale diverse fasi iniziano a fondere

La sostanza pura, di qualsiasi materiale, esiste come solido, liquido e vapore e le fasi sono separate da fasi limite.

Il più semplice diagramma di fase è quello relativo ad un sistema ad una componente, in cui la composizione diviene una costante (in quanto riferendosi ad una sostanza pura non è una variabile) e quindi le uniche variabili diventano la pressione e la temperatura (nella figura 9.1 in cui abbiamo solo l'H₂O mentre nella figura 9.2 abbiamo solo il ferro puro)

Come è costruito un diagramma di stato?

- 3 regioni del piano che rappresentano la fase solida, liquida e vapore
- punto triplo: punto in cui coesistono tutte e 3 le fasi
- Linee di equilibrio bifasiche: linee lungo le quali coesistono due fasi

Nel diagramma di fase del carbonio (destra) notiamo che esistono ben 3 punti tripli, perché sono presenti 3 fasi solide distinte (Fe- α , Fe- δ , Fe- γ), e pertanto ci sono anche delle linee di separazione tra fasi solide che hanno le stesse proprietà delle linee di separazione tra una fase solida e una liquida

Nei 3 punti tripli coesistono:

- 1) Fe- α solido, Fe- γ solido, vapore
- 2) Fe- γ , Fe- δ , vapore
- 3) vapore, liquido, Fe- δ

- ★ Da notare che i diagrammi di fase pressione-temperatura sono stati determinati sperimentalmente per un gran numero di sostanze e presentano le regioni di fase solida, liquida e vapore. Nei casi in cui allo stato solido esistano più fasi (forme allotropiche) comparirà sul diagramma una regione per ogni fase solida e, quindi, anche altri punti tripli.

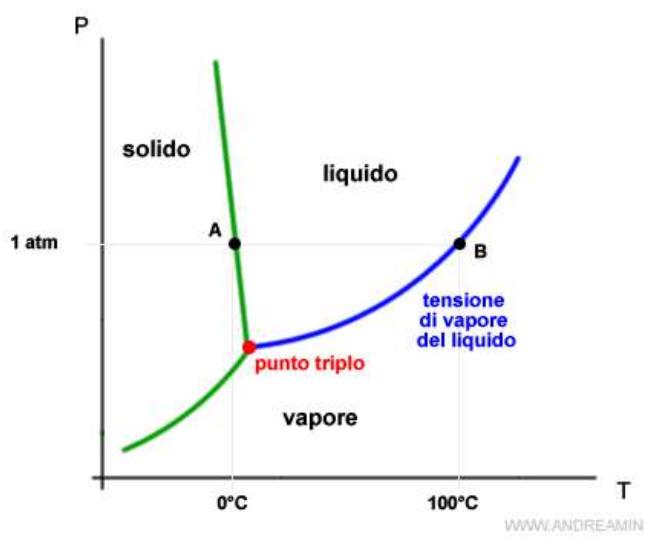
REGOLA DELLE FASI DI GIBBS

La regola delle fasi di Gibbs permette di calcolare il numero delle fasi che possono coesistere in un equilibrio in un determinato sistema

$$V = C + 2 - F$$

in cui:

- V = gradi di libertà → numero di variabili: pressione, temperatura e composizione che possono essere modificate indipendentemente senza che cambi il numero delle fasi in equilibrio nel sistema
- F = Numero delle fasi che coesistono nel sistema ideale
- C = Numero di componenti in un sistema (che di solito un componente C è un elemento, un composto o una soluzione del sistema)



Esempio: Poniamoci sulla linea di equilibrio bifasica liquido/vapore del diagramma di stato dell'acqua pura

- $F = 2$
- $C = 1$

$$\rightarrow V = 1 - 2 + 2 = 1$$

Ho una sola variabile indipendente, ciò significa che fissata la temperatura a piacere, la pressione deve avere un valore ben preciso e non posso determinarla a mio piacimento (e viceversa)

CURVA DI RAFFREDDAMENTO

Le curve di raffreddamento possono essere utilizzate per determinare le temperature di transizione di fase sia per i metalli puri, sia per le leghe

- Una curva di raffreddamento mette in relazione la temperatura e il tempo, partendo da una temperatura in cui il materiale si trova allo stato fuso fino ad arrivare alla temperatura ambiente, passando per il processo di solidificazione

Come anche per i diagrammi di fase, le curve di raffreddamento sono ottenute immaginando un processo di raffreddamento lento, in condizioni di equilibrio.

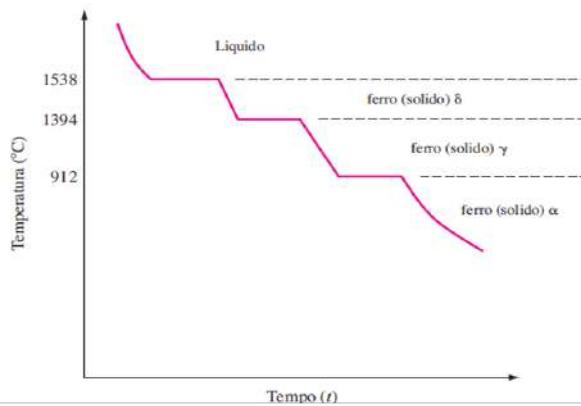
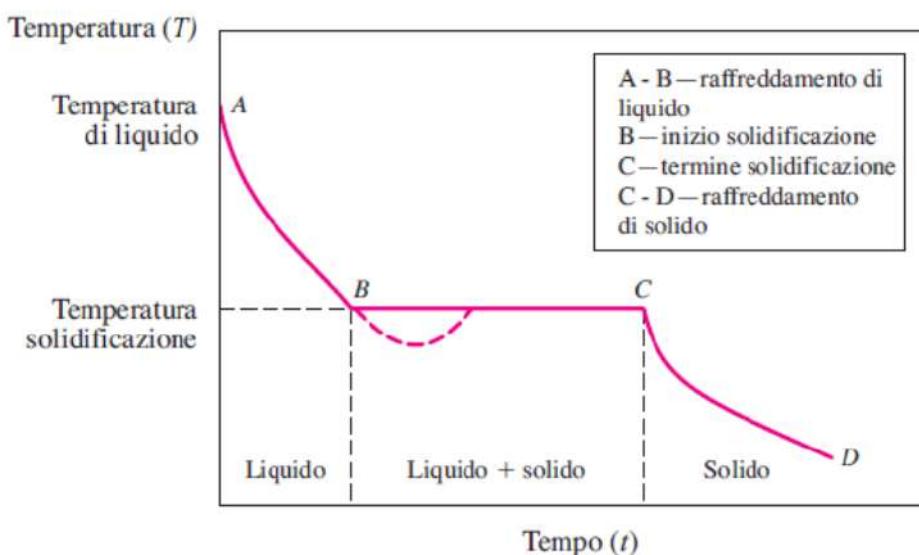


Grafico 9.3 Curva di raffreddamento per una lega binaria isomorfa del ferro



Curva raffreddamento metallo puro

- **AB:** Raffreddamento fino alla temperatura di solidificazione
- **BC:** “plateau” o “regione di arresto termico”, la curva di raffreddamento diventa piana in quando la temperatura rimane costante fino alla completa solidificazione del metallo.
 - Ciò è possibile perché c’è un bilancio tra il calore perso dal metallo attraverso lo stampo e il calore latente fornito dal metallo che solidifica
 - perdita di calore = calore fornito per la solidificazione del metallo
- **CD:** Nonostante il metallo abbia completato la solidificazione, si procede raffreddando sotto il punto di fusione per portarlo a temperatura ambiente.
 - Questo processo è necessario perché al fine di formare i nuclei solidi per il processo di solidificazione, è richiesto un grado di sottoraffreddamento
- ★ Da notare che le leghe solidificano in un intervallo di temperature e per cui non abbiamo arresto termico come per i metalli puri (lo vediamo dai due grafici sopra diversi)

9.2 LEGHE BINARIE ISOMORFE

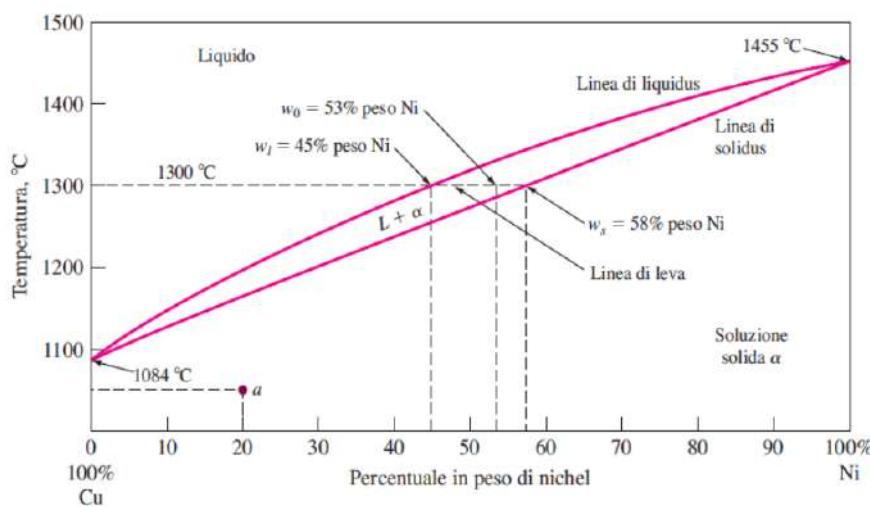
In questo capitolo, il diagramma di stato verrà costruito usando condizioni di raffreddamento molto lente, prossime a quelle di equilibrio.

Una lega binaria è una lega formata da due metalli, in particolare una loro miscela omogenea: poiché ognuno degli elementi metallici è considerato un componente separato, la lega binaria si considera un sistema a 2 componenti ($C = 2$). Qualche volta anche un composto in una lega può essere considerato un componente separato. Per esempio, gli acciai al carbonio, che contengono principalmente Fe e carburo di ferro (Fe_3C), sono considerati sistemi a due componenti.

→ **LEGA ISOMORFA:** Lega binaria in cui i due elementi sono completamente solubili l'uno nell'altro sia allo stato liquido che a quello solido e in questi sistemi esiste solo un tipo di struttura cristallina. Un'importante lega binaria isomorfa è la lega Cu-Ni (Rame-Nichel)

◆ Seguono le regole di *Hume-Rothery* per la solubilità:

- 1.devono avere la stessa struttura cristallina (Nichel e Rame sono tutte e due CCC)
- 2.devono avere raggi atomici simili(<15%)
- 3.Non devono reagire: per cui devono avere una bassa differenza di elettronegatività
4. Devono avere la stessa valenza (o simile)



Nel diagramma si riporta T sull'asse delle y e la composizione percentuale in peso sulle x
Il diagramma è ottenuto per raffreddamento lento in condizioni di equilibrio a P atmosferica(e non è valido per descrivere leghe che sono state raffreddate rapidamente attraverso l'intervallo di temperatura di solidificazione).

La linea superiore è detta “*linea di liquidus*”, e l’area soprastante corrisponde alla regione di stabilità della fase liquida

La linea inferiore è detta “*linea di solidus*” e l’area sottostante rappresenta la regione di stabilità della fase solida

L’area compresa tra le due linee rappresenta una regione bifasica, dove coesistono entrambe le fasi

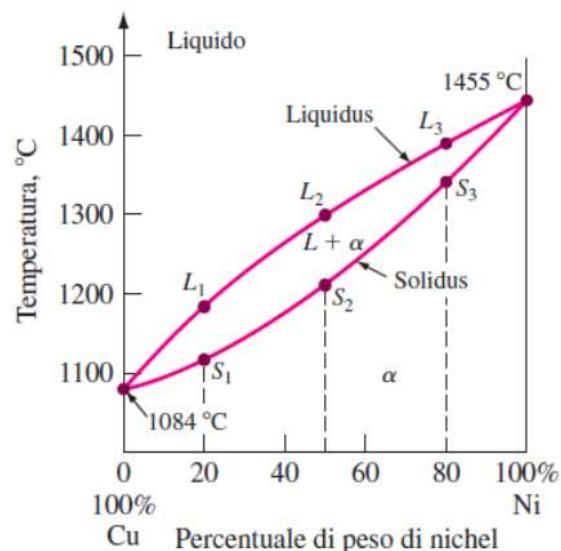
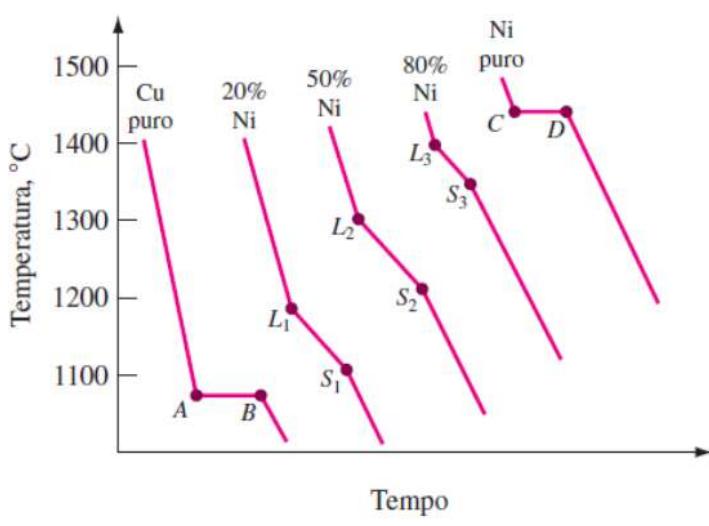
Come si costruisce un diagramma di stato di equilibrio binari di due componenti completamente solubili l’uno nell’altro allo stato solido?

Si parte da una serie di curve di raffreddamento liquido-solido: Per i metalli puri come Ni e Cu è ben visibile la regione di arresto termico o plateau, mentre per le leghe vi sono dei cambiamenti di pendenza in corrispondenza delle curve di liquidus e solidus.

Pertanto costruendo tante linee di raffreddamento per composizioni di lega intermedie, si possono tracciare più accuratamente le linee di solidus e liquidus e quindi il diagramma di stato della lega

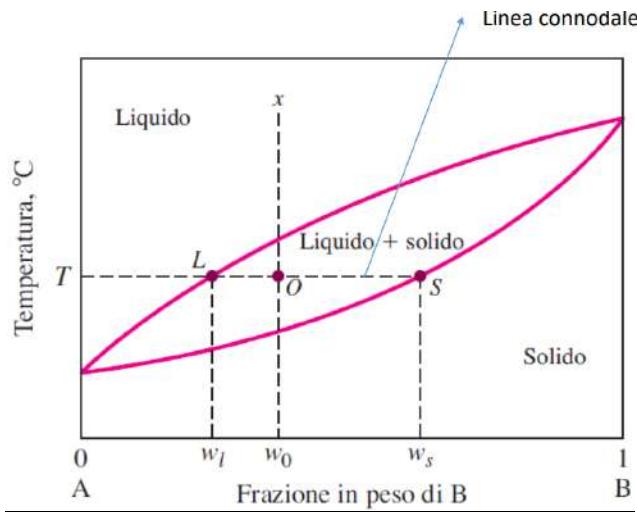
La diminuzione della velocità di raffreddamento nelle leghe è dovuta al fatto che durante la solidificazione si libera il calore latente di solidificazione, che deve essere smaltito; pertanto la solidificazione inizia ad una specifica temperatura e termina ad una temperatura inferiore

➤ **Le leghe solidificano in un intervallo di temperature:** quando ci si riferisce alla temperatura di solidificazione di una lega metallica, stiamo parlando della temperatura alla quale il processo di solidificazione è completo ed infatti le curve di raffreddamento non contengono la regione di arresto termico e pertanto la solidificazione inizia a una specifica temperatura e termina a una temperatura inferiore come presentato dai simboli Le S.



REGOLA DELLA LEVA

“La regola della leva serve a calcolare le percentuali in peso delle fasi in una qualsiasi regione bifasica di un diagramma di stato”



- Frazione in peso della fase solida: $X_s = \frac{LO}{LS} = \frac{w_o - w_l}{w_s - w_l}$
- Frazione in peso della fase liquida: $X_l = \frac{SO}{LS} = \frac{w_s - w_o}{w_s - w_l}$

In cui

- X_s è la frazione di peso della fase solida
- X_l è la frazione di peso della fase liquida
- w_o è la frazione di peso di B in A
- w_l è la frazione di peso della fase liquida di B
- w_s è la frazione di peso della fase solida di B

Queste equazioni affermano che la frazione in peso di una fase in una lega bifasica è pari al rapporto tra la lunghezza del segmento sulla linea orizzontale che si trova dalla parte opposta rispetto alla lega di interesse (più lontano dalla fase di cui si vuole calcolare la frazione di peso) e l'intero segmento

9.2 EVOLUZIONE DELLA MICROSTRUTTURA NELLE LEGHE ISOMORFE

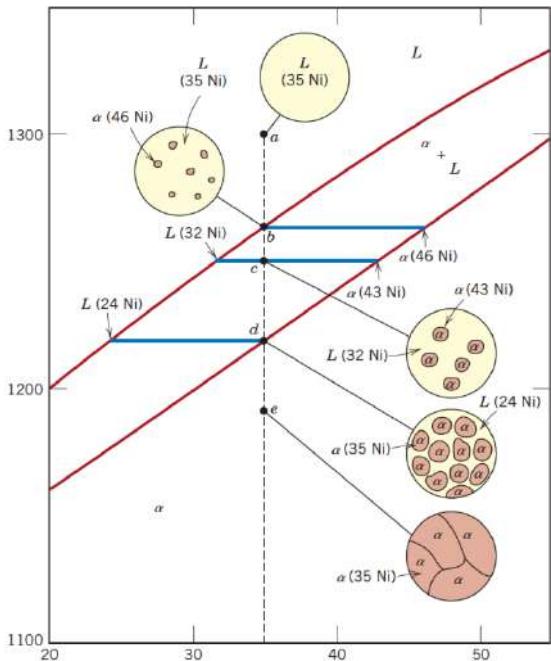
Esaminiamo come, nel corso della solidificazione, si evolve la microstruttura che compare nelle leghe isomorfe

E' possibile condurre la solidificazione in due modi distinti:

- Raffreddamento lento: viene costantemente assicurato l'equilibrio di fase e si parla di “raffreddamento di equilibrio” ed avremo diagrammi di stato che abbiamo studiato nel capitolo precedente
- Raffreddamento veloce: le leghe vengono fatte solidificare attraversando le regioni bifasiche liquido + solido per cui al diminuire della temperatura, si verificano fenomeni di diffusione allo stato solido: dal momento che allo stato solido la diffusione atomica è

molto lenta, è richiesto un lungo periodo di tempo per eliminare i gradienti di concentrazione, quindi la microstruttura di leghe ottenute con processi di solidificazione industriale è caratterizzata di solito da una struttura con grani di composizione chimica disomogenea. In questo caso anche i diagrammi di stato saranno diversi ed avremo infatti linee di solidus di non equilibrio.

RAFFREDDAMENTO DI EQUILIBRIO



Funzionamento e lettura del grafico

Considero il sistema Cu-Ni e prendo il diagramma di fase (in particolare l'intervallo di temperature che interessa la solidificazione)

La solidificazione viene rappresentata come una linea verticale tratteggiata da percorrere verso il basso, ed è tracciata in corrispondenza delle ascisse di interesse (in questo caso si considera una lega al 35% di Nichel)

Punto a: La lega è completamente liquida, ed è composta al 35% in peso da Nichel e al 65% in Rame

Punto b: ci troviamo sulla linea di liquidus, dove inizia a formarsi il primo solido, la cui percentuale si individua sulla linea di solidus (traccio una linea

orizzontale dal punto b e guardo dove interseca la linea di solidus) → il solido che inizia a formarsi avrà composizione al 46% in Nichel e 54% in Rame, mentre la parte liquida è ancora al 35% in Nichel e 65% in Rame

Punto c: Il solido continua a crescere e cambia composizione; adesso nella fase solida ho 43% Ni e 57% Cu, mentre nella fase liquida ho 32% Ni e 68% Cu

Punto d: Nella fase solida ho 35% Ni e 65% Cu, mentre nella fase liquida 24% Ni e 76% Cu

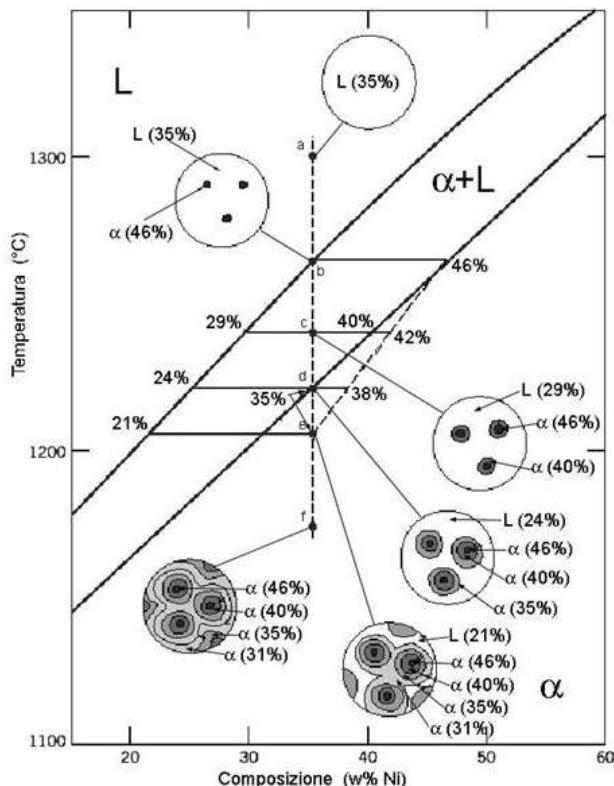
Punto e: Fine della fase di solidificazione, infatti non ho più la fase liquida. La composizione in peso è 35% Nichel e 65% Rame come all'inizio.

C'è da dire che questo processo di solidificazione si realizza soltanto con velocità di raffreddamento molto basse: questo è necessario perché, al variare della temperatura, si devono realizzare continue modifiche della composizione della fase liquida e della fase solida in accordo col diagramma di fase.

Queste modifiche avvengono tramite diffusione attraverso l'interfaccia tra la fase liquida e quella solida, e poiché la diffusione dipende dal tempo, è necessario che per ogni temperatura si deve dare un tempo sufficiente per consentire un appropriato riaggiustamento della composizione

- Nella maggior parte dei processi reali ciò non avviene, e si ha raffreddamento non di equilibrio

RAFFREDDAMENTO DI NON EQUILIBRIO



L'unica cosa differente rispetto al raffreddamento di equilibrio sta nel fatto che nel raffreddamento di non equilibrio (rapido raffreddamento) avrà dei gradienti di concentrazioni diversi dall'interno verso l'esterno (grani disomogenei).

Ad esempio, poiché la diffusione nella fase solida alfa è relativamente bassa, essa potrebbe al punto b' non aver cambiato la composizione Cu-Ni in maniera apprezzabile (cioè si può trovare ancora al 46% Ni nonostante sulla linea di solido si legga 40% Ni): pertanto al punto c la composizione media dei grani di solido che si sono formati viene espressa dalla **composizione media pesata in volume per ogni grano (42%Ni)**

Questo prosegue anche per gli altri punti, e quindi la curva di solidus risulta scivolata verso contenuti di Nickel più elevati

Il grado di scostamento della linea di solidus di non equilibrio e quella di equilibrio dipende dalla velocità di raffreddamento: più lenta è la velocità, minore è lo scostamento

Per ovviare questo problema della formazione di grani disomogenei, i lingotti ottenuti per colata o i getti vengono riscaldati a elevate temperature per accelerare la diffusione allo stato solido; questo processo si chiama omogeneizzazione perché produce una struttura omogenea nella lega. La temperatura di omogeneizzazione deve essere inferiore al più basso punto di fusione di ciascun componente della lega altrimenti si verificherebbero fenomeni di incipiente fusione (portando ad una diminuzione di resistenza o duttilità della lega in quanto la lega incomincia a fondere)

Alcune importanti conseguenze per le leghe isomorfe che solidificano in condizioni di non equilibrio:

- **SEGREGAZIONE**: Processo che si verifica col raffreddamento di non equilibrio, che vede la distribuzione dei due elementi della lega non uniforme.

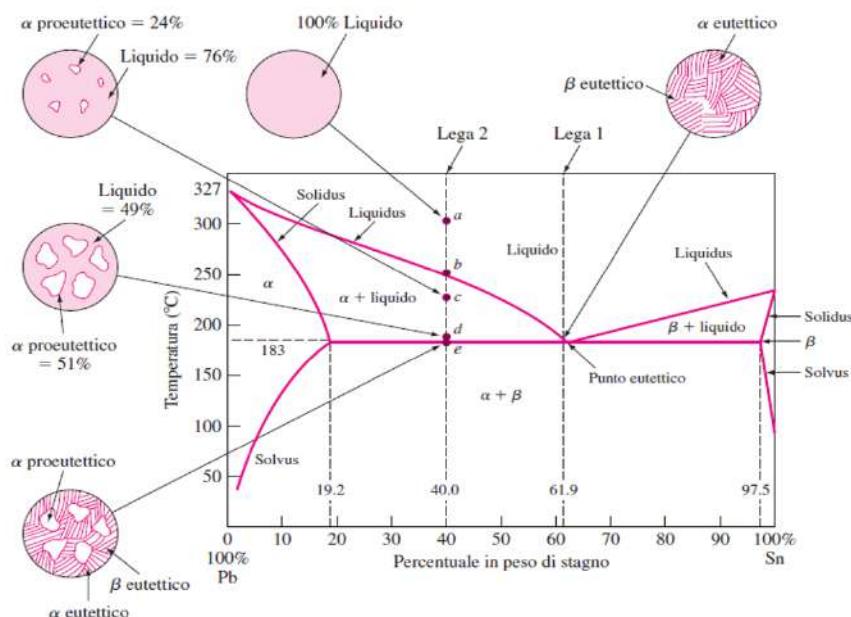
In tale processo si stabiliscono gradienti di concentrazione attraverso i grani: il centro del grano, che è il primo a solidificare, è ricca dell'elemento più altopondente, mentre la

concentrazione dell'elemento più bassofondente cresce allontanandosi dal centro: questa struttura si chiama **Struttura a nocciolo**: le cui proprietà sono peggiori rispetto all'ideale: se riscaldo di nuovo le regioni ai bordi di grano fondono prima perché più ricche di bassofondente

9.3 PROPRIETÀ MECCANICHE DELLE LEGHE ISOMORFE

Siccome per tutte le temperature e le composizioni inferiori alla temperatura di fusione del componente più bassofondente, esiste solo una singola fase solida, per ottenere un aumento della resistenza e della durezza, ciascun componente viene rinforzato per aggiunta dell'altro componente.

9.4 SISTEMI BINARI EUTETTICI



→ **LEGA EUTETTICA:** Leghe binarie costituite da metalli con limitata solubilità allo stato solido, come per esempio il sistema Piombo-Stagno

Le regioni di limitata solubilità solida sono dette fase- α e fase- β e si trovano agli estremi del diagramma, limitate dalle curve di confine che rappresentano il limite di solubilità.

La fase- α è una soluzione solida ricca di Piombo in cui può disciogliersi, in soluzione solida a 183°, un massimo del 19.2% di Stagno

La fase- β è una soluzione solida ricca di Stagno in cui può disciogliersi in soluzione solida a 183°, un massimo del 2.5% di Piombo

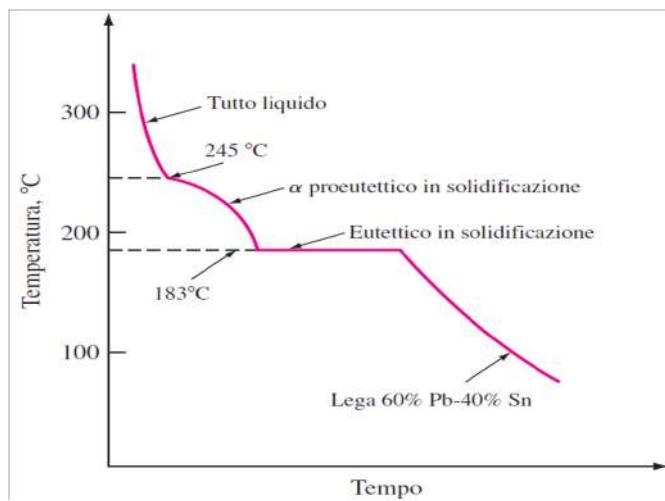
Per temperature più basse di 183° la massima solubilità di Stagno o Piombo segue la curva di **solvus**, mentre per temperature più alte segue la curva di **solidus**.

→ **COMPOSIZIONE EUTETTICA:** La composizione eutettica di una particolare lega binaria eutettica è una composizione specifica della lega che solidifica ad una temperatura più

bassa rispetto a tutte le altre composizioni (nel caso del sistema Pb-Sn la composizione eutettica è 61.9% Sn e 38.1% Pb, che solidifica a 183° (**TEMPERATURA EUTETTICA**).

- ◆ **PUNTO EUTETTICO:** Punto dato dall'intersezione della composizione eutettica con la temperatura eutettica (183°)
- **TRASFORMAZIONE EUTETTICA:** Quando il liquido di composizione eutettica viene raffreddato lentamente alla temperatura eutettica, il liquido monofase si trasforma simultaneamente in due fasi solide (soluzioni solide α e β). Siccome avviene ad una specifica temperatura e composizione di lega, che non possono essere variate (in accordo con la regola delle fasi di Gibbs, $V=0$) si chiama anche **TRASFORMAZIONE INVARIANTE** (ne incontreremo altri 4 tipi: peritettica, monotettica, eutettoidica e peritettoidica)

Equazione trasformazione eutettica: liquido \rightarrow soluzione solida α + soluzione solida β



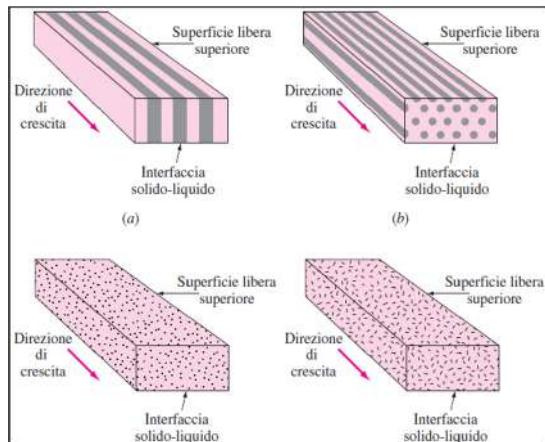
Consideriamo una curva di raffreddamento della lega 60% Pb-40% Sn

- ❖ Le composizioni a sinistra del punto di eutettico sono dette **IPOEUTETTICHE**
- ❖ Le composizioni a destra del punto di eutettico sono dette invece **IPEREUTETTICHE**
- ❖ A circa 245°C si forma il primo solido che si chiamerà **PRIMARIO O PROEUTETTICO ALFA (o SOLIDO)**. Il termine proeutettico alfa è usato per distinguere questo costituente dalla fase alfa che si forma a più bassa temperatura,

durante la trasformazione eutettica.

- ❖ Alla temperatura eutettica (183 °C) tutto il liquido rimasto solidifica seguendo la trasformazione eutettica
- ❖ A trasformazione eutettica completata, la lega è costituita da fase proeutettico alfa e da una miscela eutettica di fase α (19.2% Sn) e di fase β (97.5% Sn).

➤ Da notare che in una trasformazione eutettica binaria, le due fasi solide ($\alpha + \beta$) possono avere diverse morfologie:



a. Lamellare

b. Fibroso

c. Globulare

d. Aciculare

La forma che sarà creata dipende da molti fattori. Di primaria importanza è la minimizzazione dell'energia libera all'interfaccia $\alpha - \beta$. Un altro fattore importante è il modo in cui le due fasi ($\alpha + \beta$) sono nucleate e si accrescono.

9.4 LEGHE BINARIE PERITETTICHE

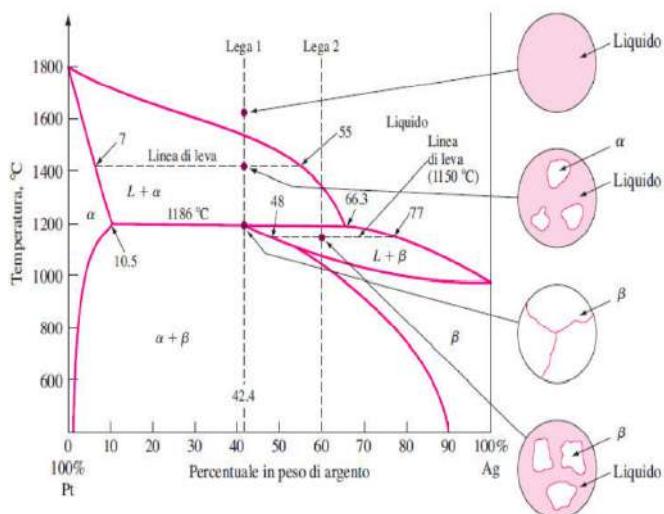
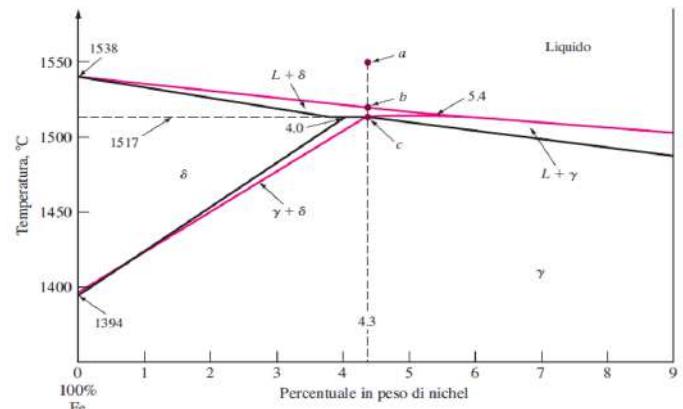


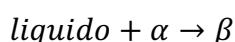
Grafico 9.41

9.42



Grafico

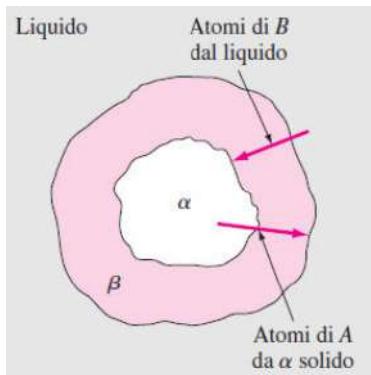
TRASFORMAZIONE PERITETTICA : è un altro tipo di trasformazione invariante. Si ha quando una fase liquida reagisce con una fase solida per formare una nuova fase solida, diversa dalla precedente(per cui le temperature di fusione dei due componenti sono diverse)



Questa trasformazione avviene quando una lega di composizione peritettica viene raffreddata lentamente al di sotto della temperatura peritettica.

Due esempi di due metalli con punti di fusione molto diversi:

- Argento/Platino(Grafico 9.41): la reazione(o trasformazione) peritettica $L + \alpha \rightarrow \beta$ avviene a 42.4 % Ag e a 1186 °C.
- Nichel/Ferro (Grafico 9.42):la reazione peritettica avviene quando una lega di Fe- 4.3%Ni in peso raffredda lentamente e passa per la temperatura peritettica pari a 1517 °C
- Da notare che durante un raffreddamento in condizioni di equilibrio oppure molto lento di una lega di composizione peritettica attraverso la temperatura



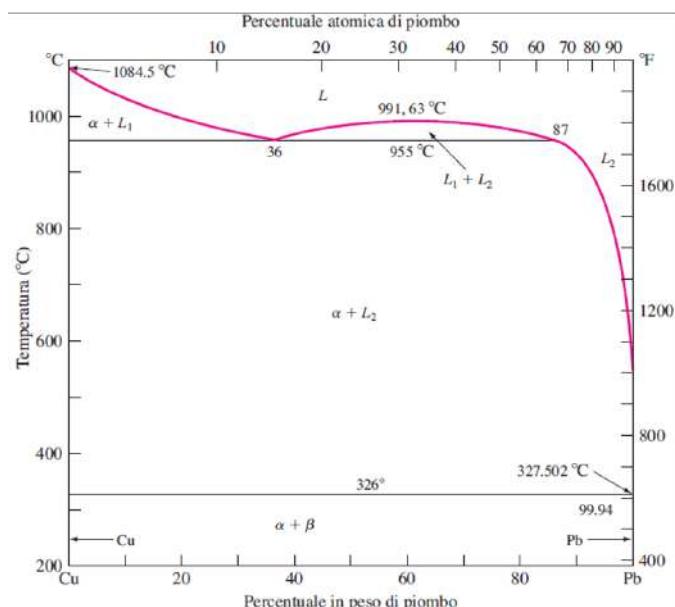
peritettica,tutta la fase solida α reagisce con tutto il liquido per produrre una nuova fase solida β

- Quando invece il raffreddamento avviene velocemente, avviene un fenomeno di non equilibrio detto di CIRCONDAMENTO:
- La fase beta formatasi dalla trasformazione peritettica circonda la fase alfa

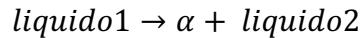
→La fase beta è una fase solida, pertanto ha diffusione molto bassa, e circondando la fase alfa costituisce una barriera alla diffusione e la trasformazione peritettica procede a velocità sempre minori

→ Si notano grani disomogenei

9.4 SISTEMI BINARI MONOTETTICI



TRASFORMAZIONE MONOTETTICA → è un'altra trasformazione invariante con presenza di tre fasi in cui una fase liquida si trasforma in una fase solida e in una fase liquida diversa.



In determinati intervalli di composizione, i due liquidi sono fra loro immiscibili, come l'olio nell'acqua, e quindi costituiscono due fasi distinte.

- Una trasformazione di questo tipo avviene nel sistema rame-piombo (Cu-Pb) a 955 C° e 63% Pb (riportato nel grafico sopra): in particolare nel diagramma si stava Cu/Pb, si ha un punto eutettico a 326 °C e 99.94% Pb e di conseguenza a T ambiente abbiamo le soluzioni solide di Piombo quasi puro(0,007% Cu) e di Cu quasi puro (0,005% di Pb)

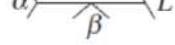
A livello pratico, aggiungere(in piccoli tenori) il piombo in molte leghe serve a facilitare la lavorazione alle macchine utensili delle leghe(riducendone la duttilità quanto basta per causare il distacco del truciolo dal pezzo di lavorazione). Viene anche impiegato per realizzare cuscinetti riducendo così l'attrito.

TRASFORMAZIONE EUTETTOIDICA → è un'altra trasformazione invariante ed è uguale alla trasformazione eutettica ma con la differenza che la fase che reagisce è solida(e non è liquida)

TRASFORMAZIONE PERITETTOIDICA → è un'altra trasformazione invariante ed è uguale alla trasformazione peritetica ma con la differenza che reagiscono due fasi solide per formare una nuova fase solida(invece di avere una fase solida che reagisce con una fase liquida per dare una fase solida).

Questa riportata è una tabella riassuntiva:

Tabella 8.1 Fasi e tipi di reazioni invarianti che avvengono nei diagrammi di fase binari

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

9.5 DIAGRAMMI DI STATO CON FASI E COMPOSTI INTERMEDI

Molti diagrammi di stato sono invece complessi e mostrano spesso fasi o composti intermedi: nella terminologia dei diagrammi è stato conveniente distinguere tra due soluzioni solide

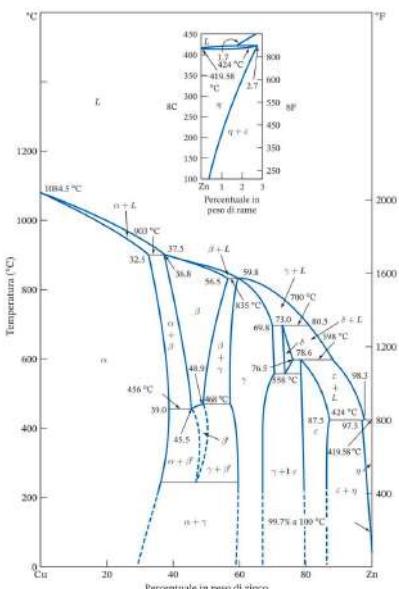
- Fasi limite: soluzioni solide presenti alle estremità dei diagrammi di stato, confinanti con i componenti puri
- Fasi intermedie: Soluzioni solide che si hanno in un intervallo di composizione di esistenza interno al diagramma di stato e, in un diagramma binario, sono separate dalle altre fasi da regioni bifasiche.

→ Le fasi intermedie sono soluzioni solide che si hanno in un intervallo di composizione di esistenza interno al diagramma di stato e, in un diagramma binario, sono separate dalle altre fasi da regioni bifasiche;

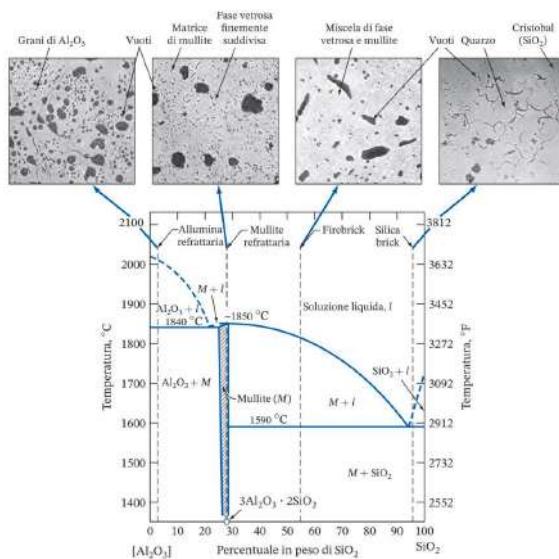
→ Se il composto intermedio è formato da due metalli, il materiale risultante è un materiale cristallino detto composto intermetallico o, semplicemente, intermetallo.

→ il diagramma di stato di equilibrio rame-zinco (Cu-Zn) ha, per esempio, sia fasi limite sia fasi intermedie: α e η sono fasi limite, mentre β , γ , δ sono fasi intermedie.

→ Il diagramma Cu-Zn presenta cinque punti invarianti peritettici e un punto invariante eutettoidico nel punto più basso della regione della fase intermedia δ .



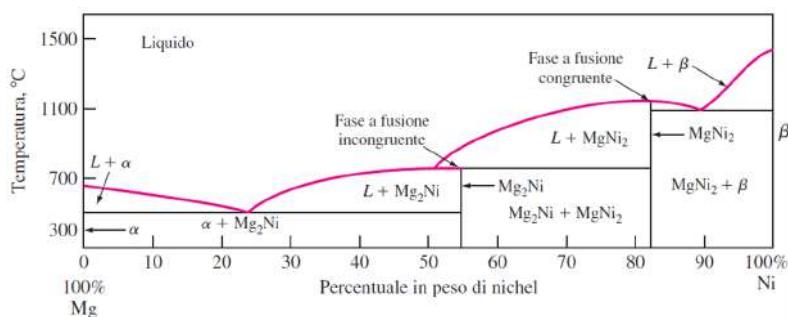
Fasi intermedie nei ceramici:



→ Le fasi intermedie non sono presenti solo nei diagrammi di stato binari dei materiali metallici; nel diagramma di stato del sistema ceramico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ si forma una fase intermedia chiamata mullite, costituita dal composto $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

* 2SiO_2

Fasi intermedie nei composti intermetallici:

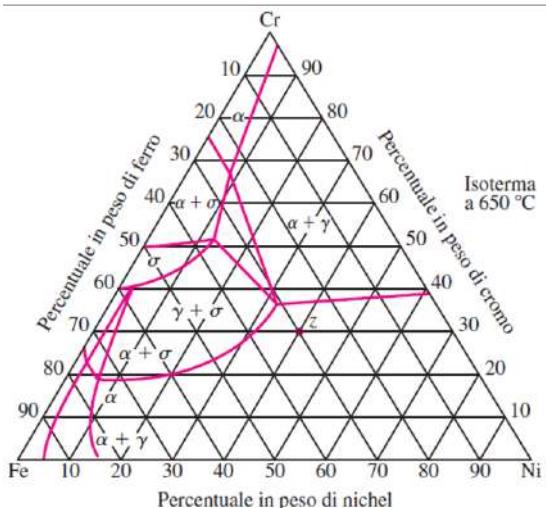


→ Il diagramma di stato di equilibrio magnesio-nichel (Mg-Ni) contiene i composti intermetallici Mg_2Ni e MgNi_2 , con legame essenzialmente metallico e composizione stechiometrica definita.

→ Questo diagramma contiene

- ❖ MgNi_2 che è un composto con fusione *congruente* poiché mantiene costante al suo composizione fino al punto di fusione.
- ❖ Mg_2Ni che è un composto con fusione incongruente poiché, quando viene riscaldato subisce una decomposizione peritetica a 761 C° nelle fasi liquida e MgNi_2 .

9.5 DIAGRAMMI DI STATO TERNARI



es. ferro-cromo-nichel

→ le composizioni sono rappresentate in un triangolo equilatero, dove i componenti puri si trovano ai vertici

→ sono validi per una pressione costante di 1 atm

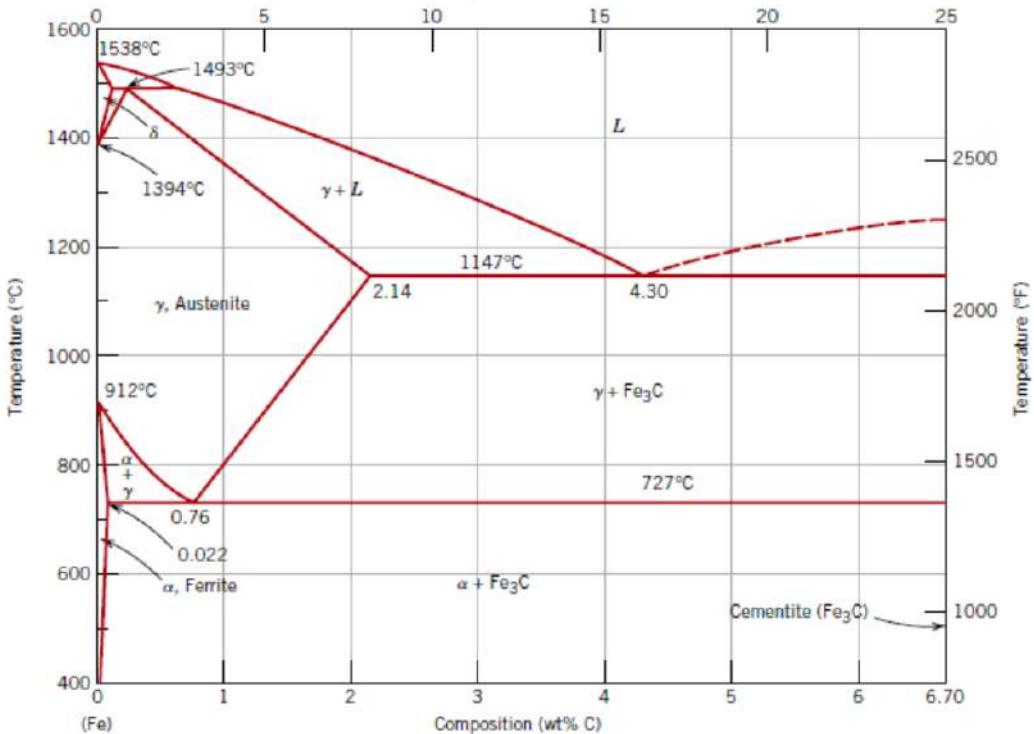
→ La temperatura è uniforme all'intero diagramma di stato → SEZIONE ISOTERMA

→ La composizione di ogni metallo in ogni punto del diagramma di stato può essere trovato disegnando una perpendicolare dal vertice del metallo puro al lato opposto e calcolando la lunghezza % della linea a quel punto

9. DIAGRAMMA FERRO-CARBONIO

Le leghe ferro-carbonio che contengono da una percentuale molto bassa (circa lo 0.03%) all'1,2% di carbonio, dallo 0.25 all'1% di manganese e quantità minori di altri elementi sono dette "acciai al carbonio"

Le fasi presenti in queste leghe binarie raffreddate molto lentamente e con percentuali di carbonio fino al 6.67% sono mostrate nel diagramma di stato ferro-carbonio

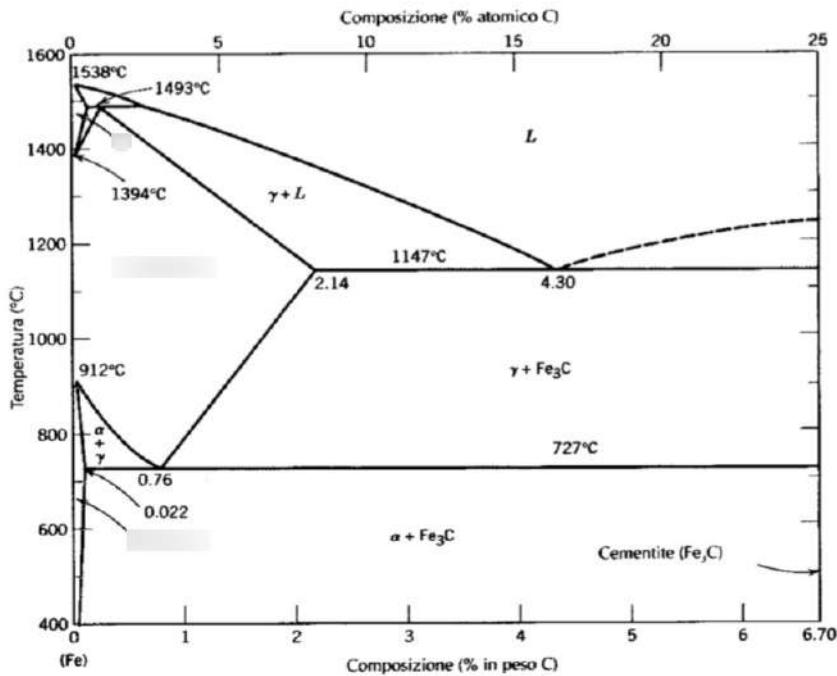


Il diagramma ferro-carbonio contiene 4 fasi solide:

- **Ferrite- α :** è la soluzione solida interstiziale del carbonio nel reticolo cristallino CCC del ferro- α . Il carbonio è solo parzialmente solubile nella ferrite- α , raggiungendo una massima solubilità solida pari a 0.022% a 727°
- **Austenite (γ):** è la soluzione solida interstiziale del carbonio nel ferro- γ , il quale ha un reticolo cristallino del tipo CFC. La solubilità è maggiore qui
- **Cementite (Fe3C):** il composto intermetallico Fe3C ha un limite trascurabile di solubilità, e una composizione del 6.67% di C e 93.3% di Fe.
La cementite non è in realtà una fase di equilibrio, perché in alcune condizioni può decomporsi nelle fasi più stabili di ferro e carbonio; tuttavia per la maggior parte delle condizioni pratiche il fe3C è molto stabile e può essere quindi trattato come una fase di equilibrio
 - Il 6,70% di in peso di C corrisponde al 100% di Fe3C (Cementite)
- **Ferrite- δ :** è la soluzione solida interstiziale del carbonio nel ferro δ , che ha struttura CCC. Nonostante la struttura è la stessa della ferrite α , la costante reticolare è maggiore, e la solubilità del carbonio è dello 0.09% a 1495°

REAZIONI INVARIANTI NEL DIAGRAMMA DI STATO FERRO-CARBONIO

Nel diagramma di stato ferro-carbonio abbiamo 3 trasformazioni invarianti



- **Trasformazione peritetica:** liquido (0.53%C) + δ (0.09%C) \rightarrow γ (0,17%C)
 - ◆ Questa trasformazione avviene a 1495°C
- **Trasformazione eutettica:** liquido (4.3%C) \rightarrow austenite γ (2.11%C) + Fe_3C (6.67%C)
 - ◆ Questa trasformazione avviene a 1148°C
- **Trasformazione eutettoidica:** austenite γ (0.77%C) \rightarrow ferrite α (0.022%C) + Fe_3C (6.67%C)
 - ◆ Questa trasformazione avviene a 727°C

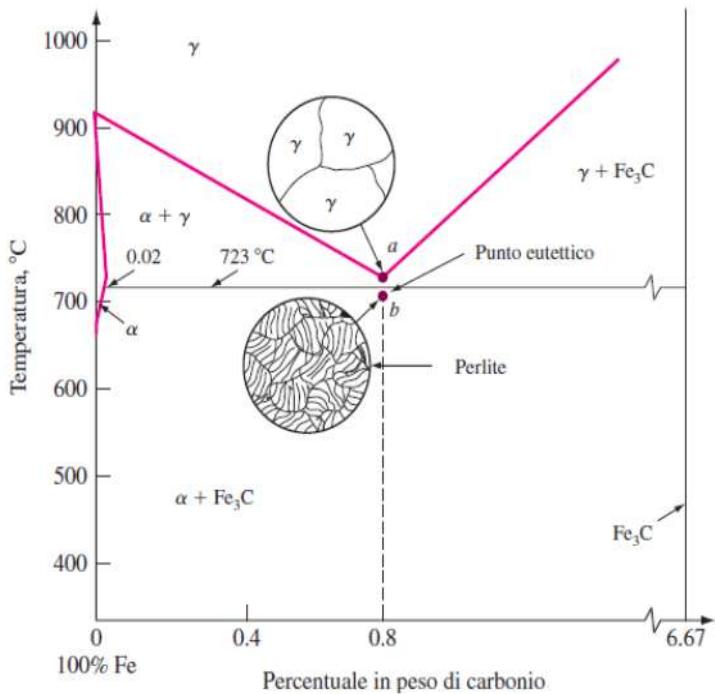
9.1 ACCIAI EUTETTOIDICI E RAFFREDDAMENTO EUTETTOIDICO

La trasformazione eutettoidica nel diagramma ferro-carbonio, che avviene completamente allo stato solido, è importante per alcuni dei trattamenti termici degli acciai al carbonio:

- **Acciai eutettoidici:** quegli acciai al carbonio che contengono lo 0.77% di carbonio. Quando questi acciai vengono raffreddati al di sotto di 727°C si forma una struttura completamente eutettoidica di ferrite alfa e Fe_3C
- **Acciai ipoeutettoidici:** Acciai che contengono meno dello 0.77% di Carbonio
- **Acciai ipereutettoidici:** Acciai che contengono più dello 0.77% di Carbonio

Ciò che differenzia questi acciai è il comportamento che hanno a seguito di raffreddamento al di sotto della temperatura eutettoidica, in quanto portano alla formazione di composti diversi tra di loro

RAFFREDDAMENTO DI ACCIAI EUTETTOIDICI



Se un campione di acciaio eutettoidico (acciaio con 0.77%) è mantenuto ad una temperatura costante di 750°C la sua struttura diventa austenite omogenea

➤ Austenitizzazione

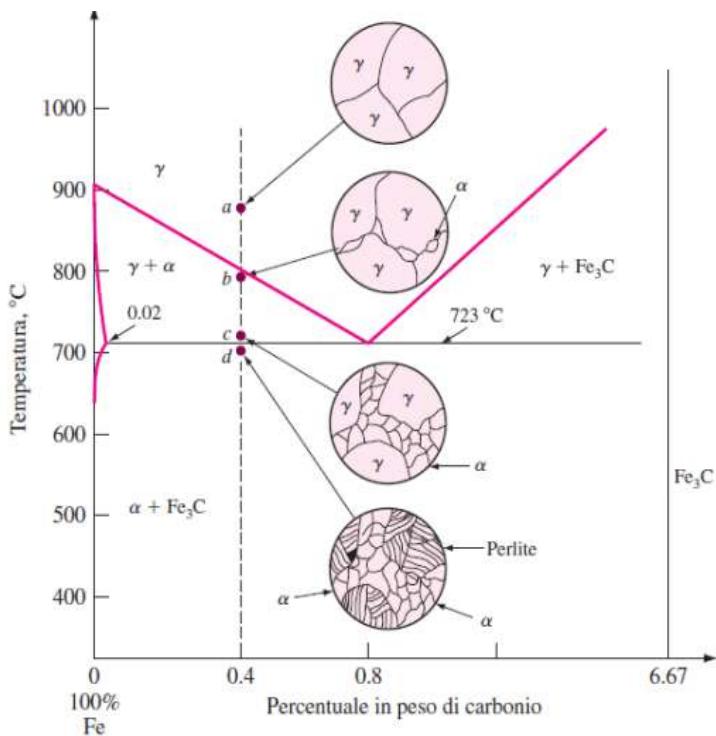
Cosa accade se da tale temperatura raffreddiamo gradualmente l'acciaio al di sotto di 727°C?

L'intera struttura di austenite si trasforma in una struttura lamellare di laminette alternate di ferrite- α e cementite Fe_3C

➤ Perlite: denominata così perché somiglia alla madreperla, rimane pressoché invariata da 727°C alla

temperatura ambiente, in quanto in questo intervallo di temperatura la composizione di Ferro e di Carbonio nella fase ferrite- α e cementite Fe_3C resta invariata

RAFFREDDAMENTO ACCIAI IPOEUTETTOIDICI



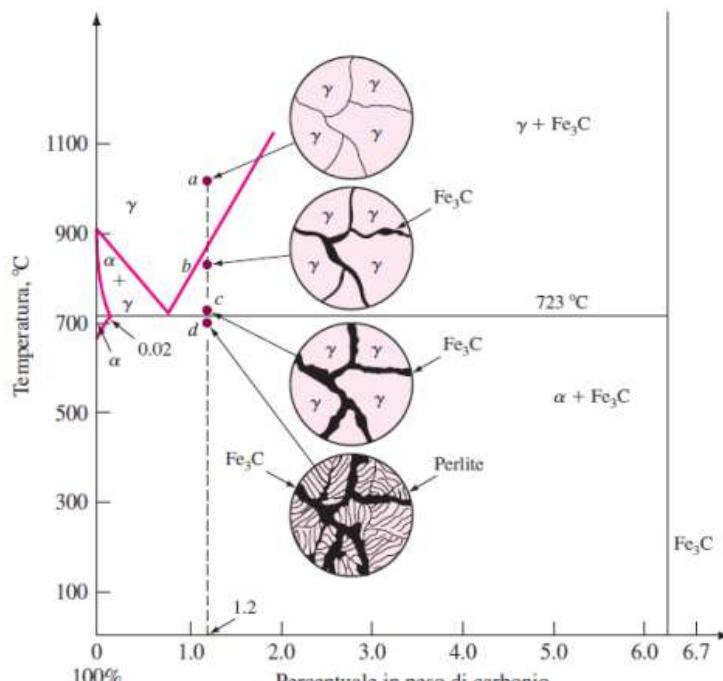
Partiamo sempre da un acciaio che è stato riscaldato tramite austenitizzazione, e quindi portato ad una temperatura di circa 900% (austenite omogenea) con una composizione di carbonio dello 0.4%, e vediamo cosa succede nel corso del raffreddamento

- A) Ho solo austenite omogenea
- B) Inizia a formarsi della ferrite- α che viene chiamata **ferrite proeutettoidica**, in quanto si forma a temperature superiori di quella eutettoidica.
Si forma principalmente sui bordi di grano
- C) Appena prima della temperatura eutettoidica, il mio acciaio sarà arrivato ad avere una composizione dello 0.77% di austenite e 0.02% di ferrite proeutettoidica

- D) L'austenite rimanente si trasforma in perlite, mentre rimane della ferrite proeutettoidica che però si trasforma adesso in ferrite eutettoidica

Il risultato finale di questo raffreddamento è un composto di perlite e ferrite eutettoidica

RAFFREDDAMENTO DI ACCIAI IPEREUTETTOIDICI



cementite proeutettoidica diventa **cementite eutettoidica**

Partiamo da un acciaio contenente l'1.2% di carbonio a temperatura di circa 950°C

- A) Abbiamo austenite omogenea
- B) Raffreddando al punto B inizia a crearsi della **cementite proeutettoidica**, che cresce principalmente ai bordi di grano
- C) La quantità di cementite presente ai bordi di grano è aumentata, e la quantità di austenite è diventata 0.77%
- D) Superata la temperatura eutettoidica, l'austenite rimasta si trasforma in perlite tramite la trasformazione eutettoidica, mentre la

INFLUENZA DEGLI ELEMENTI DI LEGA

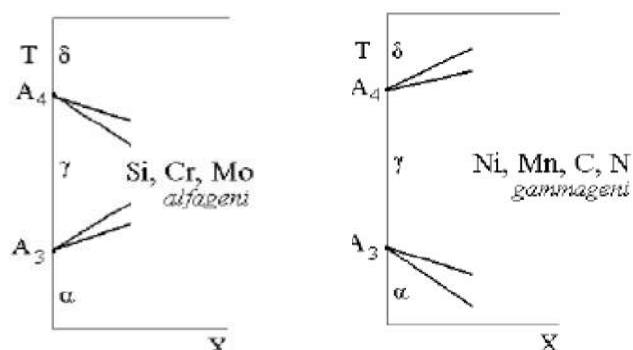
Poiché il ferro forma delle leghe con un elevato numero di elementi, la messa in soluzione di elementi di lega nel Fe comporta lo spostamento dei punti A3 e A4

- **ELEMENTI ALFAGENI:** Quegli elementi che stabilizzano la fase ccc, aumentando la temperatura del punto A3 e diminuendo quella del punto A4
- **ELEMENTI GAMMAGENI:** quegli elementi che stabilizzano la fase cfc, diminuendo la temperatura del punto A3 ed aumentando quella del punto A4

Un cambiamento importante riguarda la traslazione della posizione dell'eutettoide rispetto alla temperatura e alla concentrazione di carbonio

Si altera non solo la temperatura della reazione eutettoide, ma anche le relative frazioni di perlite e della fase proeutettoide che si formano

In generale l'alligazione serve a migliorare la resistenza



9.2 TRATTAMENTI TERMICI DEGLI ACCIAI AL CARBONIO

Variando le modalità di riscaldamento e raffreddamento degli acciai al carbonio si possono ottenere diverse combinazioni di proprietà meccaniche

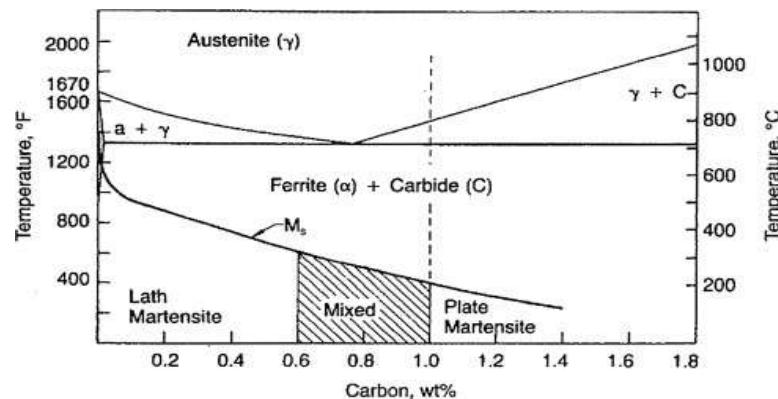
MARTENSITE

La martensite (dal nome del metallurgico tedesco Adolf Martens) indica in senso ristretto una **forma polimorfa metastabile** dell'acciaio, "supersatura" di carbonio, nel reticolo del ferro α (ferro CCC o ferro tetragonale CCC, in cui la tetragonalità del reticolo è dovuta alla leggera distorsione della cella elementare CCC per la presenza di carbonio)

In senso esteso si chiamano *martensitiche* tutte le strutture metastabili di qualsiasi lega metallica anche non ferrosa. Si parla di "strutture martensitiche" per esempio anche per i bronzi all'alluminio, o per le leghe del titanio.

La martensite viene ottenuta attraverso un raffreddamento rapido chiamato **tempra** al fine di "congelare" una fase che è stabile ad alta temperatura ma a temperatura ambiente è instabile.

→ Il raffreddamento ha inizio da una temperatura di partenza M_s (*martensite start*) e termina ad una temperatura di arrivo M_f (*martensite finish*)



→ Per ogni lega Fe-C la

temperatura di inizio diminuisce
all'aumentare della
percentuale in peso di
carbonio

La martensite può avere diverse
strutture microscopiche a seconda del
contenuto di carbonio

- ★ **Martensite a stecche:** per leghe con C < 0.6%
- ★ **Martensite a placche:** per leghe con C > 1%
- ★ **Martensite mista:** un mix di placche e stecche

Struttura della martensite e caratteristiche:

La trasformazione dell'austenite in martensite avviene:

- **Senza fenomeni diffusivi:** dato che la trasformazione ha luogo così rapidamente che gli atomi non hanno il tempo di rimescolarsi.
- **Senza variazione di composizione:** rispetto alla fase genitrice rimangono uguali le posizioni relative degli atomi di carbonio rispetto agli atomi di ferro

Inoltre, per quanto riguarda le caratteristiche di durezza e resistenza meccanica della martensite, esse dipendono direttamente dal contenuto di carbonio e aumentano con esso
Aumentando C → Aumenta durezza e resistenza meccanica

Diminuisce duttilità e tenacità

9.3 ACCIAIO E GHISA

Cos'è l'acciaio?

L'acciaio è una lega ferrosa a basso contenuto di carbonio, in percentuale variabile fino al 2% (al di sopra di questo limite si ha la ghisa). Può contenere altri elementi quali il silicio, il nichel, il cromo, il manganese e si ottiene per raffinazione della ghisa o rifusione dei rottami.
La maggior parte degli acciai però contiene una quantità di carbonio inferiore allo 0.5%

Cos'è la ghisa?

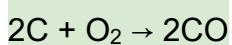
La ghisa è una lega ferrosa costituita principalmente da ferro e carbonio con tenore di carbonio relativamente alto (tenore in carbonio tra 1,9 e 6,5%) ottenuta per riduzione o trattamento a caldo dei minerali di ferro.

La ghisa è prodotta in genere per riduzione dei minerali di ferro all'altoforno,

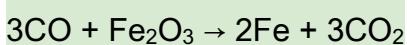
Produzione della ghisa in altoforno:

Industrialmente, il ferro è estratto dai suoi minerali, principalmente l'EMATITE (Fe_2O_3) e la MAGNETITE (Fe_3O_4) per riduzione con Carbonio in una fornace di riduzione a temperature di circa 2000°C .

Qui una miscela di minerale di ferro, carbonio sotto forma di coke e calcare (CaCO_3) viene messa nella parte alta della fornace, mentre una corrente di aria calda viene forzata nella parte inferiore. Nella fornace, il carbon coke reagisce con l'ossigeno (O_2) dell'aria producendo monossido di carbonio (CO)



Il monossido di carbonio riduce il minerale di ferro (nell'equazione seguente, ematite) per fondere il ferro, diventando biossido di carbonio nella reazione

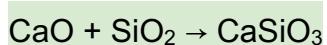


In questo modo abbiamo ottenuto ferro liquido.

Il calcare CaCO_3 serve invece a fondere le impurità presenti nel materiale, principalmente biossido di silicio (SiO_2), sabbia ed altri silicati. L'alta temperatura della fornace decomponе il calcare in ossido di calcio (calce viva):



Poi l'ossido di calcio si combina con il biossido di silicio per formare la scoria CaSiO_3



La scoria fonde nel calore dell'altoforno (il diossido di silicio da solo resterebbe solido) e galleggia sopra il ferro liquido, più denso. Lateralmente, l'altoforno ha dei condotti da cui è possibile spillare la scoria liquida o il ferro fuso, a scelta. Il ferro così ottenuto è detto ghisa di prima fusione, mentre la scoria, chimicamente inerte, può essere usata come materiale per la costruzione di strade o in agricoltura come concime, per arricchire suoli poveri di minerali.

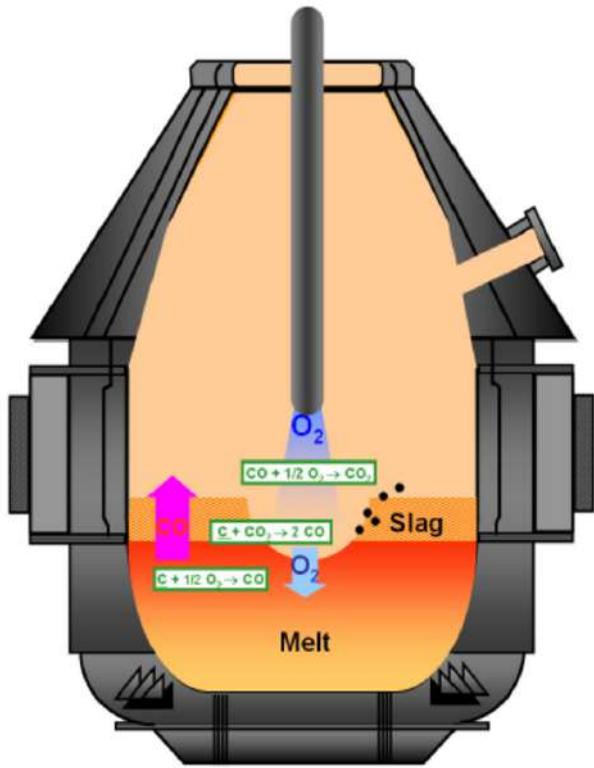
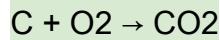
Produzione dell'acciaio in acciaieria (Basic Oxygen Furnace, BOF)

In acciaieria avviene la trasformazione di ghisa in acciaio tramite affinazione, ossia un processo avente lo scopo di purificare o comunque migliorare il metallo attraverso l'eliminazione di



carbonio: insufflaggio di ossigeno nel convertitore con formazione di gas.

La reazione è complessivamente:

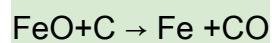


Si tratta di una reazione esotermica, quindi il processo si autoalimenta.

A fine soffiaggio il metallo viene spillato dai convertitori in appositi contenitori (siviere).

Poi si provvede a imprimere la forma desiderata attraverso laminazione o colata continua.

Il carbonio nell'acciaio reagisce quindi con l'ossido di ferro per formare monossido di carbonio:



Immediatamente prima che abbia inizio la reazione con l'ossigeno, vengono aggiunte quantità controllate di addensanti di scorie (soprattutto calcio). Con questo processo, della durata di circa 22 minuti, il contenuto di carbonio nell'acciaio può essere drasticamente abbassato e viene contemporaneamente ridotta la concentrazione di impurità come lo zolfo e il fosforo.

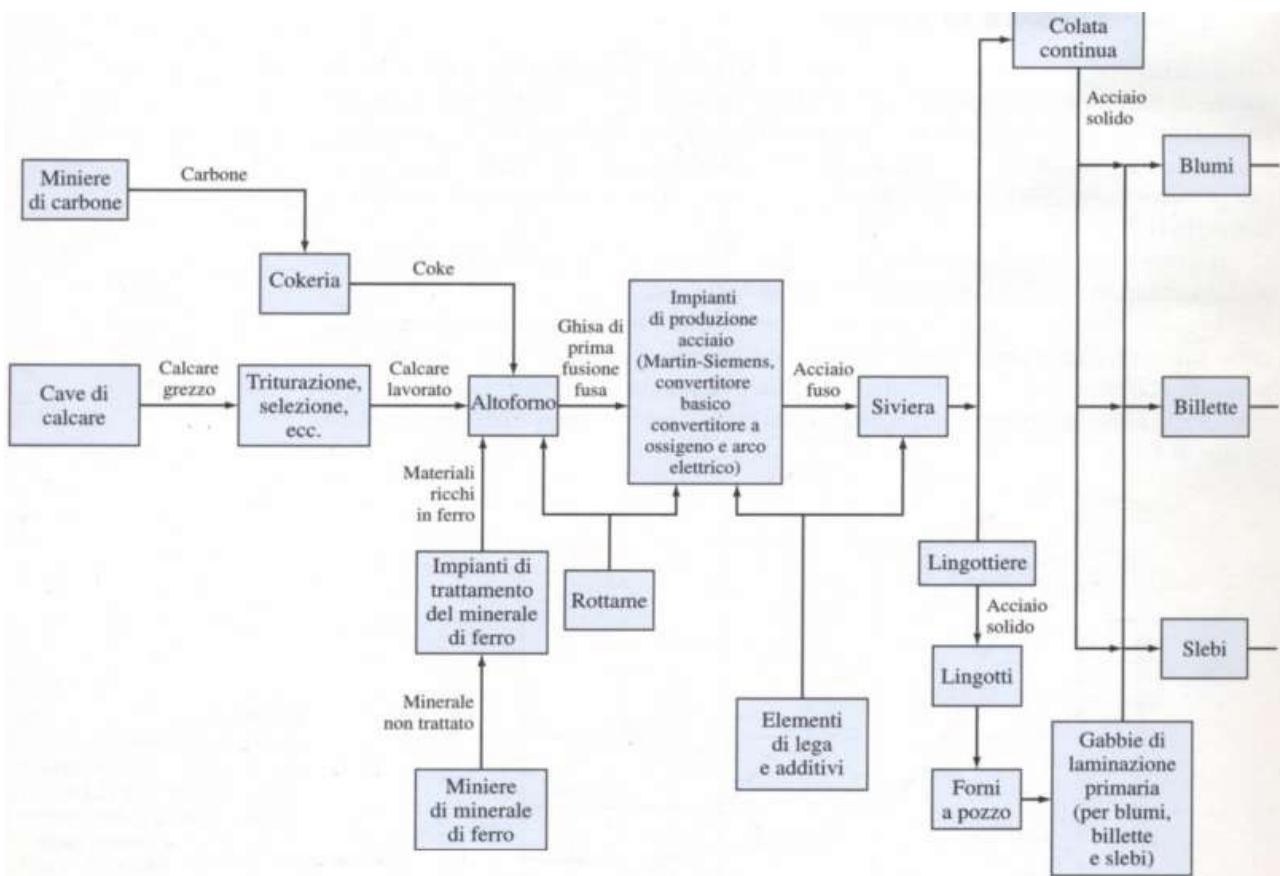
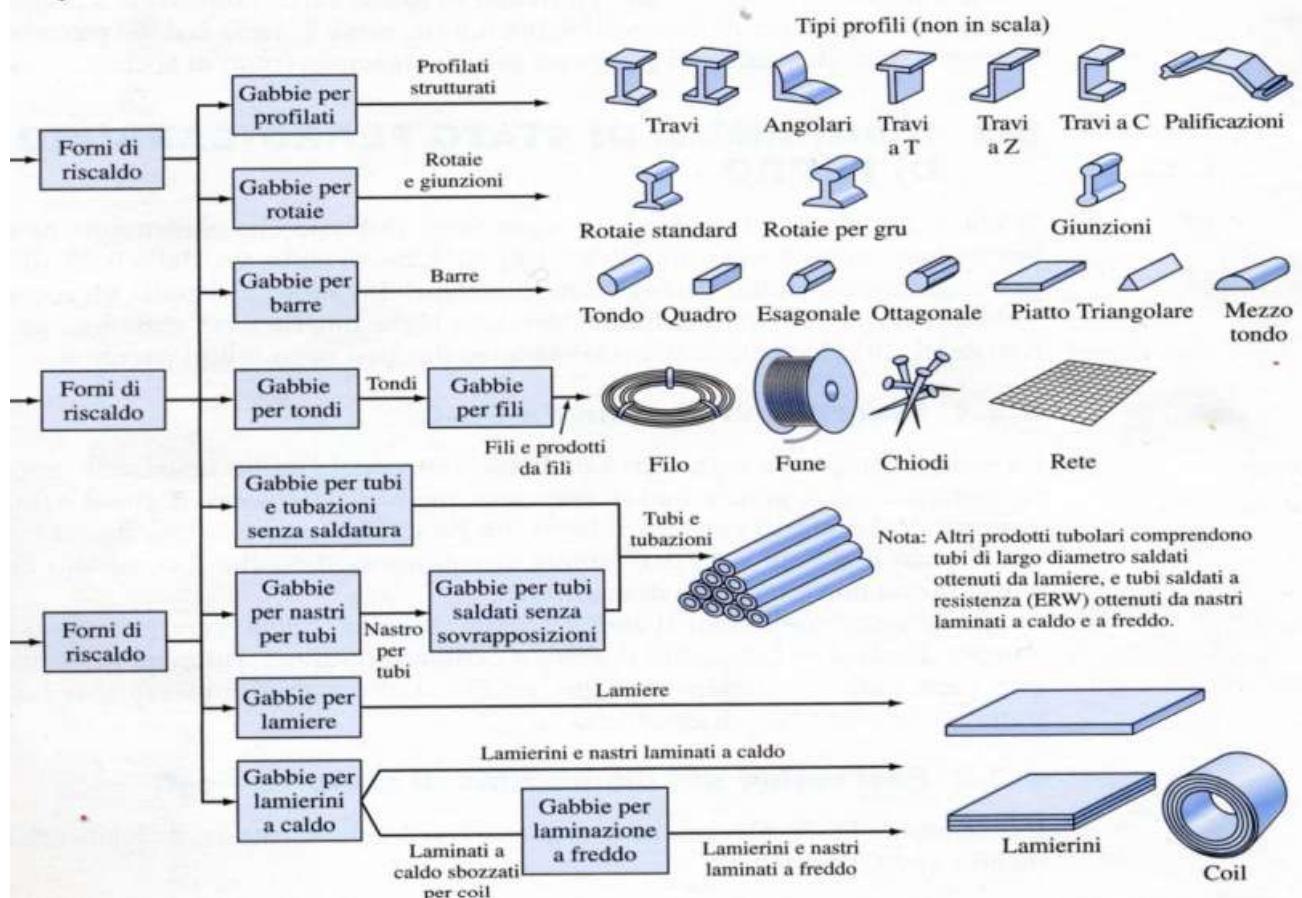


Figura 8.5 continua



CLASSIFICAZIONE DEGLI ACCIAI

Gli acciai si classificano in base all'uso in:

- **Acciai per uso generale:** Lamiere, lastre, profilati o tubi di uso comune
- **Acciai per usi speciali:** Acciai per costruzioni, quelli inossidabili, per utensili, e per applicazioni tecnologiche molto specifiche

Per l'imballaggio (solo circa il 2% dell'acciaio immesso al consumo)

- Acciaio a banda stagnata: lamina di acciaio ricoperta da stagno (LATTA)
- Acciaio a banda cromata: lamina di acciaio ricoperta da cromo (meno costosa della latta, ma non permette una perfetta saldatura)
 - Viene usata per tappi corona
- Acciaio a banda nera: acciaio laminato non rivestito

L'acciaio viene utilizzato nei seguenti tipi di imballaggio:

- barattoli (che contengono pelati, conserve vegetali, frutta sciropata);
- scatolette (destinate, per esempio, a carne e tonno);
- coperchi per i vasi di vetro delle conserve;
- tappi corona (per bibite, birra o acqua minerale in bottiglia di vetro);
- bombolette aerosol (per vernici spray).

Fustini, secchielli e latte sono le tipologie di imballaggi di acciaio diffuse invece in ambito industriale, artigianale e commerciale, impiegati in prevalenza per confezionare vernici, smalti e oli. Infine, destinati al settore petrolifero, chimico, petrolchimico e alimentare, troviamo i fusti di grandi dimensioni (da 170 fino 250 kg/l).



CONAI: Consorzio nazionale imballaggi

CONSORZIO RICREA: Raggruppa parecchi consorziati:

- Produttori e importatori di acciaio
- Produttori e importatori di imballaggi e accessori di imballaggio
- Importatori di imballaggi pieni

Si occupa della raccolta di imballaggi in acciaio proveniente da circuito urbano e industriale.

Recupero del rottame

La banda stagnata deve essere purificata dallo stagno. Questo viene effettuato presso pochi impianti a livello nazionale (es. Ogenkide di Milano) che sfruttano un metodo elettrolitico, al fine di recuperare la spugna di stagno.

Nel processo, che avviene in bagni alcalini, è necessaria un'elevata pulizia degli imballaggi.

Quelli provenienti dal circuito urbani vengono quindi pretrattati.

Tali operazioni sono sostanzialmente le seguenti:

- Vagliatura ed eliminazione delle frazioni estranee e degli eventuali elementi organici;
- Frantumazione, che consiste in una prima fase di tritazione tramite mulino a martelli o a lame e conseguente riduzione volumetrica, alla quale segue una vagliatura/pulizia del materiale effettuata attraverso vibro-vagli ed impianti di aspirazione che permettono l'eliminazione di impurità quali polveri, terra ed elementi leggeri non ferrosi;
- Riduzione volumetrica per rendere il rottame ferroso “pronto al forno”, ossia ridurlo a dimensioni utili per l'alimentazione diretta dei forni di fusione.

Il riciclo del rottame è effettuato nelle acciaierie a forno elettrico costituite da:

- Il parco rottame
- La campata dei forni elettrici → corpo cilindrico di acciaio con volta in mattoni refrattari.
- La fossa di colata (produzione di lingotti)

Il sistema italiano è molto efficiente: circa il 63% dell'acciaio grezzo viene ottenuto da acciaio rottamato

TRATTAMENTI TERMICI ACCIAI AL CARBONIO

Variando le modalità di riscaldamento e raffreddamento degli acciai al carbonio, si possono ottenere diverse combinazioni di proprietà meccaniche: in questo paragrafo esamineremo i cambiamenti di struttura e di proprietà degli acciai al carbonio durante alcuni dei principali trattamenti termici

MARTENSITE

La martensite è una fase metastabile sovrassatura di carbonio che si ottiene tramite tempra (raffreddamento rapido) di un acciaio fino a temperature molto basse rispetto a quella di eutettoidica (ex. temperatura ambiente)

Il reticolo cristallino del ferro è tetragonale a corpo centrale (TCC) e non cubico a corpo centrale, a causa delle distorsioni causate dal carbonio negli interstizi

Microstruttura della martensite

La microstruttura della martensite negli acciai al carbonio dipende in primo luogo dal contenuto di carbonio dell'acciaio. Se l'acciaio contiene meno di 0.6% di carbonio, la martensite è di tipo aciculare, ed è costituita da domini di aghetti con orientamenti diversi. Per tenori di carbonio superiori a 0.6% comincia a formarsi un diverso tipo di martensite, chiamata martensite a placchette: tali placchette hanno dimensioni variabili e mostrano la presenza di fini geminati di trasformazione. Spesso sono circondate da una grande quantità di austenite residua (non trasformata). La martensite Fe-C con tenore di carbonio compreso tra 0.6% e 1% ha microstruttura mista, formata sia da martensite aciculare che a placchette

Struttura della martensite Fe-C in scala atomica

La trasformazione dell'austenite in martensite avviene senza fenomeni diffusivi, dato che la trasformazione ha luogo così rapidamente che gli atomi non hanno il tempo di rimescolarsi. Inoltre una caratteristica importante sta nel fatto che durante la trasformazione non hanno luogo variazioni di composizione né di posizione rispetto alla fase genitrice; le posizioni relative degli atomi di carbonio rispetto a quelli del ferro sono le stesse sia nell'austenite che nella martensite.

Durezza e resistenza meccanica della martensite Fe-C

La durezza e la resistenza meccanica della martensite dipendono direttamente dal contenuto di carbonio e aumentano con esso. Tuttavia, all'aumentare del tenore di carbonio si ha anche una diminuzione della duttilità e della tenacità.

La martensite Fe-C a basso tenore di carbonio (martensite aciculare) deve la sua resistenza meccanica all'alta concentrazione di dislocazioni che si formano ostacolando il movimento di altre dislocazioni, e al rafforzamento dovuto alla presenza di atomi di carbonio in soluzione solida interstiziale. Per martensiti con tenore di carbonio maggiore, la resistenza meccanica è maggiore ed è data soprattutto per rafforzamento per soluzione solida interstiziale, che distorce il reticolo cristallino CCC in reticolo TCC (inoltre, essendo martensite a placchette, abbiamo anche molti geminati che ne aumentano la resistenza)

TRATTAMENTI TERMICI DEGLI ACCIAI

I trattamenti degli acciai possono essere classificati in:

- ★ Trattamenti effettuati a temperature superiori alla temperatura critica
 - Ricottura, normalizzazioni, tempre
- ★ Trattamenti effettuati a temperature inferiori alle temperature critiche
 - Distensioni, rinvenimenti, sferoidizzazioni
- ★ Trattamenti termochimici di diffusione
 - Nitrurazioni, cementazioni

La fase iniziale di un trattamento termico che preveda una trasformazione di fase è denominato austenitizzazione. Tale processo consiste in un riscaldamento effettuato in modo tale da ottenere una struttura che sia austenitica in modo completo o parziale, in funzione della composizione chimica dell'acciaio

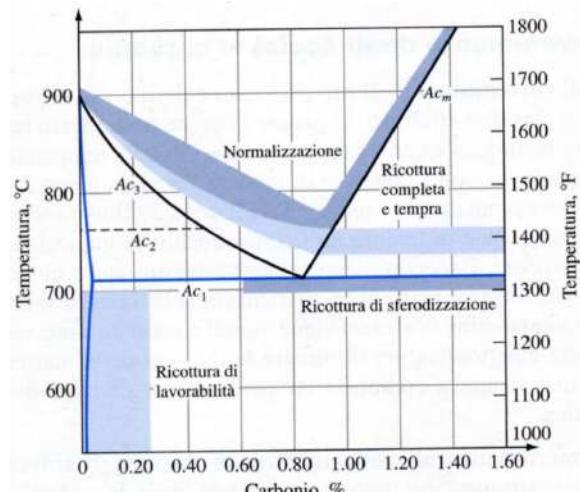
TRATTAMENTI EFFETTUATI A TEMPERATURE SUPERIORI

Ricottura completa

Nella **ricottura completa**, gli acciai ipoeutettoidici ed eutettoidici vengono riscaldati nella regione austenitica, circa 40°C sopra la linea di separazione tra austenite e ferrite, mantenuti a questa elevata temperatura il tempo necessario e poi raffreddati lentamente a temperatura ambiente. Per gli acciai ipereutettoidici invece è opportuno austenitizzare l'acciaio nella regione bifasica di austenite più cementite circa 40°C sopra la temperatura eutettoidica

Prodotti della ricottura completa:

- Acciai ipoeutettoidici: perlite e ferrite proeutettoidica
- Acciai eutettoidici: perlite
- Acciai ipereutettoidici: perlite e cementite proeutettoidica



Normalizzazione

La normalizzazione è un trattamento termico in cui l'acciaio viene riscaldato nella regione austenitica e poi raffreddati in aria calma. La microstruttura dopo tale trattamento è:

- Acciai ipoeutettoidici: ferrite proeutettoidica e perlite fine
- Acciai eutettoidici: perlite
- Acciai ipereutettoidici: cementite proeutettoidica e perlite fine

Gli scopi del trattamento di normalizzazione sono i seguenti:

- Affinazione della struttura del grano
- Aumento della resistenza meccanica (rispetto agli acciai ricotti)
- Ottenimento di una struttura più uniforme

In figura sono riportati gli intervalli di temperatura di austenitizzazione per la normalizzazione e la ricottura completa: la normalizzazione è più economica della ricottura completa in quanto non è richiesto l'uso di un forno per controllare la velocità di raffreddamento dell'acciaio

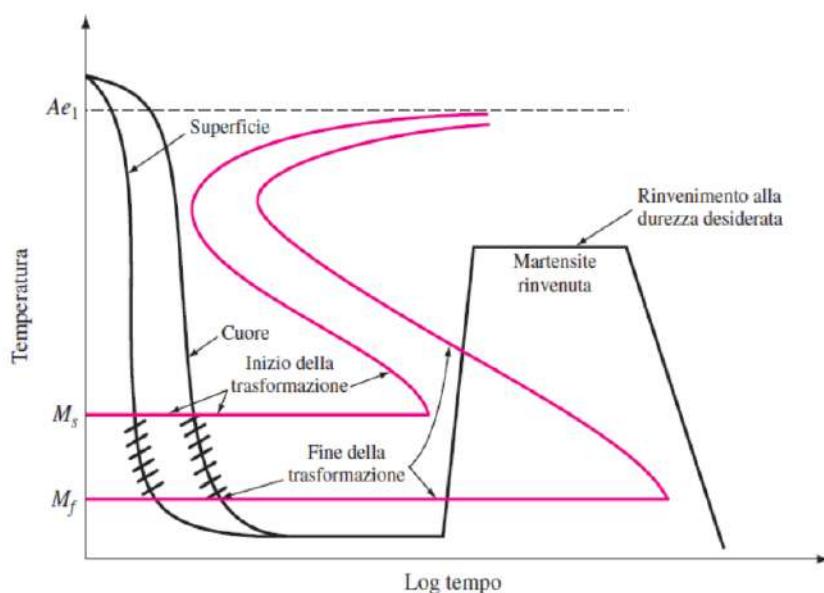
TRATTAMENTI TERMICI A TEMPERATURE INFERIORI

Ricottura di lavorabilità

La ricottura di lavorabilità, spesso indicata anche come distensione, addolcisce parzialmente gli acciai al carbonio deformati a freddo eliminando le tensioni interne dovute alla deformazione a freddo. Questo trattamento è effettuato a una temperatura inferiore a quella eutettoidica, in genere compresa tra 550/650°C

Rinvenimento

Il rinvenimento è il processo di riscaldamento di un acciaio martensitico, realizzato pertanto in genere dopo un trattamento termico di tempra che viene realizzato ad una temperatura inferiore alla temperatura eutettoidica, con l'obiettivo di rendere l'acciaio meno duro e resistente, ma in compenso più duttile e più tenace



Come avviene il processo?

L'acciaio viene prima austenitizzato e quindi raffreddato velocemente per ottenere martensite, evitando così la trasformazione dell'austenite in ferrite e cementite; l'acciaio viene quindi riscaldato ad una temperatura inferiore di 727°C per diminuire la durezza della martensite, trasformandola in una struttura composta da particelle di carburo di ferro in una matrice ferritica

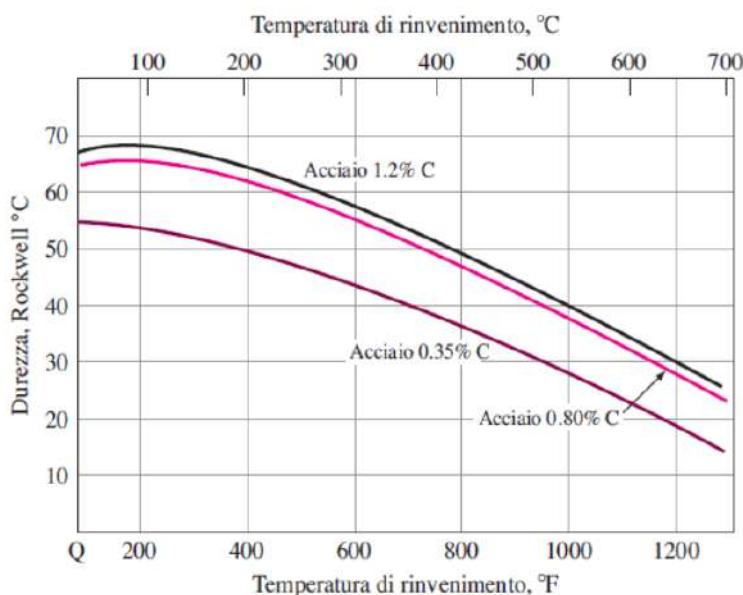
- **Martensite rinvenuta:** la martensite tcc monofasica, sovrassatura di carbonio, si trasforma in martensite rinvenuta, che è costituita dalle fasi di ferrite stabile e di cementite. Infatti, essendo la martensite una struttura metastabile, quando viene riscaldata si decompone

Nella martensite aciculare, tipica degli acciai a basso tenore di carbonio, c'è un'alta densità di dislocazioni che forniscono agli atomi di carbonio posizioni di energia inferiore rispetto alle loro regolari posizioni interstiziali: quindi aumentando la temperatura gli atomi di carbonio diffondono in queste posizioni di bassa energia, eliminando parzialmente l'effetto delle dislocazioni

Il meccanismo principale di ridistribuzione del carbonio a temperature di rinvenimento sotto i 200°C è la formazione di precipitati.

- Temperatura di rinvenimento sotto i 200°C: carburo ϵ
- Temperatura di rinvenimento tra 200°C e 700°C: cementite Fe_3C
- Temperatura di rinvenimento tra 200°C e 300°C: laminette
- Temperatura di rinvenimento tra 400°C e 700°C sorbite
 - Le laminette di carburo coalescono per formare particelle tondeggianti, e la martensite rinvenuta che al microscopio mostra le particelle tondeggianti di carburo si chiama sorbite

Qual è l'effetto del processo di rinvenimento della martensite sugli acciai al carbonio?



Analizziamo l'effetto della temperatura di rinvenimento sulla durezza di alcuni acciai al carbonio martensitici:

Sopra i 200°C la durezza decresce gradualmente all'aumentare della temperatura fino ai 700°C: ciò accade perché aumentando la temperatura gli atomi di carbonio diffondono dalle posizioni iniziali verso interstizi reticolari per formare dei precipitati di carburo di ferro

Tempra martensitica differita:

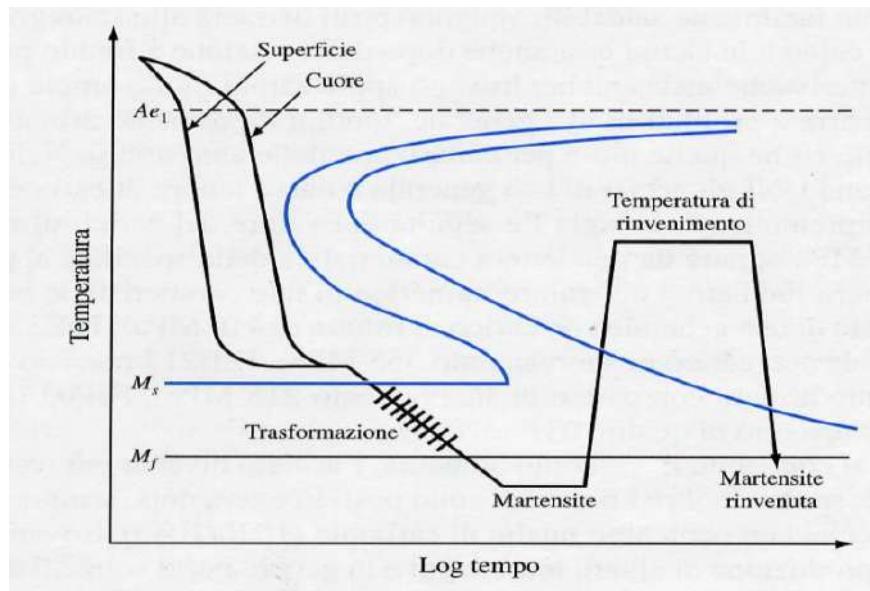
La tempra martensitica differita è un processo particolare di tempra degli acciai, che viene utilizzato per minimizzare le deformazioni e le cricche di tempra che si possono formare durante un raffreddamento non omogeneo.

Il processo segue le seguenti fasi:

1. Austenitizzazione dell'acciaio
2. Tempra in olio caldo o sali fusi ad una temperatura appena superiore a M_s
3. Permanenza dell'acciaio nel mezzo di tempra fino a che la temperatura non è uniforme in tutto lo spessore del pezzo (prima che abbia inizio la trasformazione dell'austenite in bainite)
4. raffreddamento a temperatura ambiente con una velocità moderata per prevenire uno sbalzo termico repentino
5. Rinvenimento classico

Dopo la tempra si ottiene un acciaio martensitico, e dopo il rinvenimento ho martensite rinvenuta.

La principale differenza tra un processo di tempra martensitica+rinvenimento a confronto con tempra classica+rinvenimento è la maggiore resilienza dell'acciaio finale



Tempra bainitica completa:

E' un trattamento isotermico che in alcuni acciai al carbonio dà origine a una struttura bainitica. Il processo è alternativo alla tempra e rinvenimento e ha lo scopo di aumentare la tenacità e la duttilità di alcuni acciai

In tale processo i primi due step sono identici alla tempra martensitica differita, ma una volta portato l'acciaio a temperatura appena superiore a M_s lo si lascia a tale temperatura in modo da trasformare l'austenite in bainite.

Infine lo si raffredda lentamente alla temperatura ambiente.

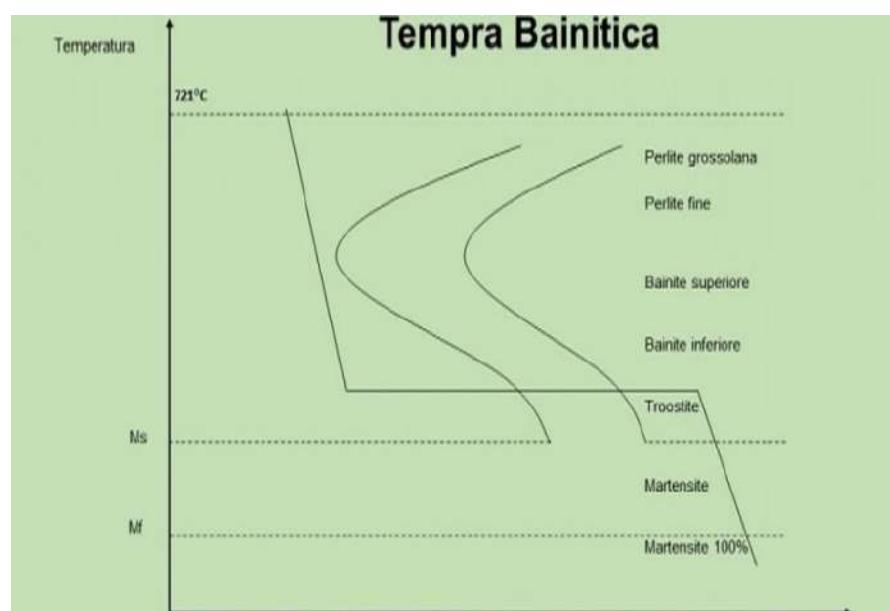
Alla fine si ottiene bainite;

I vantaggi di questo trattamento sono:

- miglioramento della duttilità e resilienza rispetto alla tempra tradizionale
- diminuzione dei difetti del materiale temprato

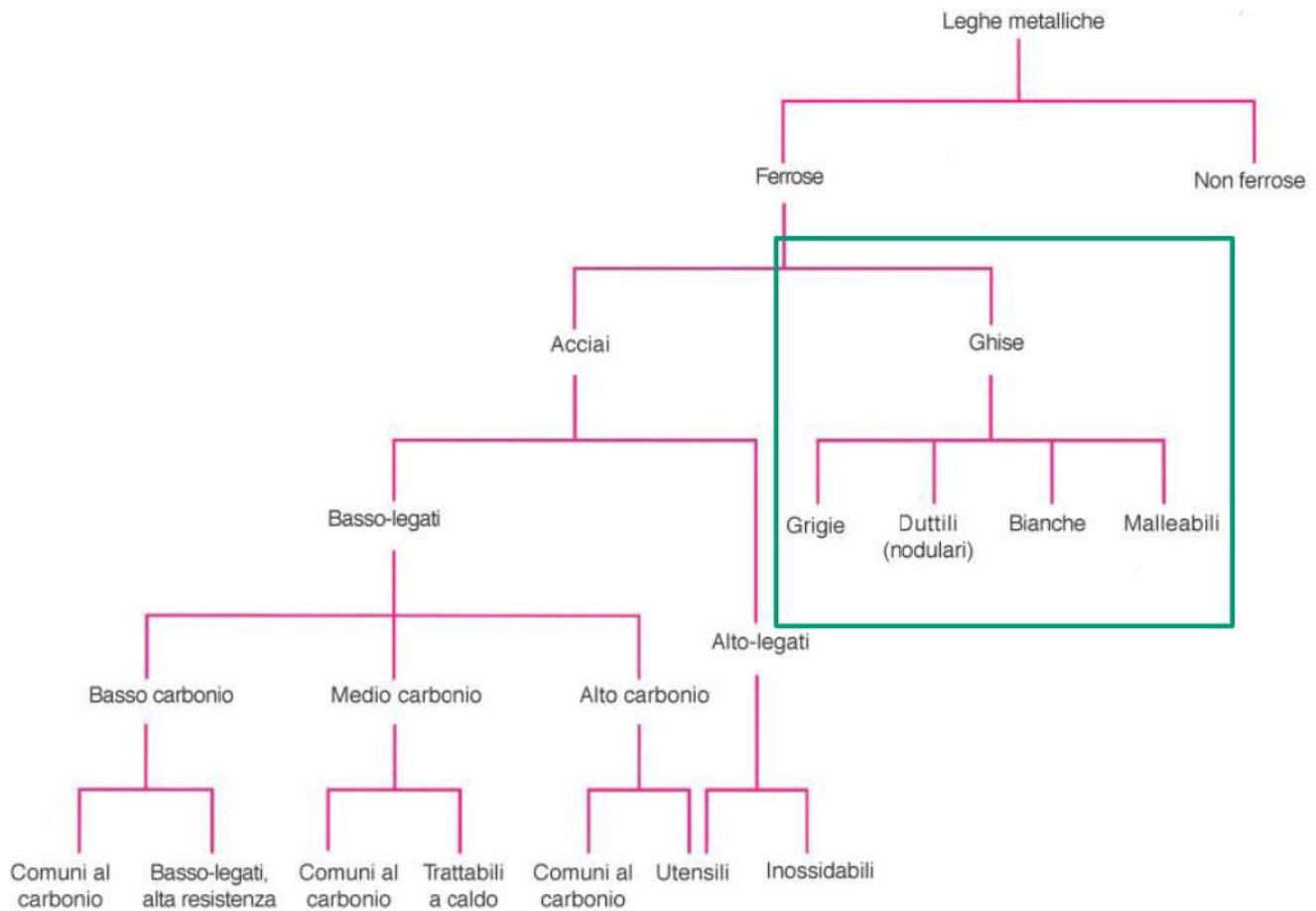
Gli svantaggi rispetto alla tempra tradizionale sono:

- necessità di un bagno di sali fusi
- applicabilità del trattamento solo ad alcuni acciai



LEGHE METALLICHE E LEGHE NON FERROSE

I metalli che sono spesso raggruppati in due classi in base alla loro composizione: leghe ferrose e le i che non ferrose. Le leghe ferrose, quelle che hanno il ferro come costituente principale, comprendono gli **acciai** e le **ghise**, e saranno trattate per prime in questa sezione, illustrandone le caratteristiche. Le leghe non ferrose saranno trattate successivamente.



ACCIAI

La classificazione maggiormente usata è quella americana AISI-SAE (American Iron and Steel Institute - Society for Automotive Engineers).

In base ad essa, un acciaio è designato mediante un numero a quattro cifre: le prime due per gli acciai al carbonio sono 10, le altre due indicano la percentuale nominale di carbonio presente, moltiplicata per 100

→ Es: AISI-SAE 1030 indica un acciaio con contenuto nominale di carbonio dello 0.3%

Proprietà meccaniche generali:

Quando aumenta il contenuto di carbonio, l'acciaio diventa più resistente e meno duttile:

Pertanto gli acciai con un tenore di carbonio molto basso hanno una resistenza meccanica relativamente bassa, ma possiedono una grande duttilità e sono facilmente saldabili; trovano applicazioni ampie come lamierini e nastri per trafilatura, barre, chiodi e viti, tondo per cemento armato ecc...

Designa-zione AISI-SAE	Composizione chimica % peso	Condizione	Carico di rottura	Carico di snervamento	Allun-gamento %	Applicazioni tipiche
			MPa	MPa		
1010	0.10 C, 0.40 Mn	Laminato a caldo	276-414	179-310	28-47	Lamierini e nastri per trafilatura; fili, barre, chiodi e viti; tondo per cemento armato
		Laminato a freddo	290-400	159-262	30-45	
1020	0.20 C, 0.45 Mn	Laminato	448	331	36	Lamiere di acciaio e profili strutturali; alberi e ingranaggi
		Ricotto	393	297	36	
1040	0.40 C, 0.45 Mn	Laminato	621	414	25	Alberi, viti prigioniere, tubing di alte caratteristiche meccaniche, ingranaggi
		Ricotto	517	352	30	
		Rinvenuto*	800	593	20	
1060	0.60 C, 0.65 Mn	Laminato	814	483	17	Fili per molle, stampi per forgiatura, ruote di treni
		Ricotto	628	483	22	
		Rinvenuto*	1100	780	13	
1080	0.80 C, 0.80 Mn	Laminato	967	586	12	Corde di strumenti musicali, molle elicoidali, scalpelli, stampi per forgiatura
		Ricotto	614	373	25	
		Rinvenuto*	1304	980	12	
1095	0.95 C, 0.40 Mn	Laminato	966	573	9	Matrici, punzoni, maschi, frese, cesoie, fili ad alta resistenza
		Ricotto	655	379	13	
		Rinvenuto*	1263	814	10	

*Temprato e rinvenuto a 315 °C

ACCIAI BASSO LEGATI

Gli acciai al carbonio il cui costo è relativamente basso rispetto agli altri, possono essere usati con successo solo se le condizioni di sollecitazione e di utilizzo non sono troppo severe; possiedono infatti alcune limitazioni, tra le quali:

- Il carico di rottura non può superare i 690 MPa senza che si abbia una notevole perdita di duttilità e resilienza

- Non possono essere temprati in profondità e quindi non possono essere prodotti pezzi con sezioni di elevato spessore con struttura martensitica all'interno
- Hanno bassa resistenza a corrosione e ossidazione
- Hanno bassa resilienza e bassa temperatura

Per superare questi limiti degli acciai al carbonio, sono stati sviluppati gli **acciai legati** che contengono elementi di lega che ne migliorano le proprietà (nickel, manganese, cromo, molibdeno e tungsteno) ; in genere costano più dei normali acciai al carbonio.

Classificazione:

Gli acciai legati possono essere ancora considerati tali fino a contenere il 50% di elementi di lega. In questo libro gli acciai basso legati contenenti da 1 a 4% di elementi di lega verranno considerati come acciai legati.

Negli Stati Uniti gli acciai legati sono classificati da 4 cifre secondo la classificazione AISI-SAE: Le prime 2 cifre indicano il principale elemento o gruppo di elementi di lega presenti nell'acciaio, mentre le ultime 2 cifre indicano la percentuale di carbonio moltiplicata per 100

Tabella 9.4 Principali tipi di acciai basso legati secondo la classificazione AISI-SAE

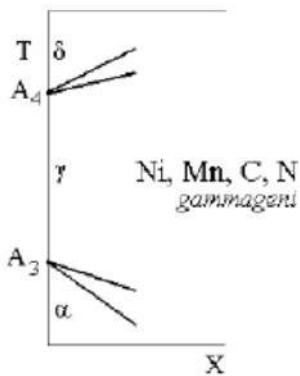
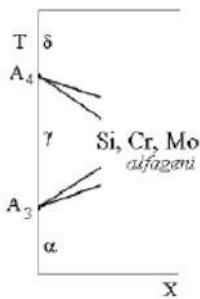
13xx	Manganese 1.75
40xx	Molibdeno 0.20 o 0.25; oppure molibdeno 0.25 e zolfo 0.042
41xx	Cromo 0.50, 0.80 o 0.95, molibdeno 0.12, 0.20 o 0.30
43xx	Nickel 1.83, cromo 0.50 o 0.80, molibdeno 0.25
44xx	Molibdeno 0.53
46xx	Nickel 0.85 o 1.83, molibdeno 0.20 o 0.25
47xx	Nickel 1.05, cromo 0.45, molibdeno 0.20 o 0.35
48xx	Nickel 3.50, molibdeno 0.25
50xx	Cromo 0.40
51xx	Cromo 0.80, 0.88, 0.93, 0.95 o 1.00
51xxx	Cromo 1.03
52xxx	Cromo 1.45
61xx	Cromo 0.60 o 0.95, vanadio 0.13 o minimo 0.15
86xx	Nickel 0.55, cromo 0.50, molibdeno 0.20
87xx	Nickel 0.55, cromo 0.50, molibdeno 0.25
88xx	Nickel 0.55, cromo 0.50, molibdeno 0.35
92xx	Silicio 2.00; oppure silicio 1.40 e cromo 0.70
50Bxx*	Cromo 0.28 o 0.50
51Bxx*	Cromo 0.80
81Bxx*	Nickel 0.30, cromo 0.45, molibdeno 0.12
94Bxx*	Nickel 0.45, cromo 0.40, molibdeno 0.12

* B denota acciaio al boro.

Distribuzione degli elementi di lega nell'acciaio

La distribuzione dipende dalla tendenza di ogni elemento a formare composti e carburi:

- Nickel: rimane in soluzione solida nella ferrite alfa dell'acciaio perché ha una minore tendenza del ferro a formare carburi
- Silicio si combina in una certa misura con l'ossigeno per formare inclusioni non metalliche (oppure si scioglie nella ferrite)
- Manganese: forma carburi e entra a far parte della cementite
- Cromo: si ripartisce tra ferrite e carburi (ha una buona tendenza a formare carburi)



Influenza degli elementi di lega sulla temperatura

L'aggiunta di diversi elementi di lega causa l'aumento o la diminuzione della temperatura eutettoidica del diagramma di stato Fe-Fe₃C.

Elementi gammageni:

Il Manganese e Nichel sono elementi stabilizzanti dell'austenite, allargano cioè il campo dell'austenite nel diagramma Fe-Fe₃C.

Stabilizzando la fase ccc, aumentano la temperatura del punto A₃ e diminuiscono quella del punto A₄.

Elementi alfanogeni:

Il Cromo, il silicio e il Molibdeno sono elementi stabilizzanti della ferrite, e riducono cioè il campo della fase austenitica, aumentando la temperatura eutettoidica.

Stabilizzando la fase cfc, diminuiscono la temperatura del punto A₃ ed aumentano quella del punto A₄.

Temprabilità

- ★ **Temprabilità:** proprietà che determina la profondità e la distribuzione della durezza introdotta dalla tempra a partire da una struttura austenitica

La temprabilità di un acciaio dipende dalla sua composizione, dalla dimensione del grano e dalla struttura dell'acciaio prima della tempra

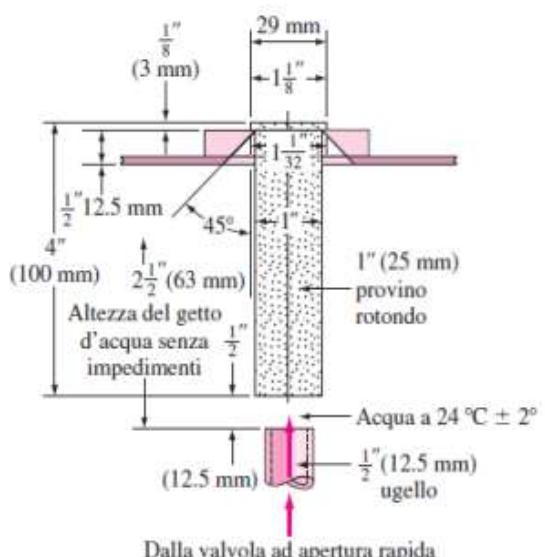
Come si effettua una prova di temprabilità Jominy?

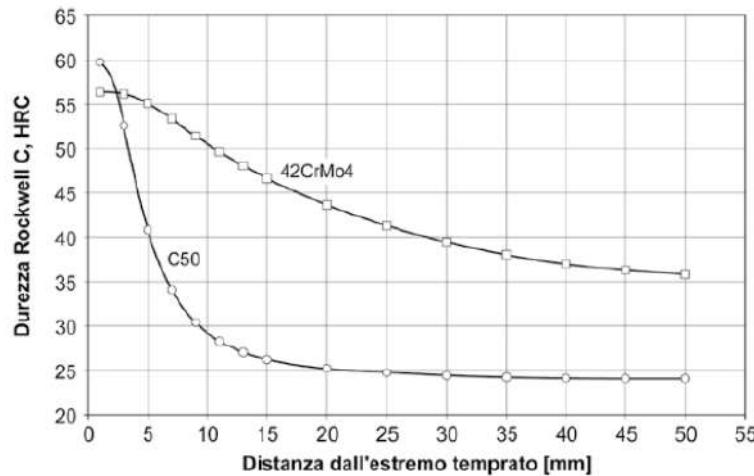
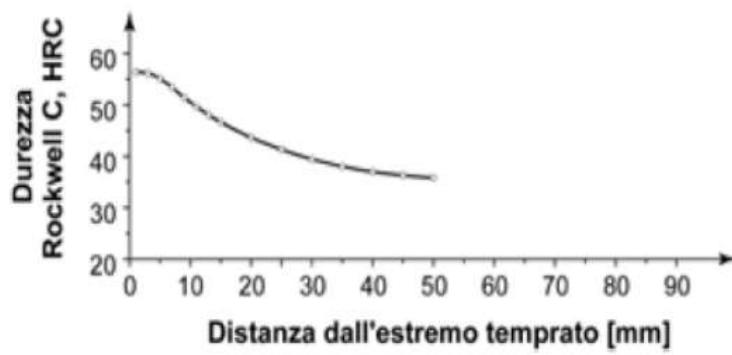
Per realizzare una prova di temprabilità si utilizza un campione cilindrico di diametro 25 mm e lunghezza 100 mm con una flangia a un capo.

Il campione viene introdotto in un'apposita camicia in materiale ceramico (per ridurre l'effetto ossidante dell'atmosfera), posizionato in un forno a mussola ed austenizzato alla temperatura desiderata per 30 min

Immediatamente dopo l'estrazione dal forno il provino viene inserito in un supporto forato che consente di investire l'estremità libera con un getto d'acqua a 20°C (raffreddandola repentinamente)

Vengono effettuate dunque delle prove di durezza Rockwell lungo la superficie, fino a 75 mm dall'estremità temprata





Confrontando tra loro le curve Jominy di temprabilità di due acciai è possibile determinare quale sia più temprabile: più la curva Jominy si trattiene orizzontale, più l'acciaio è temprabile (a prescindere dal livello di durezza raggiunto)

La durezza varia con la posizione in quanto la velocità di raffreddamento cambia con la posizione

ACCIAI INOSSIDABILI

Gli acciai inossidabili vengono utilizzati principalmente per la loro eccellente resistenza alla corrosione in molti ambienti, dovuta alla presenza di cromo in tenore superiore al 12%: infatti il cromo forma un ossido superficiale che protegge dalla corrosione la lega sottostante se esposto ad agenti ossidanti

Esistono 5 tipi di acciai inossidabili:

- ferritici → codice 4
- martensitici → codice 4
- austenitici → codice 3
- duplex (struttura mista ferrite-austenite)
- indurenti per precipitazione

Classificazione AISE-SAE: tre cifre di cui la prima è 3 per gli acciai austenitici e 4 per ferritici/martensitici, le altre due hanno significato convenzionale

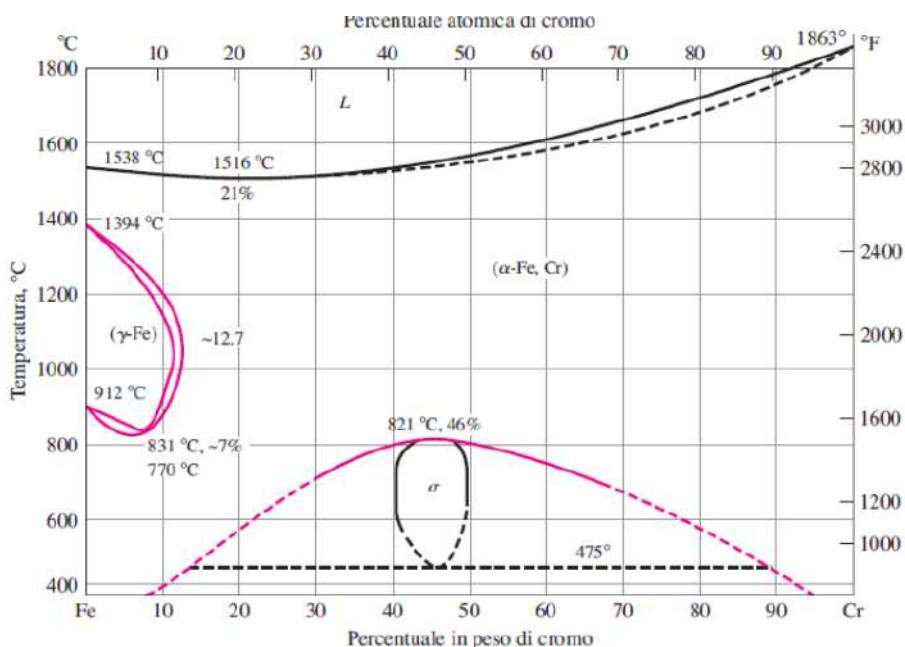
Classificazione UNI: Lettera X + %carbonio moltiplicata per 100 + elemento di lega + suo tenore

Acciai inossidabili ferritici

Sono leghe binarie ferro-cromo contenenti il 12-30% Cr;

La loro struttura è ferritica (α CCC) dopo i normali trattamenti termici, da cui il nome “ferritici”.

Il Cr, avente struttura CCC come la ferrite, estende la regione α e restringe la regione γ , comportandosi di fatto come un elemento alfogeno: di conseguenza nel diagramma Fe- Fe_3C si determina (per un tenore di cromo superiore a 12%) la chiusura del campo gamma dividendolo in regione CFC e CCC e si forma un “anello gamma”



Questi acciai hanno un costo relativamente basso, poiché non contengono nichel.
Possiedono alta resistenza meccanica (517 MPa) e pertanto sono utilizzati come materiali per costruzioni (anche per la resistenza alla corrosione e al calore)

Acciai inossidabili martensitici

Sono essenzialmente leghe ferro-cromo con cromo 12-17% e carbonio 0.15-1%, tenore tale da far assumere all'acciaio ad alta temperatura, una struttura austenitica che si trasforma in martensite durante la tempra a temperatura ambiente

- Sono acciai con una bassa resistenza alla corrosione, in quanto la loro composizione è fissata per consentire le trasformazioni di fase citate che consentono di avere buona durezza e resistenza
- Il trattamento termico di tempra usato per aumentarne la resistenza e la tenacità è come per gli acciai al carbonio
- Resistenza meccanica a trazione: da 517 MPa a 1966 MPa
- Usati per componenti di meccaniche, alberi di pompe, bulloni, boccole
- Quando il contenuto di carbonio è superiore a 1%, il campo di esistenza di α si allarga

Acciai inossidabili austenitici

Gli acciai inossidabili austenitici sono essenzialmente delle leghe ternarie ferro-cromo-nichel contenenti circa Cr 16-25% e Ni (7-20%)

Vengono chiamati acciai austenitici in quanto la loro struttura austenitica (CFC, tipo Fe- γ) rimane austenitica a tutte le temperature per la presenza del nichel (che ha struttura CFC)

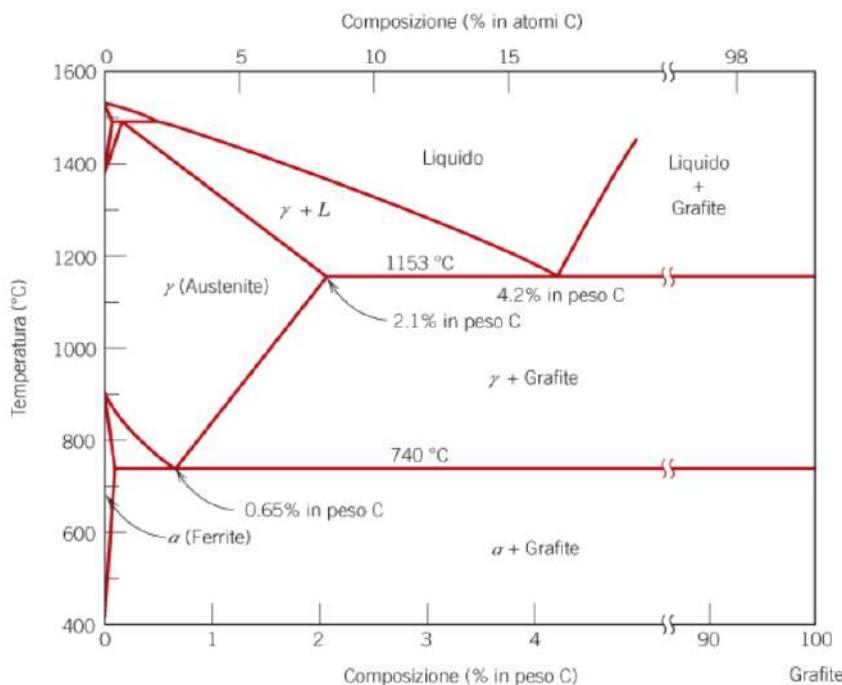
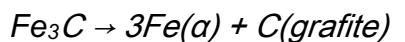
- Migliore resistenza alla corrosione di altri acciai, perché i carburi possono essere mantenuti in soluzione solida attraverso un raffreddamento rapido ad elevate T
- Resistenza meccanica a trazione 559-759 MPa
- Sono usati per componenti chimici, tubature in pressione etc
- L'elemento di lega, il niobio, può essere aggiunto per prevenire la corrosione intergranulare (che si crea per precipitazione di carburi di cromo al bordo di grano se la lega viene saldata o raffreddata lentamente)

GHISE

Le **ghise** costituiscono una classe di leghe ferrose aventi tenori di carbonio superiori al **2.14%** in peso, anche se in pratica la maggior parte delle ghise contiene carbonio tra il 3.0% e il 4.5% in peso, insieme ad altri elementi di lega.

Le ghise hanno temperature di fusione comprese tra 1150 °C e 1300 °C (si può vedere dal diagramma ferro-carbonio), che sono di molto inferiori a quelle di fusione degli acciai. Per questo, le ghise sono **facili da fondere** e da lavorare per fusione.

La cementite (Fe_3C) è un composto metastabile che, in determinate condizioni, si può dissociare o decomporre per formare ferrite α e grafite, in accordo con la reazione



Pertanto, il reale diagramma ferro-carbonio è quello a fianco. Rispetto al diagramma precedentemente analizzato (con Fe_3C), questo si estende fino al 100% in peso di carbonio, in quanto la fase ricca di carbonio è la grafite invece che la cementite al 6.7% in peso di C.

La tendenza a formare grafite dipende dalla **composizione** e dalla **velocità di raffreddamento**.

➤ **Composizione:** La formazione di grafite è promossa dalla presenza di silicio in concentrazioni maggiori dell'1% in peso.

➤ **Velocità di raffreddamento:** La formazione di grafite è promossa da velocità di raffreddamento più basse durante la solidificazione

Per la maggior parte delle ghise il carbonio è presente come grafite, e sia la microstruttura che il comportamento meccanico dipendono dalla composizione e dal trattamento termico. I più comuni tipi di ghise sono le grigie, le nodulari, le bianche, le malleabili e le vermicolari.

GHISA GRIGIA

Contenuto di carbonio: 2.5-4.0%

Contenuto di silicio: 1.0-3.0%

Nella maggior parte di queste ghise, la grafite si presenta in forma di fiocchi (simili a cornflakes), che sono normalmente circondati da una matrice di ferrite o di perlite: a causa dei fiocchi di grafite, la superficie di frattura della ghisa assume un aspetto grigio, da cui il nome.



Comportamento meccanico: la ghisa grigia risulta **debole e fragile** se sottoposta a trazione; le estremità dei fiocchi di grafite sono, infatti, molto acuminate, per cui possono divenire punti di concentrazione dello sforzo. Per azione di carichi di compressione, la resistenza e la duttilità sono invece molto più alte.

Le ghise grigie hanno alcune caratteristiche ambite e per questa ragione trovano diffuso utilizzo:

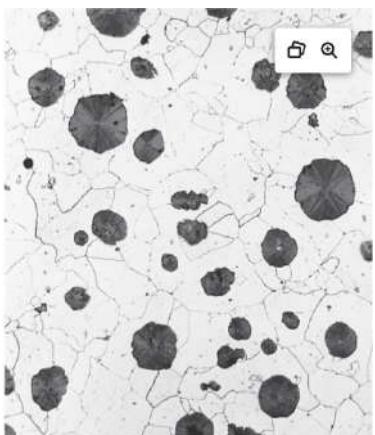
- Molto efficaci nello **smorzamento delle vibrazioni**: con questo materiale vengono frequentemente realizzati basamenti di macchinari e di apparecchiature pesanti soggette a vibrazioni.
- Resistenza all'**usura**.
- Elevata **fluidità** allo stato liquido: permette di ottenere getti di forme anche complesse
- Materiali metallici **meno costosi**

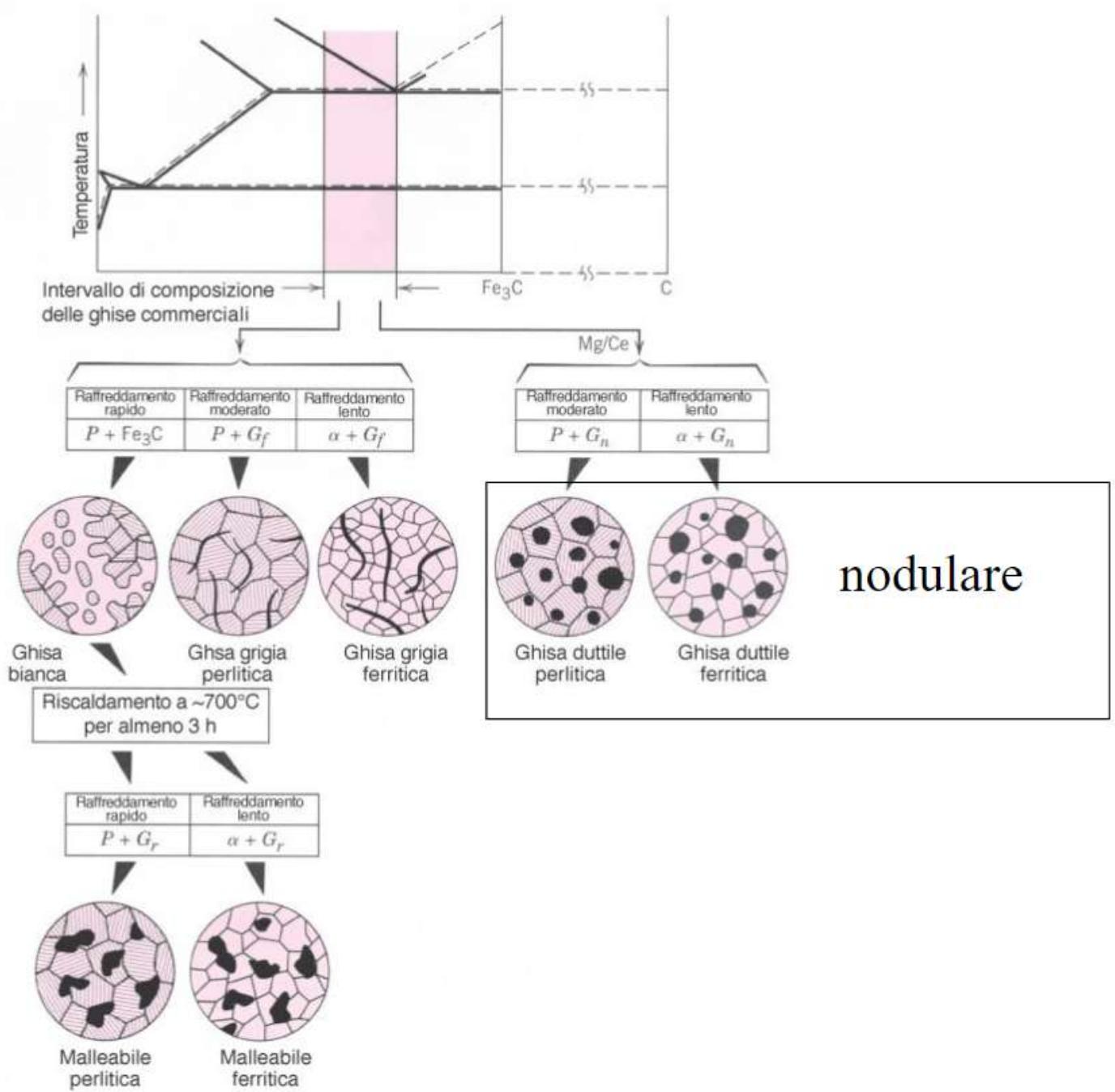
Variando la composizione e/o con l'impiego di appropriati trattamenti, si possono ottenere ghise grigie con microstrutture diverse da quella mostrata in figura. Per esempio, riducendo il tenore di silicio o aumentando la velocità di raffreddamento, si può evitare che la cementite si dissoci completamente in grafite: in tal caso, si ottiene una microstruttura formata da fiocchi di grafite immersi in una matrice perlitica.

GHISA DUTTILE (O NODULARE)

Aggiungendo una piccola quantità di **magnesio** e/o di cerio alle ghise grigie al momento della colata (fusione), si ha ancora formazione di grafite, ma sotto forma di noduli o particelle sferoidali al posto dei fiocchi. La lega risultante è chiamata **ghisa nodulare o duttile**: La matrice che circonda tali particelle è costituita da perlite o ferrite, a seconda del trattamento termico.

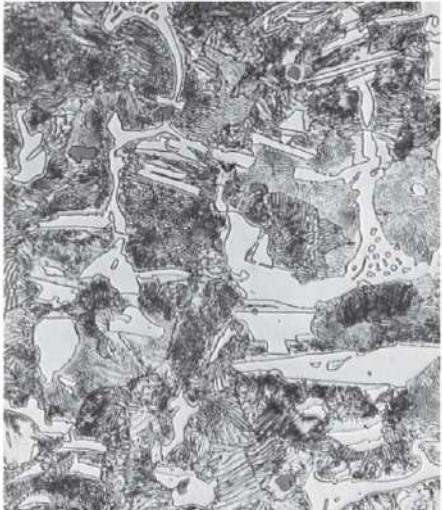
Queste ghise sono **più resistenti e molto più duttili** rispetto alle ghise grigie: la ghisa duttile ha, infatti, proprietà meccaniche che si avvicinano a quelle degli acciai. Per esempio, ghise duttili ferritiche hanno una resistenza a rottura che varia tra 380 e 480 MPa e una duttilità (come percentuale di allungamento) che varia tra il 10 e il 20%. Applicazioni tipiche di questi materiali le si trova per le valvole, i corpi pompa, gli alberi a gomiti, gli ingranaggi e altri componenti di automobili e di macchine.





GHISA BIANCA

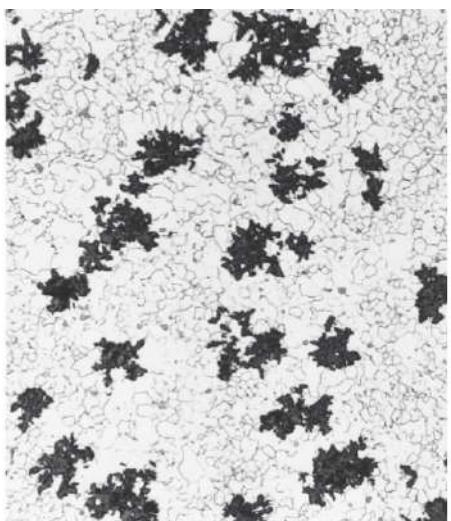
Nelle ghise a **basso contenuto di silicio** (contenenti meno dell'1.0% in peso di Si) e ottenute con **velocità di raffreddamento elevate**, la maggior parte del carbonio è presente sotto forma di cementite anziché di grafite. La superficie di frattura di queste leghe ha un aspetto bianco lucente ed è per questo che si definiscono **ghise bianche**.



Può succedere che per elevati spessori la ghisa bianca sia presente solo in uno strato superficiale entro il quale si sono realizzate condizioni di raffreddamento rapido, mentre negli strati più interni, che si sono raffreddati più lentamente, si sia formata ghisa grigia.

Comportamento meccanico: La presenza di una grande quantità di **cementite** rende le ghise bianche estremamente **dure e fragili**, al punto da non essere praticamente lavorabili all'utensile. Il loro utilizzo è limitato ad applicazioni che richiedono superfici molto dure, resistenti all'usura e senza duttilità, come ad esempio, per i rulli nei laminatoi. Generalmente le ghise bianche sono utilizzate come intermedi nella produzione di altre ghise, le ghise malleabili.

GHISA MALLEABILE



Riscaldando le ghise bianche a temperature comprese tra 800 e 900 °C per periodi di tempo prolungati in atmosfera neutra (in modo da prevenire l'ossidazione), si ottiene la **decomposizione della cementite in grafite**, che si separa in forma di raggruppamenti o rosette, entro una matrice di perlite o ferrite a seconda della velocità di raffreddamento. Si ottiene così la **ghisa malleabile**, la cui struttura è simile a quella delle ghise nodulari, il che spiega la resistenza alta e l'apprezzabile duttilità e malleabilità.

Applicazioni le troviamo nelle bielle, ingranaggi del cambio e scatole del differenziale nell'automobile, flange, raccordi per tubazioni e parti di valvole per dispositivi ferroviari, navali e altri utilizzi molto gravosi.

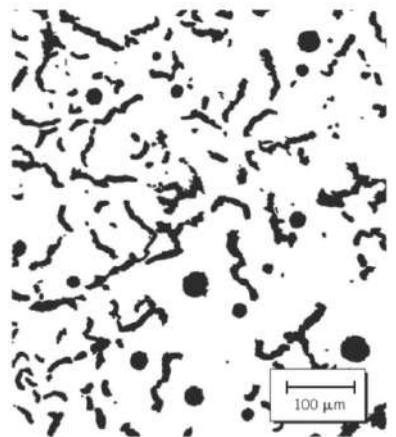
GHISA VERMICOLARE

Come nelle ghise grigie, duttili e malleabili, il carbonio è presente sotto forma di grafite, la cui formazione è promossa dalla presenza del silicio.

Contenuto di silicio: da 1.7 a 3.0%

Contenuto di carbonio: da 3.1 a 4.0%

La grafite in queste ghise ha un **aspetto vermicolare**; In un certo senso, tale microstruttura è *intermedia* tra quella della *ghisa grigia* e della *ghisa duttile* e, infatti, parte della grafite (meno del 20%) può essere presente in forma di noduli.



Quello che si vuole evitare, con queste leghe, è la formazione di grafite a spigoli vivi (caratteristici della grafite a fiocchi), che comporta una forte riduzione della resistenza a frattura e a fatica del materiale. A tale scopo vengono fatte aggiunte di magnesio e/o cerio, anche se in concentrazioni inferiori a quelle tipiche delle ghise duttili (importante il dosaggio e controllo chimico). La matrice può essere perlitica e/o ferritica, a seconda del trattamento termico.

Comportamento meccanico: Le proprietà meccaniche della ghisa vermicolare sono legate alla microstruttura, in particolare per la forma delle particelle di grafite e per il tipo di matrice.

- **Forma delle particelle:** Più le particelle sono nodulari, migliore è la resistenza e duttilità
- **Matrice:** La matrice ferritica possiede minore resistenza e maggiore duttilità di una matrice perlitica.

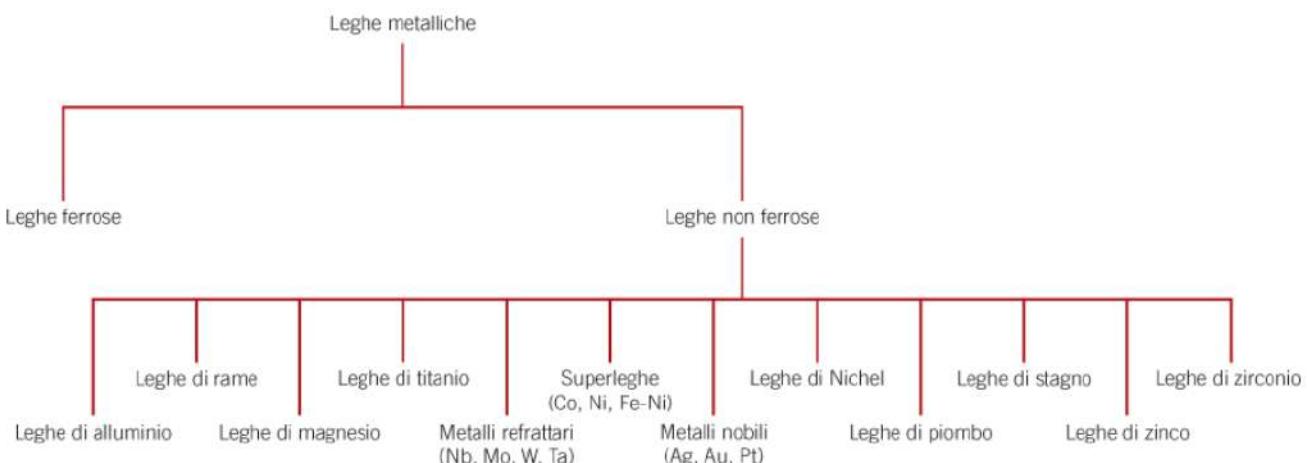
I valori di **resistenza a rottura** e di **limite di snervamento** delle ghise vermicolari sono confrontabili con quelli delle ghise duttili e malleabili, ma sono superiori a quelli osservati per le ghise grigie più resistenti. I **valori di duttilità** per le ghise vermicolari sono intermedi tra quelli delle ghise grigie e delle ghise duttili; il modulo elastico è compreso tra 140 e 165 GPa.

- Più elevata condutività termica.
- Migliore resistenza allo shock termico
- Minore ossidazione alle temperature elevate.

Le ghise vermicolari hanno trovato recentemente impiego in molte importanti applicazioni, quali blocchi motori diesel, collettori di scarico, scatole del cambio, freni a disco per treni ad alta velocità e volani.

Grado	Numero UNS	Composizione (% in peso) ^a	Struttura della matrice	Proprietà meccaniche			Applicazioni tipiche
				Resistenza a rottura (MPa)	Limite di snervamento (MPa)	Duttilità (A% su 50 mm)	
<i>Ghise grigie</i>							
SAE G1800	F10004	3.40-3.7 C, 2.55 Si, 0.7 Mn	Ferrite + Perlite	124	—	—	Fusioni in ghisa tenera in cui la resistenza non costituisce il fattore primario
SAE G2500	F10005	3.2-3.5 C, 2.20 Si, 0.8 Mn	Ferrite + Perlite	173	—	—	Piccoli blocchi di cilindri, teste di cilindri, pistoni, piastre per frizione, scatole di trasmissione
SAE G4000	F10008	3.0-3.3 C, 2.0 Si, 0.8 Mn	Perlite	276	—	—	Getti per motori diesel, camicie, cilindri e pistoni
<i>Ghise duttili (o nodulari)</i>							
ASTM A536							
60-40-18	F32800	3.5-3.8 C, 2.0-2.8 Si, 0.05 Mg <0.20 Ni, <0.10 Mo	Ferrite	414	276	18	Parti in pressione, come corpi di pompe e valvole
100-70-03	F34800		Perlite	689	483	3	Ingranaggi ad alta resistenza e componenti di macchine
120-90-02	F36200		Martensite rinvenuta	827	621	2	Pignoni, ingranaggi, rulli, carrelli a slitta
<i>Ghise malleabili</i>							
32510	F22200	2.3-2.7 C, 1.0-1.75 Si <0.55 Mn	Ferrite	345	224	10	Dispositivi di impianti generali a temperature normali ed elevate
45006	F23131	2.4-2.7 C, 1.25-1.55 Si <0.55 Mn	Ferrite + Perlite	448	310	6	
<i>Ghise vermicolari</i>							
ASTM							
Grado 250	—	3.1-4.0 C, 1.7-3.0 Si	Ferrite	250	175	3	Blocchi cilindrici per motori diesel, collettori di scarico, freni a disco per treni ad alta velocità
Grado 450	—	0.015-0.035 Mg, 0.06-0.13 Ti	Perlite	450	315	1	

LEGHE NON FERROSE



Gli acciai e le altre leghe ferrose vengono utilizzati in gran quantità grazie all'ampio spettro di proprietà meccaniche che sono in grado di fornire e alla loro relativa facilità di fabbricazione, insieme all'economicità di produzione. Ciononostante, presentano alcune limitazioni:

- densità relativamente alte;
- condutività elettrica relativamente bassa;
- suscettibilità alla corrosione negli ambienti più comuni.

Per applicazioni particolari si rende, perciò, necessario ricorrere alle **leghe non ferrose** in grado di presentare combinazioni di proprietà più convenienti.

I *metalli non ferrosi* sono usati in misura molto minore rispetto all'acciaio, ma il loro impiego cresce continuamente in quanto offrono:

- facile ed economica formatura
- resistenza alla corrosione
- ridotto peso specifico
- alta conduttività elettrica e termica

Le proprietà meccaniche e, in alcuni casi, la saldabilità sono però inferiori agli acciai (anche se, come per il ferro, anche per i metalli non ferrosi esistono varie leghe che ne migliorano le caratteristiche).

Esistono due tipi di leghe non ferrose:

- **Leghe da lavorazione plastica:** Leghe che possono essere deformate meccanicamente
- **Leghe da fonderia:** Leghe fragili che non sopportano la formatura o lo stampaggio per deformazione plastica



RAME E LE SUE LEGHE

Il rame e le sue leghe sono state utilizzate fin dall'antichità per la buona combinazione delle loro proprietà. Il rame non legato è **tenero, duttile e difficile da lavorare** alle macchine utensili, ma può essere **deformato a freddo** in modo illimitato (in un laminato che viene incrudito si passa dai 69 ai 310MPa per lo snervamento e dai 220 ai 345MPa per la resistenza a rottura).

In alternativa la resistenza è aumentata tramite **alligazione solida**.

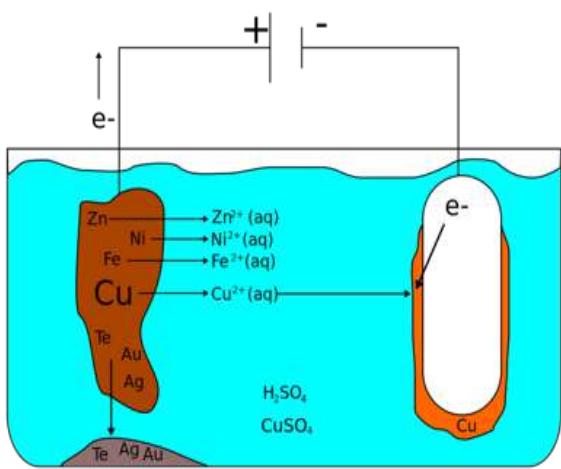
Resiste molto bene alla **corrosione** in numerosi ambienti, quali quello atmosferico, quello marino e quello di alcune industrie chimiche.

Produzione del rame

Il rame viene ottenuto da vari minerali: solfuro, ossido, carbonato.

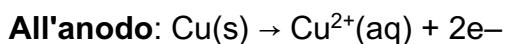
Durante l'arrostoimento in aria i solfuri e i carbonati si trasformano in ossidi che vengono poi mescolati con carbone e ridotti in forno al rame metallico (metallina).

La metallina viene affinata seguendo diversi procedimenti, dipendentemente dalla purezza desiderata. Per ottenere **rame ultra puro** per cavi elettrici si procede con l'elettrolisi.



La raffinazione elettrolitica del rame viene svolta in una cella elettrolitica: l'**anodo** è costituito dal rame da purificare, il **catodo** da una sottile lastra di rame puro, sulla quale si va a depositare durante il processo altro rame puro proveniente dall'anodo. Gli elettrodi sono immersi in una soluzione elettrolitica acquosa contenente acido solforico (H_2SO_4) e solfato di rame (CuSO_4). All'anodo avviene la dissoluzione del rame metallico metallico ($\text{Cu}_{(s)}$) in ioni rameici ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$), mentre al catodo avviene la riduzione degli ioni rameici a rame metallico puro.

Dunque nella cella avvengono le seguenti semireazioni:



Impieghi del rame e delle sue leghe

- Laminati di Cu: Coperture, rivestimenti esterni, grondaie, compluvi, serbatoi
- Tubi di Cu: Distribuzione acqua potabile l'acqua calda, gas, scarichi.
 - L'elevata duttilità del rame permette un facile adattamento all'ambiente da parte del montatore delle tubazioni, senza il bisogno di ricorrere a pezzi particolari quali curve, derivazioni etc...
- Fili di Cu: Impianti elettrici, telefonici, illuminazione, motori elettrici
- Ottone: Valvole termiche, organi di controllo, rubinetteria, accessori
- Laminati ottone: Infissi, serramenti, elementi pavimento
- Getti di ottone: maniglie, serrature

1. OTTONI

Gli ottoni sono Leghe di rame e zinco, che possono essere suddivise in:

- Ottoni α: contenenti fino al 36% di Zn
 - Ottoni α rossi con 5-20% di Zn
 - Ottoni α gialli con 20-36% di Zn
- Ottoni α+β contenenti dal 36 al 45% di Zn

Si può inoltre effettuare un'altra suddivisione, in ottoni binari e ternari

- **Ottone binari:** Costituiti da Cu e Zn
- **Ottone ternari:** Costituiti da Cu, Zn e un terzo elemento

Gli ottoni, a seconda del tenore di zinco presente, offrono caratteristiche molto diverse

Ottoni binari:

Si parla di **ottoni α** quando il contenuto di Zn è inferiore al 36% e la struttura cristallina della lega ricalca quella del rame, cioè CFC.

Questi ottoni hanno eccellente lavorabilità a freddo (imbutitura e stampaggio) e buona a caldo. Sono relativamente teneri e duttili

Gli **ottoni α+β** (dove la fase β è CCC) hanno un titolo di zinco oscillante tra il 36-45% sono facilmente lavorabili a caldo: questo perché la fase β (CCC) è più dura e più resistente di quella α, quindi la lavorazione a freddo diventa più difficile

Tipo di ottone	applicazioni	
Cu <u>Zn</u> 5	Denominati similari per il loro aspetto simile a quello del metallo prezioso, sono usati per la gioielleria: metallo dorato (CuZn5), ottone commerciale (CuZn10), ottone rosso (CuZn15) e l' ottone basso (CuZn20).	Le leghe con percentuali di Zn superiori al 45% non hanno interesse pratico.
Cu <u>Zn</u> 10		
Cu <u>Zn</u> 15		
Cu <u>Zn</u> 20		
Cu <u>Zn</u> 30	Usato prevalentemente per munizioni (ottone cartridge)	Le leghe binarie rame-zinco sono adatte anche per le colate in getti: hanno un intervallo di solidificazione ristretto, quindi c'è un pericolo minore di rotture a caldo e porosità durante il ritiro per solidificazione. Gli
Cu <u>Zn</u> 33	Largamente utilizzato per la produzione di portalampade, rivetti molle, tubetti per radiatori auto. Offrono un'ottima lavorabilità.	
Cu <u>Zn</u> 37	Ha struttura α a freddo, β a caldo: offre pertanto una facile lavorabilità a freddo e a caldo ed è utilizzato per la preparazione di barre e laminati trafilati, tranciati per strumentazione e <u>contatteria</u> , molle e rivetti.	
Cu <u>Zn</u> 40	Utilizzati soprattutto per le lavorazioni a caldo, per la produzione, per la produzione di laminati per piastre tubiere, stampati (ottone Munz).	

ottoni sono adatti per la colata in sabbia e in conchiglia e la pressocolata, che si applica a getti di piccole e medie dimensioni.

Ottoni ternari:

La lavorabilità degli ottoni binari alle macchine utensili è buona, ma la tenacità provoca la formazione di trucioli molto lunghi; allora si aggiunge del **Pb** che si disperde ai bordi dei grani perché insolubile ed estraneo alla struttura cristallina, tanto da essere considerati ottoni binari (**ottoni binari per torneria**). La presenza di Pb fa sì che i trucioli diventino molto corti o addirittura polverosi e gli utensili subiscono un'usura e un riscaldamento minori, con conseguente miglioramento della qualità e della velocità della lavorazione.

Alla lega possono essere aggiunti altri elementi per ottenere determinate proprietà:

- il **Mn** e lo **Sn** aumentano la **resistenza alla corrosione**;
- il **Fe** aumenta il **carico di rottura**;
- l'**Al** aumenta la resistenza alla corrosione e all'abrasione;
- l'**Sb** e l'**As** inibiscono la dezincificazione.
- il **Ni** migliora le caratteristiche meccaniche e la resistenza alla corrosione;

- il **Si** serve a disossidare e favorisce la creazione della fase β .

Tipo di ottone ternario	composizione	applicazioni
Ottoni al piombo	CuZn38Pb2 CuZn39Pb2 CuZn40Pb2 CuZn40Pb3	Utilizzati per stampaggio e lavorazione alle macchine utensili, in particolare per la produzione di rubinetteria e accessori vari per bagni, valvolame, viteria e bulloneria. L' ottone architettonico (CuZn40Pb3) ha eccellenti proprietà di forgiatura e di lavorabilità al taglio; applicazioni tipiche sono corrimano, cerniere, corpi di lucchetto e forgiati industriali.
Ottone allo stagno	CuZn28Sn1As	Condensatori, scambiatori di calore, distillatori, raccordi, applicazioni marine in generale (ottone ammiragliato)
	CuZn19Sn	Strumenti musicali (ottoni)
	CuZn39,2Sn0,8	L' ottone navale (60Cu-39,2Zn-0,8Sn), è resistente alla corrosione marina ed è utilizzato per piastre di condensatori, bacchette di saldatura, alberi di elica e di pistoni e steli di valvole; con l'1,50% di piombo è usato per ferramenta marina.
Ottone all'alluminio	CuZn20Al2As	Vengono usati per tubi condensatori e scambiatori di calore; tubazioni e raccordi per acqua marina

2. BRONZI

I **bronzi** sono leghe di rame con numerosi altri elementi, come lo **stagno**, l'**alluminio**, il **silicio** e il **nickel**. Queste leghe hanno **resistenza meccanica e a rottura** migliore rispetto agli ottoni e presentano più elevata **resistenza alla corrosione**.

Queste leghe sono inoltre lavorabili plasticamente e si possono *laminare*, *estrudere*, *forgiare*, *stampare* e *trafilare*.

Aumentando la percentuale di stagno, si ricavano leghe con durezza maggiore, quindi minore malleabilità.

L'elevata resistenza alla corrosione dei bronzi spiega il larghissimo uso in costruzioni navali, o per materiali a contatto con liquidi o atmosfere corrosive.

Anche se la denominazione bronzo dovrebbe riferirsi solo alle leghe rame-stagno, per comodità si è soliti chiamare bronzi anche quelle leghe caratterizzate dalla presenza di un altro metallo, anche se lo stagno non c'è oppure è componente minoritario.

Pertanto si parla di bronzi al silicio, al manganese, all'alluminio (detti anche cuprallumini), al berillio, al piombo e così via, mentre i bronzi propriamente detti sono chiamati bronzi comuni.

Tipo di bronzo	composizione	applicazioni
Bronzi per semilavorati	CuSn4	Molle, interruttori, connettori, applicazioni chimiche.
	CuSn8P	
	CuSn4Pb4Zn4	Cuscinetti a manicotto, parti di valvole, ingranaggi
Bronzi per getti	CuSn3Zn9	Applicazioni elettriche
	CuSn10	Ingranaggi, bronzine, cuscinetti
	CuSn11	
	CuSn11Pb2	Cuscinetti, bronzine, giranti di pompe
	CuSn12	Cuscinetti e bronzine
	CuSn12Ni2	Ingranaggi
	CuSn5Zn5Pb5	Valvole, raccordi, flange, pompe

3. CUPRONICHEL (OTTONI AL NICHEL)

Il **Ni** aggiunto al rame dà luogo ad una famiglia di leghe destinate ad applicazioni speciali.

Gli ottoni al nichel, o **cupronichel**, sono caratterizzati da un'ottima **resistenza alla corrosione** in ambienti marini (si usano in impianti di dissalazione e condensatori marini); notevole è la **resistenza meccanica**, in particolare la resistenza all'erosione. Si noti che basta un tenore del 20% per ottenere un colore grigio metallico.

Per questi motivi sono usate nella monetazione: la parte "bianca" delle monete da 1 e 2 euro è costituita da un cupronickel 75-25.

Spesso il nickel viene accompagnato da altri elementi, per migliorare alcune proprietà della lega:

- il **Fe** aumenta la resistenza alla corrosione e la resistenza meccanica;
- il **Mn** viene usato per disossidare e desolforare; inoltre migliora la lavorabilità;
- lo **Sn** aumenta l'elasticità



tipo di bronzo	composizione	applicazioni
CuNi25	Resistenza all'usura, colore "argento"	Monetazione, materiale per placcatura
CuNi9Sn2	Buona lavorabilità a freddo, ottima elasticità.	Contatti a molla nei relè, interruttori e connettori
CuNi10Fe1Mn	Resistenza a erosione, cavitazione e corrosione, soprattutto marina e buona saldabilità.	Lamiere e tubi per scambiatori di calore, condensatori, caldaie a bassa pressione per acqua di alimentazione impianti, aria condizionata , tubi alettati, tubi per sistemi frenanti.
CuNi30Fe2Mn2	Come CuNi30Mn1Fe, con migliori proprietà meccaniche	Tubi condensatori
CuNi30Mn1Fe	Come CuNi10Fe1Mn, con migliori proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione	Come CuNi10Fe1Mn, tubi marini e impianti di desalinizzazione

ALLUMINIO E LE SUE LEGHE

L'alluminio è il metallo più abbondante sulla crosta terrestre, ma non disponibile come sorgente a buon mercato in quanto la sua estrazione richiede l'uso di una notevole quantità di energia. La sua produzione è economicamente conveniente solo se si può disporre di energia idroelettrica o nucleare a buon mercato.

Storia dell'alluminio

La storia industriale dell'alluminio inizia nel 1886 quando due scienziati, Paul Héroult e Martin Hall, depositarono in modo del tutto indipendente un brevetto relativo alla produzione dell'alluminio dall'allumina: il processo elettrochimico, ancora usato, consisteva nel solubilizzare l' Al_2O_3 in criolite a circa 950°. Si forma un eutettico con circa il 18% di allumina e quindi si riduce molto la temperatura di fusione dell'alluminio.

Successivamente il tedesco Bayen completa il processo mettendo appunto il metodo per ottenere la allumina partendo dalla bauxite: Infatti, pur essendo l'alluminio uno ione tra i più abbondanti sulla terra, perché presente in silicati, feldspati e miche, solo la bauxite lo contiene come unico ione metallico. La bauxite è un ossido idrato di alluminio. La bauxite viene purificata e trasformata in metallo col processo Bayer: digestione a caldo in NaOH con formazione di idrossi alluminato di sodio. gli ossidi di titanio e ferro sono insolubili e si separano. alla soluzione basica vengono aggiunti come sistemi di cristallizzazione, cristalli di allumina pura punto il materiale cristallizzato e Calcinato è sottoposto al processo di elettrolisi che prevede come

mezzo elettrolitico $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ in celle di grafite

Proprietà generali dell'alluminio

La BAUXITE e' un'allumina idrata

Al_2O_3 (50 – 60%)

SiO_2 (3 – 5%)

TiO_2 (2 – 4%)

BaO (1 – 2%)

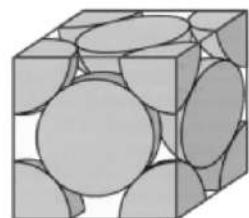
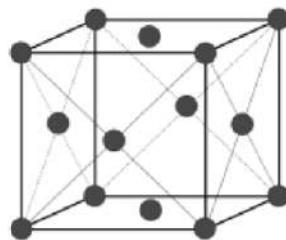
Fe_2O_3 (10 – 30%)

L'alluminio e le sue leghe sono caratterizzati da una densità piuttosto bassa ($2.7\text{g}/\text{cm}^3$).

Il reticolo cristallino dell'alluminio è di tipo CFC

- **Buona duttilità:** dovuta al reticolo CFC, ne consente una facile lavorazione
- **Resistenza alla corrosione ed ossidazione:** grazie allo strato di allumina ossido aderente che si forma sulla superficie.

- **Bassa temperatura di fusione:** 660° , che ne limita l'impiego ad alte temperature, ma lo rende facilmente lavorabile per fusione
- **Costo** maggiore rispetto alle tradizionali leghe: il processo di conversione della bauxite in alluminio richiede un consumo abbastanza consistente di energia.
- Resistenza allo **snervamento** bassa
- Buona **conducibilità elettrica** e ottima **conducibilità termica**
- Non è **magnetico**: sopporta elevati voltaggi
- Bassa **durezza**
- Bassa **resistenza all'abrasione** e all'usura
- Non presenta **limite di fatica**



Leghe di alluminio

L'impiego di alluminio puro è piuttosto raro, poiché quasi sempre si fa uso di leghe, che presentano l'aggiunta di elementi addizionali con lo scopo di migliorare il comportamento del materiale.

- Il soluto è presente in quantità inferiore al limite di solubilità: nel sistema è presente una sola fase, cioè la soluzione solida, che viene definita fase α;
- Il soluto è presente in eccesso rispetto al limite di solubilità: ho due fasi, ossia la fase α e la seconda fase, costituita solitamente da un composto intermetallico o da un'altra soluzione solida, formata da alluminio e dall'elemento aggiunto.

I principali elementi alliganti sono il rame, il magnesio, il silicio, il manganese e lo zinco

Incremento di durezza e resistenza:

I processi principali per aumentare durezza e resistenza sono la formazione di leghe sostituzionali o processi di indurimento per precipitazione (di invecchiamento), al fine di impedire o ridurre la deformazione plastica ed aumentare di conseguenza la resistenza allo snervamento.

- **Indurimento per precipitazione:** frapporre degli ostacoli al cammino delle dislocazioni
- **Alligamento:** creare dei punti dove la dislocazione rimanga intrappolata perché abbassa in tali punti la sua energia libera

Nel caso si voglia aumentare ulteriormente la durezza e resistenza allo snervamento si può combinare il processo di precipitazione con una lavorazione a freddo: il processo di lavorazione viene effettuato subito dopo la solubilizzazione e prima del processo di invecchiamento. Infatti dopo la precipitazione, la lega assume elevata durezza e non potrebbe essere lavorata a freddo.

Classificazione delle leghe di alluminio

Le leghe di alluminio si dividono in: leghe da **lavorazione plastica** e leghe da **fonderia**

- ★ **Leghe da fonderia** sono le leghe particolarmente adatte alla realizzazione di getti, e quindi ad essere colate allo stato liquido per solidificare in una forma che riproduce l'oggetto da realizzare
 - **Leghe primarie:** Si ottengono da minerali
 - **Leghe secondarie:** Si ottengono utilizzando rottami, e quindi le tolleranze nella composizione chimica sono più ampie
- ★ **Leghe da lavorazione plastica** sono quelle il cui utilizzo avviene allo stato di semilavorati (estrusi, laminati etc...) ottenuti mediante processi di trasformazione plastica di prodotti primari denominati billette o placche
 - **Leghe da trattamento termico:** serie 2000 6000 e 7000 (vedi dopo). Le loro proprietà meccaniche vengono aumentate da trattamenti termici: invecchiamento
 - **Leghe da incrudimento:** serie 1000, 3000, 5000, 8000. Le caratteristiche meccaniche possono venire aumentate solo mediante deformazione plastica a freddo punto eventuali trattamenti termici servono solo per ridurre o annullare gli effetti della deformazione a freddo.

Per entrambi i tipi di leghe si utilizza una sigla formata da 4 cifre indicanti composizione e livello di impurezze seguite da eventuali lettere designanti il tipo di processo termico e la lavorazione subita; **la prima cifra** indica il **principale elemento di lega**.

Per le leghe da fonderia, tra le due ultime cifre viene posto un punto, e l'ultima cifra indica se il prodotto è colato (0) o lingotto (1)

Le leghe più utilizzate sono quelle della classe 2xxx per usi generali e strutturali.

Le leghe della serie 4xxx sono più resistenti alla corrosione.

Le leghe 6xxx e 7xxx sono utilizzate per applicazioni dove è richiesta una maggiore resistenza.

Sigla numerica	Elemento presente in maggiore quantità'
1XXX	Al
2XXX	Cu
3XXX	Mn
4XXX	Si
5XXX	Mg
6XXX	Mg e Si
7XXX	Zn
8XXX	in via di sviluppo

Le leghe 8xxx sono quelle più leggere e resistenti (soprattutto al litio), la loro applicazione principale è di tipo aerospaziale e aeronautico visto il costo più elevato.

Per la serie da 2000 a 7000, la prima cifra indica la serie di appartenenza, la seconda specifica se si tratta di una lega di prima definizione (indicata con lo zero) o di una modifica successiva

(dall'1 al 9); Le ultime due cifre non hanno un significato specifico ma servono per individuare ogni singola lega all'interno della serie.

Es: lega 1035-O

1 = percentuale minima di Al 99%

0 = non c'e' controllo particolare sul rimanente 0,65%

35 = in questa lega c'e' il 99,35% di Al

O = Nessun trattamento termico, grezzo di lavorazione

Nel caso della serie 1000 le cifre specificano invece il livello o il controllo delle diverse impurezze

Durezza

- Durezza Brinell medio-bassa (HB 20-40): serie 1000, leghe Al-Mn, leghe Al-Mg con Mg < 2%
- Durezza Brinell media (HB 40-80): leghe Al-Mn con Mg, leghe Al-Mg con Mg > 2%, leghe Al-Mg-Si
- Durezza Brinell elevata (HB 80-150): leghe Al-Cu, leghe Al-Zn-Mg e Al-Zn.Mg-Cu

Designazione principale del trattamento

- F – Grezzo di fabbricazione. Non c'è controllo dell'incrudimento; non ci sono limiti per le proprietà meccaniche.
- O – Ricotto e ricristallizzato. Trattamento termico che dà il più basso grado di resistenza meccanica e la massima duttilità.
- H – Incrudito (vedere i paragrafi seguenti per la suddivisione).
- T – Trattato termicamente per produrre effetti diversi dai tipi F od O (vedere i paragrafi seguenti per la suddivisione).

Suddivisione dei trattamenti di incrudimento

- H1 – Solo incrudimento. Il grado di indurimento per deformazione è indicato dalla seconda cifra e varia da un quarto di indurimento (H12) a indurimento completo (H18), ottenuto con una riduzione della sezione di circa il 75%.
- H2 – Incrudimento e parziale ricottura. Trattamento variabile da un quarto di indurimento all'indurimento totale, ottenuto attraverso una ricottura parziale del materiale deformato a freddo con una durezza iniziale più elevata di quella desiderata. I trattamenti sono H22, H26 e H28.
- H3 – Incrudimento e stabilizzazione. Trattamenti delle leghe alluminio-magnesio che addolciscono per invecchiamento, che consiste nell'incrudimento e nel riscaldamento a una bassa temperatura per aumentare la duttilità e per stabilizzare le proprietà meccaniche. I trattamenti sono H32, H34, H36 e H38.

Suddivisione dei trattamenti termici

- T1 – Invecchiamento naturale. Il pezzo viene raffreddato dalla elevata temperatura del processo di formatura e portato, mediante invecchiamento naturale, in condizioni sostanzialmente stabili.
- T3 – Tempra di solubilizzazione, deformazione a freddo e invecchiamento naturale fino a condizioni sostanzialmente stabili.
- T4 – Tempra di solubilizzazione e invecchiamento naturale fino a condizioni sostanzialmente stabili.
- T5 – Raffreddamento dall'elevata temperatura del processo di formatura e invecchiamento artificiale.
- T6 – Tempra di solubilizzazione e invecchiamento artificiale.
- T7 – Tempra di solubilizzazione e stabilizzazione.
- T8 – Tempra di solubilizzazione, deformazione a freddo e invecchiamento artificiale.

TITANIO E LE SUE LEGHE

Il titanio e le sue leghe sono materiali ingegneristici relativamente nuovi che possiedono una straordinaria combinazione di proprietà. Il titanio puro ha una densità relativamente bassa (4.5 g/cm³), un elevato punto di fusione (1668 °C) e un modulo elastico di 107 GPa. Lo stimolo per lo studio del titanio e delle sue leghe venne inizialmente dall'industria aerospaziale, in quanto nacque l'esigenza di avere un materiale con un buon rapporto resistenza/peso specifico ad alte temperature.

Proprietà del titanio

- Buona resistenza alla **fatica e al creep**
- Buona **tenacità alla frattura**
- **Elevata duttilità:** L'alta duttilità del titanio è dovuta ai molteplici sistemi di scorrimento della struttura EC con basso c/a, Infatti il piano basale {0001} è il piano di massima densità atomica ed è generalmente il piano di scorrimento per metalli EC quali zinco, cadmio e magnesio che hanno un alto rapporto c/a. Invece per i metalli con un basso ci ha tra i quali il titanio lo scorrimento avviene comunemente sui piani prismatici {1010} e sui piani piramidali {1011} dato che il piano basale perde la caratteristica di essere quello a massima densità.
- **Modulo di Young:** 114GPa

Proprietà delle leghe di titanio

- **Resistenza alla corrosione:** dovuta alla formazione, in presenza di acqua o aria, di un film superficiale protettivo, composto principalmente da TiO₂, che possiede una straordinaria resistenza ai cloruri acquosi, solfiti, sulfati, colorati, comunemente presenti nelle acque.
- **Biocompatibilità:** le leghe di titanio sono resistenti ai fluidi corporei e non rilasciano sostanze tossiche, perciò vengono usate per la realizzazione di protesi ossee, placche, viti, valvole cardiache.
- **Resistenza all'ambiente Marino:** vengono usate negli impianti chimici e marini, come per tubazioni, scambiatori di calore e serbatoi.

Forme polimorfe del titanio

Il titanio puro è polimorfo: a temperatura ambiente ha una struttura cristallina esagonale compatta (ES.C), denominata fase α . A 883 °C , la struttura si trasforma in una fase β (CCC). Le leghe di titanio pertanto sono suddivise in quattro classi: **α , β , $\alpha + \beta$ e quasi-alfa** in base alla presenza della o delle fasi ottenute dopo trattamento termico.

Le **leghe α** , che spesso contengono alluminio e stagno, sono preferite per applicazioni ad elevata temperatura, a causa delle loro superiori caratteristiche di resistenza al creep. Per queste leghe, l'aumento della resistenza per trattamento termico non può essere ottenuto, essendo la fase α stabile; di conseguenza, questi materiali sono normalmente utilizzati nello stato ricotto o ricristallizzato.

Le **leghe β** contengono sufficienti tenori di elementi β-stabilizzanti (V e Mo) cosicché, dopo un raffreddamento abbastanza veloce, la fase β (metastabile) permane a temperatura ambiente. Questi materiali presentano un'elevata forgiabilità ed elevata tenacità alla frattura.

Le **leghe α + β** contengono elementi stabilizzanti di entrambe le fasi costituenti. La resistenza di queste leghe può essere aumentata e controllata tramite trattamento termico. Questi materiali sono generalmente di facile formatura.

Le leghe **quasi-α** sono anch'esse costituite da una compresenza di fasi α e β, con solo una piccola quantità di β – ossia, contengono una bassa concentrazione di β-stabilizzanti. Le loro proprietà e le caratteristiche di fabbricazione sono simili a quelle delle leghe α, anche se è diversa la microstruttura e sono migliori le proprietà.

LEGHE DI MAGNESIO

La caratteristica più importante del magnesio è la sua **bassa densità**, pari a 1.7 g/cm^3 (la più bassa tra tutti i metalli strutturali). Il magnesio ha un reticolo cristallino **ESC**, è relativamente **duttile** e ha un **basso modulo elastico**: 45 GPa. A temperatura ambiente, il magnesio e le sue leghe sono difficili da deformare, e quindi la produzione avviene per getto o per lavorazione a caldo a temperature comprese tra 200 e 350 °C. Il magnesio ha una modesta **temperatura di fusione** (651 °C). La polvere fine di magnesio si incendia facilmente se riscaldato all'aria; si deve, perciò, prestare attenzione quando lo si lavora.

LEGHE DI NICHEL

Il Nichel è un materiale importante principalmente per la sua eccezionale resistenza alla corrosione ed all'ossidazione a caldo, e per la sua elevata conducibilità termica ed elettrica. Possiede una struttura CFC che lo rende deformabile, ma è più costoso del rame.

La lega Monel 400 è una lega di nichel con il 32% di rame, che vede aumentata la resistenza meccanica e abbassato il costo. L'aggiunta di 3% di Al e 0,6% di Ti aumenta la resistenza del Monel attraverso indurimento per precipitazione (i precipitati sono Ni_3Al e Ni_3Ti).

Il Nichel è usato per la formulazione di superleghe.

COMPOSTI INTERMETALLICI

I composti intermetallici sono formati da metalli molto elettropositivi e da un metallo meno elettropositive per formare composti con una composizione specifica e una struttura cristallina. Questi composti hanno una stechiometria ben definita e fissa e generalmente sono duri e fragili, con proprietà meccaniche ad alta temperatura.

La loro natura fragile a temperatura ambiente è dovuta alla reazione del vapor d'acqua presente nell'ambiente con elementi, come l'alluminio, formando idrogeno atomico, che diffonde nel metallo e provoca una riduzione di duttilità e una frattura prematura.

Alcuni esempi sono Ni_3Al , NiAl , Fe_3Al nell'industria aerospaziale.

LEGHE A MEMORIA DI FORMA

Le **leghe a memoria di forma (SMA)** hanno la capacità di recuperare una forma precedentemente definita quando soggetti a una appropriata procedura di trattamento termico. Nel processo di recupero della forma originale, possono anche applicare delle forze.

Per impartire la memoria di forma desiderata, la lega è trattata termicamente nell'intervallo di temperatura 500/800°C. Durante il processo di trattamento termico la lega è mantenuta deformata nuovamente alla forma desiderata: A questa temperatura il materiale ha una struttura cubica ordinata detta **austenite**. Una volta che il materiale è raffreddato, la sua struttura cambia in una struttura a piani deformati a taglio detta **martensite**. Essa mantiene la forma del cristallo nell'insieme.

METALLI AMORFI

Metalli con una **struttura non cristallina**, chiamati anche **metalli vetrosi**.

Si formano con un trattamento di solidificazione talmente veloce da non permettere la diffusione atomica e la formazione di cristalli (tempra)

A causa dell'arrangiamento casuale degli atomi, i movimenti delle dislocazioni sono ostacolati e questi metalli sono molto duri e poco duttili.

METALLI REFRATTARI

I metalli refrattari sono metalli che presentano temperature di fusione estremamente elevate.

In questo gruppo vi sono il niobio (Nb), il molibdeno (Mo), il tungsteno (W) e il tantalio (Ta).

Il campo di temperature di fusione varia tra 2468 °C per il Nb e 3410 °C per il W.

Il legame interatomico in questi metalli è estremamente forte, il che spiega le temperature di fusione e anche l'elevato modulo elastico, alte resistenza e durezza sia a temperatura ambiente che ad alte temperature.

SUPERLEGHE

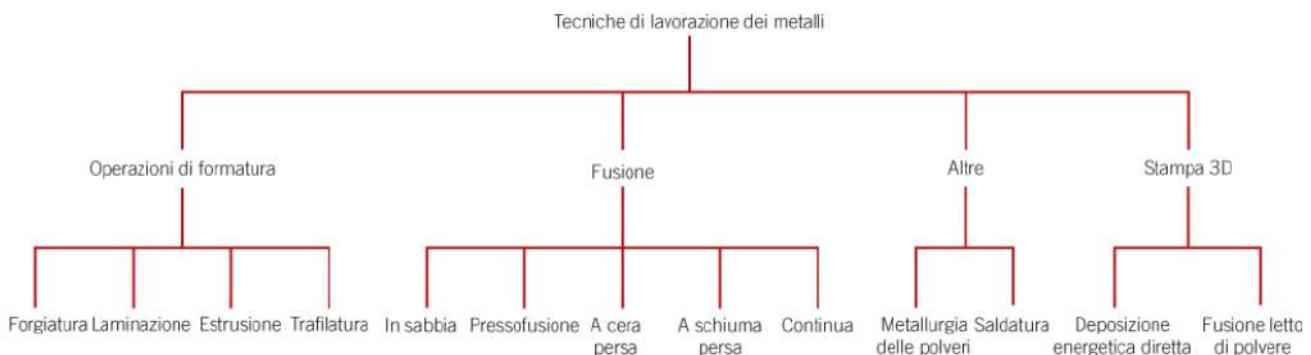
Le superleghe sono una categoria di leghe metalliche molto ampia, progettate per conservare una buona resistenza meccanica ed alla corrosione anche a temperature intorno ai 1200 °C, molto utili in campo aeronautico e/o aerospaziale (turbine di aerei, reattori nucleari, industria petrolchimica).

Questi materiali sono suddivisi in tre gruppi a seconda del metallo (o dei metalli) predominante nella lega: ferro-nichel, nichel, cobalto. Gli elementi di lega possono essere i metalli refrattari (Nb, Mo, W, Ta), il cromo e il titanio.

METALLI NOBILI

I metalli nobili o preziosi formano un gruppo di otto elementi teneri, duttili e resistenti all'ossidazione. I metalli nobili sono l'argento, l'oro, il platino, il palladio, il rodio, il rutenio, l'iridio e l'osmio; i primi tre sono i più comuni e sono utilizzati estesamente in gioielleria. Il platino è utilizzato nella strumentazione da laboratorio chimico e come catalizzatore.

LAVORAZIONI DEI METALLI



OPERAZIONI DI FORMATURA

→ **Operazioni di formatura:** la forma di un pezzo metallico viene modificata per deformazione plastica, indotta da una forza esterna la cui intensità deve superare il limite di snervamento del materiale.

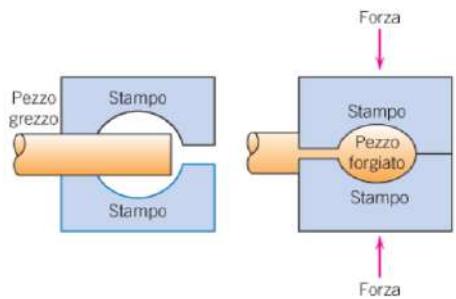
- ◆ La maggior parte dei materiali metallici può essere assoggettata a queste procedure, essendo i metalli in genere abbastanza duttili e in grado di deformarsi permanentemente senza fessurarsi o fratturarsi.

Se la deformazione plastica è effettuata a temperature superiori a quella di ricristallizzazione, il processo si definisce deformazione per **lavorazione a caldo**, altrimenti deformazione per **lavorazione a freddo**.

- **Lavorazione a caldo:** consente grandi deformazioni, che possono essere ripetute in successione, dato che il metallo rimane, a quelle temperature, tenero e duttile. L'energia di deformazione richiesta è, inoltre, minore che per la deformazione a freddo.
- **Lavorazione a freddo:** produce un incremento della resistenza con una corrispondente diminuzione della duttilità, visto che il metallo si incrudisce; i vantaggi rispetto alla deformazione a caldo sono una finitura superficiale di migliore qualità, migliori proprietà meccaniche con ampio spettro di valori e un più accurato controllo dimensionale del pezzo finito. Generalmente produce **prodotti fortemente anisotropi**

FORGIATURA

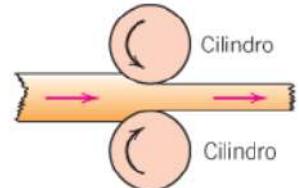
La **forgiatura** è il processo di lavorazione o deformazione meccanica, in genere a caldo, di un singolo elemento; può essere condotta mediante **percussioni ripetute** o mediante **compressione continua**, e può essere a stampo chiuso o a stampo aperto. Nel caso di **stampo chiuso**, per azione di una forza esterna applicata, il metallo è costretto a deformarsi nel volume racchiuso dai due elementi dello stampo, assumendo



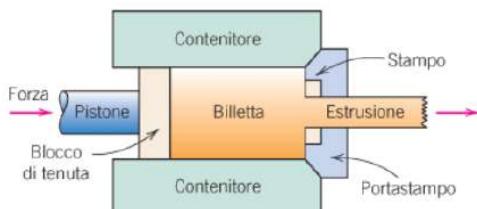
la forma desiderata. Per lo **stampo aperto**, sono impiegati due stampi di forme geometriche semplici (ad esempio, piani paralleli semicircolari)

LAMINAZIONE

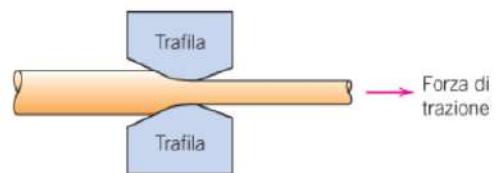
La laminazione è il processo di deformazione più utilizzato e consiste nel far passare i prodotti metallici attraverso due rulli che ne riducono lo spessore mediante sforzi di compressione. Si può utilizzare la laminazione a freddo per la produzione di fogli, nastri, lamiere con elevata qualità della finitura superficiale.



ESTRUSIONE



Per estrusione, una barra di metallo è costretta a passare attraverso l'orifizio di uno stampo mediante una forza di compressione, applicata con un pistone; il risultato è quello di una riduzione di sezione e una forma pari a quella desiderata.



La trafilatura è un'operazione che consiste nel far attraversare ad un elemento metallico una filiera, tirandolo all'uscita mediante una forza di trazione. Il risultato è una riduzione della sezione trasversale e un corrispondente aumento della lunghezza. L'operazione globale di trafilatura si può realizzare con più filiere poste in successione. In questo modo vengono comunemente prodotti barre, fili e componenti tubolari.

OPERAZIONI DI FUSIONE

La fusione è un processo in cui un metallo allo stato completamente fuso viene colato entro uno stampo cavo della forma desiderata; con la solidificazione, il metallo assume la forma dello stampo, anche se subisce un certo grado di ritiro. Si utilizza se la forma finale è così grande o complicata che altri metodi sarebbero impraticabili, o se una particolare lega ha duttilità così bassa da rendere difficoltosa la formatura, sia a caldo che a freddo.

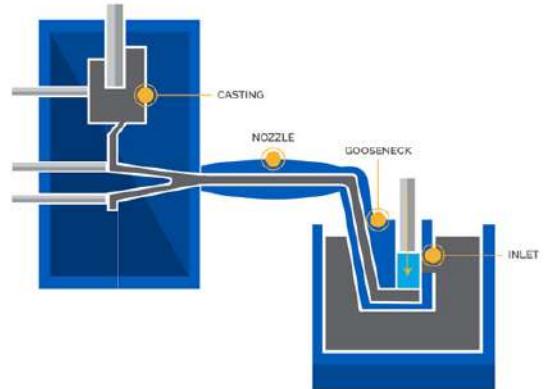
FUSIONE IN SABBIA

Nella **fusione in sabbia**, lo stampo è costituito da due elementi, ottenuti compattando la sabbia su un modello che ha la forma del getto finale. In genere, nello stampo è incorporato un sistema

di canali di colata che consente al metallo fuso di fluire più speditamente nello stampo e minimizza i difetti di fusione interni.

PRESSOFUSIONE

La **pressofusione** consiste nel far fluire in uno stampo, sotto pressione, il metallo liquido a velocità relativamente alta, e lasciarlo poi solidificare mantenendo costante la pressione. A tale fine viene impiegato uno stampo permanente in acciaio costituito da due elementi (blocco stampo), che uniti insieme danno luogo alla forma desiderata. A solidificazione completa, il blocco stampo viene aperto e si estrae il pezzo fuso. Il fatto che siano possibili alte velocità di fusione e quindi di produzione rende tale metodo poco costoso.



FUSIONE A CERA PERSA



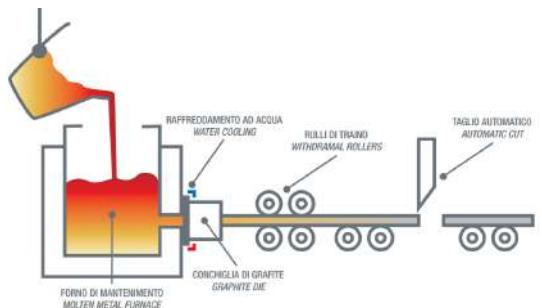
Nella **fusione a cera persa**, il modello (anima) è fatto in cera o in plastica avente bassa temperatura di fusione. Il modello viene avvolto in un impasto fluido che indurisce, ne riproduce la forma e viene a costituire lo stampo per la fusione, da cui viene poi rimosso l'interno in cera, in modo da creare una cavità con la forma desiderata, che è poi riempita con il materiale fuso. Questa tecnica è impiegata per una riproduzione precisa di sottili dettagli e una eccellente finitura. E' diffusamente utilizzata in gioielleria e in odontotecnica.

FUSIONE A SCHIUMA PERSA

In questo caso, il modello sacrificabile è formato da una schiuma e può essere realizzato con polistirene in granuli, compressi nella forma voluta e saldati insieme per riscaldamento. Intorno al modello viene costruito uno strato di sabbia per realizzare lo stampo, e quando il metallo fuso penetra nello stampo, il modello in schiuma vaporizza, venendo progressivamente sostituito dal metallo fuso. La sabbia compattata rimane in sede e, con la solidificazione, il metallo assume la forma dello stampo.

COLATA CONTINUA

Il metallo raffinato e fuso viene prodotto direttamente in una barra che può avere sezione rettangolare o circolare; la solidificazione avviene in uno stampo raffreddato ad acqua avente la geometria della sezione desiderata. La **colata continua** è un processo che unisce un processo di fusione in lingotto con la laminazione.

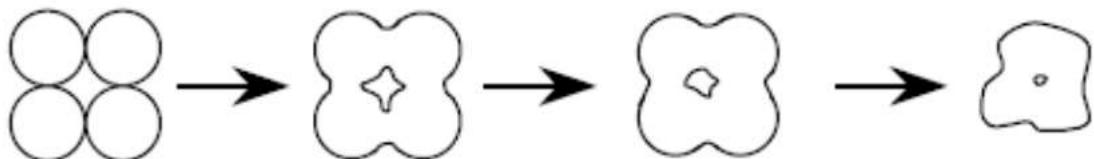


ALTRE TECNICHE

METALLURGIA DELLE POLVERI

La **metallurgia delle polveri** prevede di compattare polveri fini del metallo e far seguire un trattamento di riscaldamento a temperature inferiori a quella di fusione, per ottenere un pezzo sufficientemente denso. Questo metodo è particolarmente indicato per metalli aventi bassa duttilità, in quanto nel processo le particelle di polvere sono sottoposte a una deformazione plastica molto piccola.

Fondamentali per l'ottenimento di queste proprietà sono i processi di diffusione che si sviluppano nel corso del trattamento termico. Infatti gli atomi, attraverso i meccanismi di diffusione, tendono a migrare formando dei “**colli**” di saldatura tra le particelle di polvere. Questi “colli” accrescono durante il trattamento fino a che due o più grani, inizialmente distinti, tendono a formare un unico grano di maggiori dimensioni. La porosità, inizialmente aperta, tende a scomparire



Atomizzazione a gas

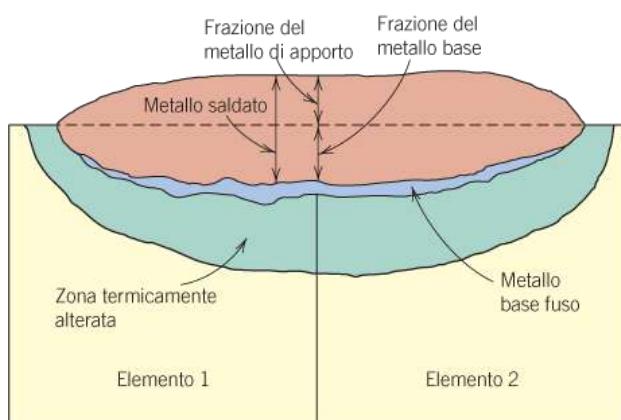
Probabilmente è il metodo più comune per produrre polvere metallica: il metallo fuso viene spinto attraverso un ugello e atomizzato tramite un flusso di gas inerte come l'argon o l'azoto. Il flusso di gas inerte fa sì che il metallo fuso si solidifichi e le particelle sferiche vengono raccolte sul fondo della camera di lavorazione.

Atomizzazione al plasma

Utilizzata generalmente per ottenere polveri di metalli reattivi ad elevata purezza con punti elevati di fusione.

SALDATURA

Con il processo di saldatura, due o più elementi metallici vengono uniti saldamente insieme per formare un singolo pezzo.



Esistono vari metodi di saldatura quali quella ad arco, a gas, per brasatura e per saldobrasatura.

La saldatura ad **arco** e a **gas inerte** consiste nello scaldare sia i lembi degli elementi da congiungere sia il materiale di apporto a una temperatura sufficientemente alta da provocarne localmente la fusione; con la successiva solidificazione, il materiale di apporto forma un giunto di fusione tra i due pezzi.

> **HEAT AFFECTED ZONE (HAZ)**: Regione adiacente alla saldatura in cui si possono produrre variazioni microstrutturali a causa del riscaldamento (ita: ZTA)

Cosa può accadere?

- 1) Se il materiale saldato era stato in precedenza lavorato a freddo, nella zona termicamente alterata si può verificare **ricristallizzazione e crescita dei grani**, e quindi una diminuzione di resistenza, durezza e tenacità.
- 2) Durante il raffreddamento si possono formare, in questa regione, delle **tensioni residue** che indeboliscono il giunto.
- 3) Se il materiale da saldare è **l'acciaio**, il riscaldamento indotto nella zona alterata può raggiungere temperature sufficientemente alte da formare austenite. Pertanto, durante il raffreddamento fino a temperatura ambiente, la microstruttura finale viene a dipendere dalla velocità di raffreddamento e dalla composizione della lega. Per acciai a basso tenore di carbonio, normalmente si formano perlite e fase proeutettoide. Per gli acciai legati si potrebbe anche formare martensite, che normalmente è indesiderabile perché fragile.
- 4) Alcuni acciai inossidabili possono essere “**sensibilizzati**” con la saldatura, il che li rende suscettibili alla corrosione intergranulare.

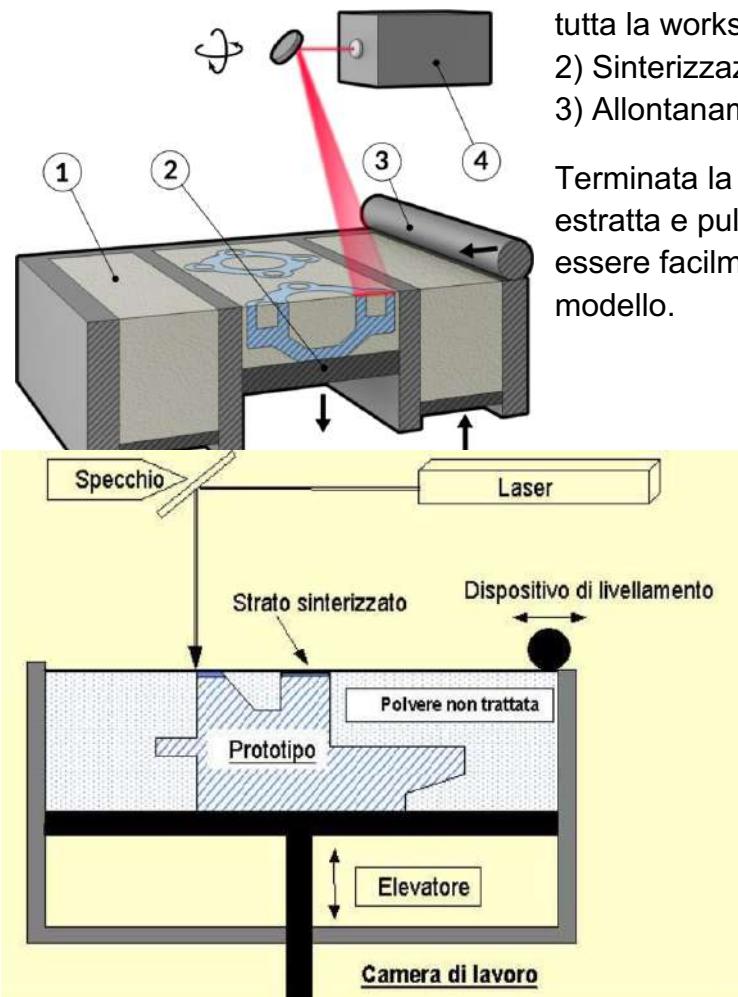
Anche un raggio laser può essere utilizzato come fonte di calore: Il raggio laser fonde il metallo originario e, dopo la solidificazione, viene prodotto un giunto di fusione; spesso non è neanche necessario utilizzare un materiale di apporto. I numerosi vantaggi, tra cui la minimizzazione della ZTA, stanno favorendo un largo uso del laser nell'industria automobilistica ed elettronica.

LASER SINTERING

La **Sinterizzazione Selettiva con laser** o SLS è una tecnologia di produzione additiva che impiega un raggio laser per sinterizzare delle particelle di polvere (metalliche, ceramiche o composite).

→ L'aggettivo "additiva" Indica che l'oggetto viene formato per aggiunta incrementale di materiale grezzo, spesso the stratificazione a partire da dati forniti dal computer.

Processo:



1) Deposizione della polvere, pressata (tramite rullo) su tutta la workstation;

2) Sinterizzazione laser della polvere;

3) Allontanamento dell' elevatore;

Terminata la fase di sinterizzazione, la Red Part viene estratta e pulita dalla polvere non sinterizzata, che può essere facilmente rimossa anche da eventuali cavità del modello.

La camera di lavoro è ad atmosfera inerte e a temperatura controllata($T \approx T_f$) per diminuire l'energia necessaria alla sinterizzazione e compensare i ritiri volumetrici;

Il laser a CO₂, ha una potenza che varia tra 50 e 250 W;

Non sono necessari supporti: la polvere sostiene sé stessa;

La finitura non viene effettuata per

abrasione, ma per infiltrazione di cera o con vernici epoxy per eliminare le porosità;

Se la polvere da sinterizzare è metallica, allora il processo prende il nome di **Selective Laser Melting (SLM)**, le cui caratteristiche sono:

- Utilizzo di una polvere metallica integrale senza aggiunte di elementi bassofondenti;
- Necessità di un'elevata densità di energia per fondere la polvere (sorgente laser a elevata potenza)
 - Ottengo come prodotto un elemento massivo ad elevata densità

Nel processo, si deposita, pressa e livella della polvere metallica sulla tavola di costruzione della macchina; il laser, focalizzato tramite un sistema di specchi nel piano X-Y, fonde in modo selettivo le particelle metalliche realizzando la sezione desiderata e facendola aderire alla precedente. Nella camera viene addotto un gas inerte per evitare l'ossidazione del materiale; l'elevatore viene abbassato di una quantità corrispondente allo spessore dello strato e il

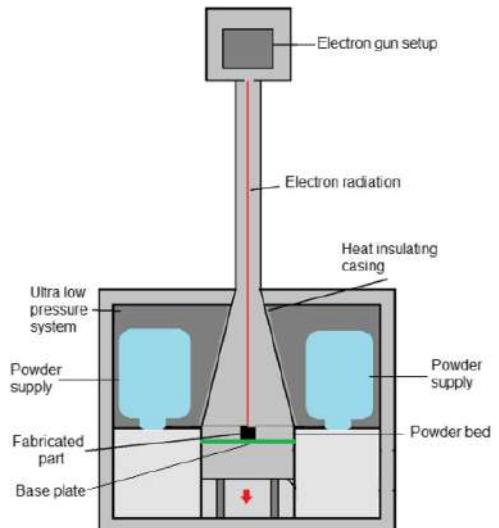
processo riprende fino alla completa realizzazione del pezzo. Al termine l'elevatore viene sollevato per estrarre il prototipo, la cui superficie può essere migliorata sia tramite pallinatura che tramite la classica finitura manuale.

ELECTRON BEAM MELTING

L' electron beam melting è una variante rispetto alla classica sinterizzazione selettiva con laser, che utilizza anch'esso una polvere metallica e una sorgente ad alta potenza

Il processo è identico a quello SLM, con la sola differenza che nella camera viene eseguito il vuoto per evitare l'ossidazione del materiale;

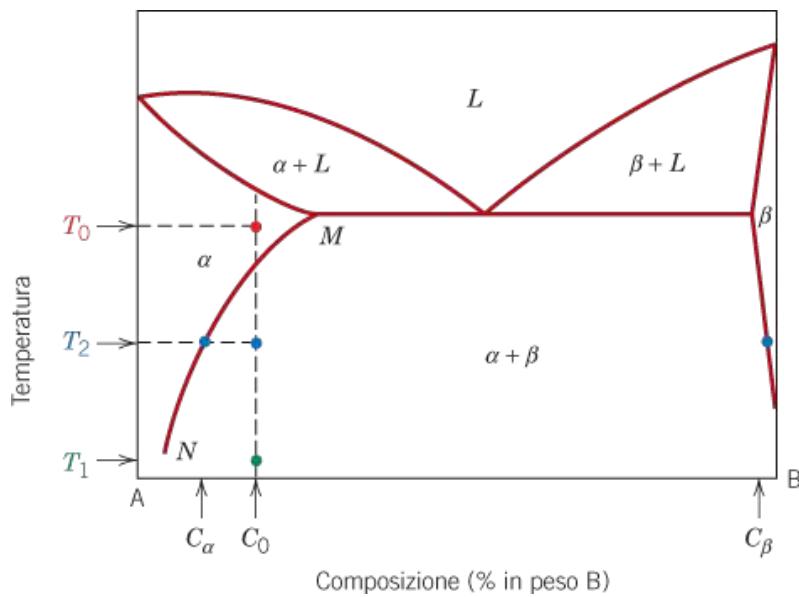
Alla fine l'elevatore viene abbassato di una quantità corrispondente allo spessore dello strato e il processo riprende fino alla completa realizzazione del pezzo



INDURIMENTO PER PRECIPITAZIONE

→ **Indurimento per precipitazione (o per invecchiamento):** Processo tramite il quale la resistenza e la durezza di alcune leghe metalliche possono essere aumentate mediante dispersione nella matrice metallica di particelle estremamente piccole e uniformemente distribuite di una seconda fase; questo si può realizzare mediante trasformazioni di fase indotte da appropriati trattamenti termici.

Dal momento che l'indurimento per precipitazione è dovuto alla formazione di particelle di una nuova fase, l'interpretazione del trattamento termico è facilitata se si fa riferimento ai diagrammi di fase. La discussione viene semplificata, limitandosi a sistemi binari. Il diagramma di fase deve essere della forma rappresentata per l'ipotetico sistema A-B in figura.



Per avere indurimento per precipitazione, i diagrammi di fase delle leghe devono presentare due caratteristiche indispensabili:

- **Apprezzabile solubilità massima** di un componente nell'altro
- **Limite di solubilità**, come concentrazione del componente maggiore, **che diminuisce rapidamente con la temperatura**.

Nel diagramma sopra, la massima solubilità corrisponde alla composizione del punto M.

Il confine che limita la solubilità fra le regioni delle fasi α e $\alpha + \beta$ diminuisce da questa concentrazione massima fino a un punto N, con contenuto di B in A molto basso.

La composizione di una lega indurente per precipitazione deve essere minore della solubilità massima.

Il controllo della dimensione delle particelle è ottenuto tramite 2 trattamenti:

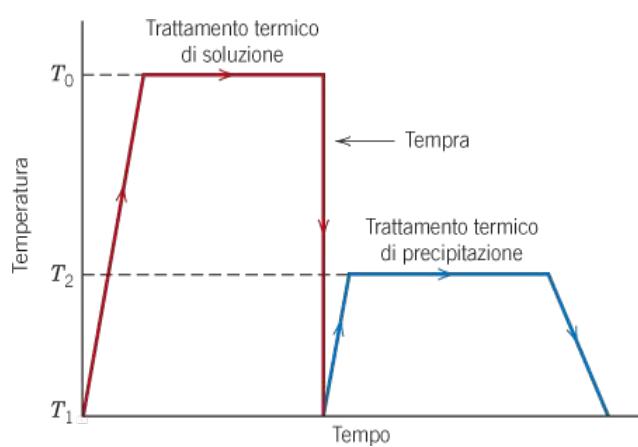
- Trattamento termico di soluzione
- Trattamento termico di precipitazione

TRATTAMENTO TERMICO DI SOLUZIONE

Tutti gli atomi di soluto sono disciolti per formare un'unica soluzione solida monofase, e la tempra a temperature relativamente basse conserva questo stato.

Consideriamo la lega di composizione C_0 . Il trattamento consiste nel riscaldare la lega a una temperatura che la porti entro la regione monofasica α – supponiamo T_0 – e attendere che tutta la fase β presente sia completamente disciolta nella fase α . A questo punto, la lega è costituita solo da una fase α di composizione C_0 . Poi si fa una tempra alla temperatura T_1 , in modo da prevenire qualsiasi diffusione e impedire quindi la formazione della fase β . Si viene così a determinare una situazione di non equilibrio in cui è presente a T_1 solo la soluzione solida α sovra-satura di atomi di B;

TRATTAMENTO TERMICO DI PRECIPITAZIONE

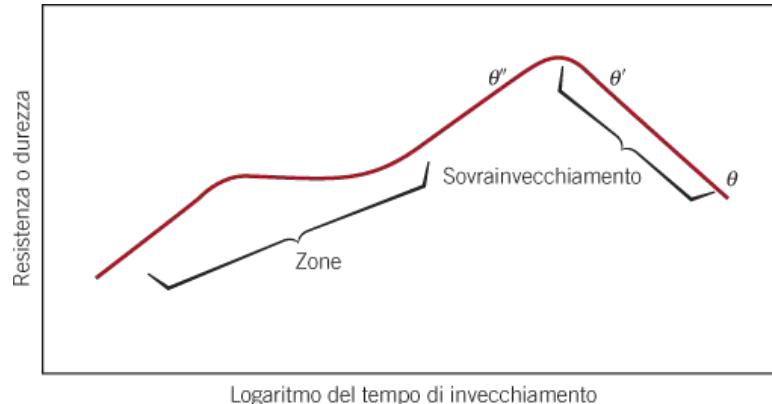


La soluzione solida α sovra-satura viene riscaldata a una temperatura intermedia T_2 entro la regione bifasica $\alpha + \beta$, alla cui temperatura la velocità di diffusione diventa significativa. Inizia così a formarsi la fase β , sotto forma di particelle finemente disperse di composizione $C\beta$. Dopo un adeguato periodo di tempo alla temperatura T_2 , la lega è raffreddata a temperatura ambiente; questa velocità di raffreddamento non è considerata importante.

La resistenza e la durezza della lega dipendono sia dalla temperatura di precipitazione T_2 che dal tempo di permanenza a questa temperatura, detto "**tempo di invecchiamento**"

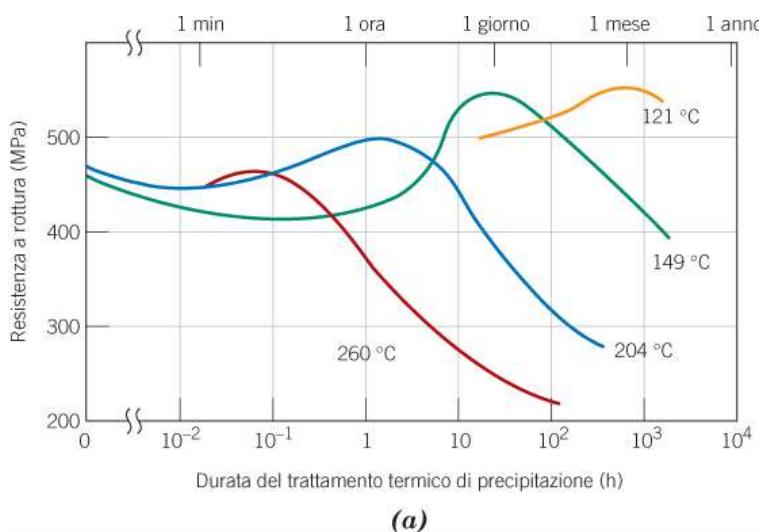
- Invecchiamento naturale: la temperatura T_2 è quella ambiente
- Invecchiamento artificiale: la temperatura è più elevata

Per una tipica lega indurente, costruendo un grafico resistenza-tempo a temperatura costante, si nota che, al crescere del tempo, la resistenza e la durezza crescono, raggiungono un massimo e alla fine diminuiscono.



→ **Sovrainvecchiamento:** Riduzione di resistenza e di durezza dopo periodi di tempo lunghi.

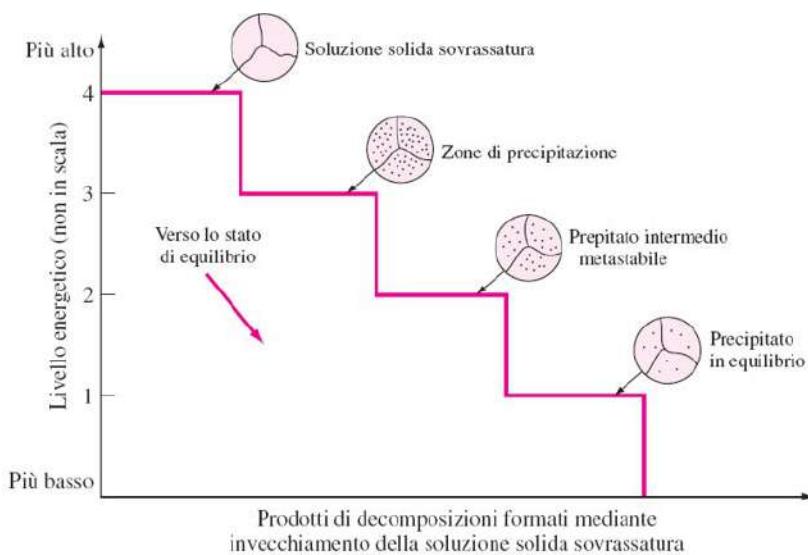
Il processo di incremento della resistenza viene accelerato se si aumenta la temperatura.
Con l'aumento della resistenza si ha una riduzione di duttilità.



del reticolo, perché questo è ciò che effettivamente provoca un aumento della resistenza: durante la deformazione plastica i movimenti delle dislocazioni vengono impediti da queste distorsioni e, di conseguenza, la lega diventa più dura e resistente.

Prodotti di trasformazione:

Una lega che può essere indurita per precipitazione, nella condizione solida sovrassatura si trova ad un alto livello energetico: Lega tende a raggiungere uno stato più basso attraverso la trasformazione spontanea della solida sovrassatura in fasi metastabili o nella fase di equilibrio.



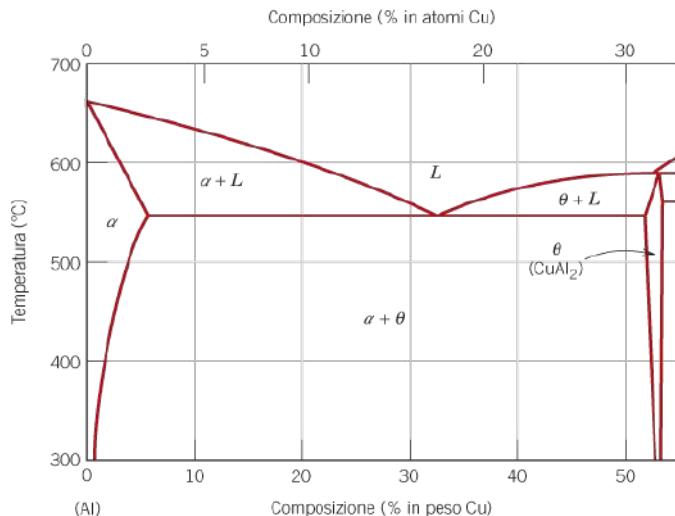
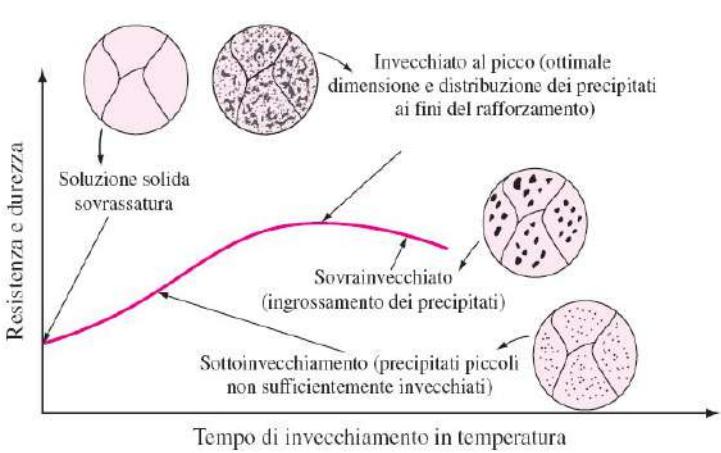
→ **Zone di Guinier-Preston:** addensamenti di atomi segregati che si formano se la lega viene invecchiata a temperature piuttosto basse (regioni ricche di B in una matrice a prevalenza A, sono le “zone di precipitazione” in fig.)

Col tempo le zone sono sostituite da un precipitato intermedio metastabile più grossolano, e infine il precipitato intermedio è sostituito dal precipitato di equilibrio, caratterizzato dal livello di energia più basso possibile

Questi abbassamenti di energia sono possibili se il tempo di invecchiamento è sufficientemente lungo e se è disponibile una sufficiente energia di attivazione

La temperatura e la durata ideali del trattamento termico di precipitazione sono quelle che producono una durezza o una resistenza prossime al valore massimo.

Non tutte le leghe che soddisfano le condizioni menzionate in precedenza, relative alla composizione e alla configurazione del diagramma di fase, sono suscettibili di indurimento per precipitazione. È, infatti, necessario che all’interfaccia matrice-precipitato si realizzhi anche una deformazione



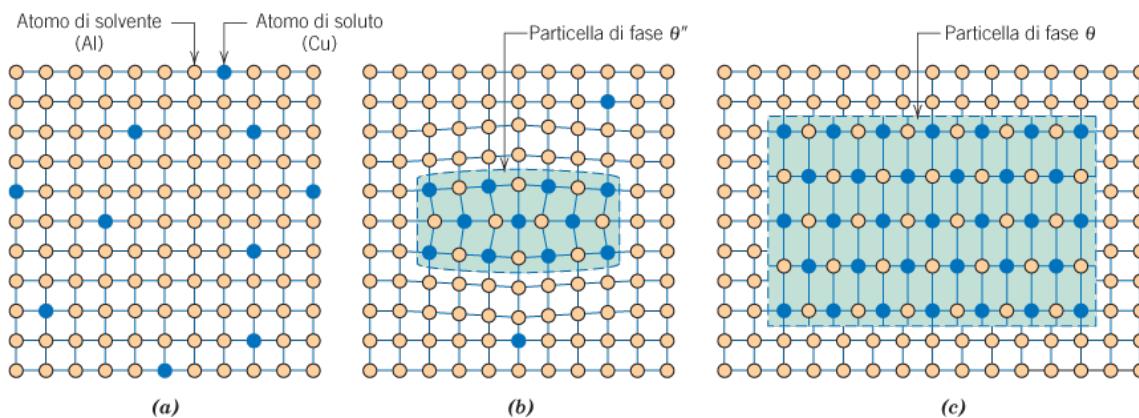
Esempio di indurimento per precipitazione di una lega Al-4% Cu

Fase α : Soluzione solida di rame in alluminio

Fase θ : Composto intermetallico CuAl_2 .

All'inizio dell'indurimento gli atomi di rame si raccolgono in molti dischi molto piccoli e sottili, spessi uno o due atomi, ben distribuiti all'interno della fase α (Zone GP), ma così piccoli che non possono essere considerati come particelle precipitate distinguibili.

Con il tempo e la diffusione degli atomi di rame, le zone crescono di dimensione e diventano particelle. Queste particelle di precipitato passano quindi attraverso due fasi di transizione (denominate θ'' e θ'), prima della formazione della fase di equilibrio θ .



Gli effetti di indurimento sono dovuti alla presenza di numerose particelle di queste fasi di transizione metastabili: la massima resistenza coincide con la formazione della fase θ'' , che si può mantenere raffreddando la lega a temperatura ambiente. Un sovrainvecchiamento porta invece alla progressiva crescita delle particelle e alla formazione delle fasi θ' e θ .

- **Precipitato coerente**: Precipitato con particelle aventi la stessa struttura cristallina della matrice (es: Zone GP, gli atomi di Cu sostituiscono atomi di Al (a))
- **Precipitato incoerente**: Precipitato con particelle aventi struttura cristallina diversa dalla matrice (fase θ e θ' , sono fasi che nucleano non omogeneamente con la matrice (c))

11. MATERIALI CERAMICI

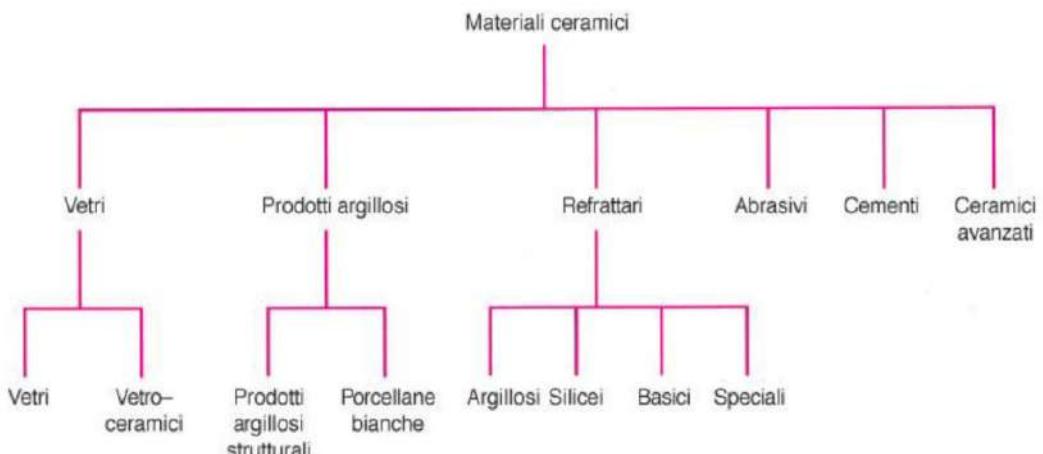
I materiali ceramici sono materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati tra loro prevalentemente da legami ionici e/o covalenti. Le composizioni chimiche dei materiali ceramici variano notevolmente: si passa da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse legate tra loro.

I materiali ceramici usati in applicazioni tecnologiche possono essere divisi in due gruppi:

- Materiali ceramici tradizionali: sono costituiti da 3 componenti, ossia argilla, silice e feldspato.
 - Esempi di materiali ceramici tradizionali sono i mattoni e le tegole usati nell'industria edile, oppure la porcellana
- Materiali ceramici avanzati: sono formati da composti puri o quasi quali l'ossido di alluminio (Al_2O_3), il carburo di silicio (SiC) e il nitruro di silicio (Si_3N_4)
 - Esempi di impiego si hanno nelle tecnologie avanzate, come il carburo di silicio usato nelle zone ad alta temperatura delle auto, oppure l'ossido di alluminio con cui si realizzano le basi di supporto per microcircuiti

Caratteristiche generali:

I ceramici tradizionali sono tipicamente duri e fragili, con basse tenacità e duttilità, mentre quelli avanzati sono significativamente più duri, resistenti e tenaci, ma al contempo mancano totalmente di duttilità. Tutti i materiali ceramici in genere hanno una temperatura di fusione relativamente alta e un'elevata stabilità chimica



STRUTTURE CRISTALLINE CERAMICHE SEMPLICI

Legame ionico e covalente in composti ceramici semplici

Nei materiali ceramici, il legame atomico è un **misto tra legame covalente e legame ionico**. Valori approssimati delle percentuali di carattere ionico e covalente nei legami tra gli atomi in questi composti possono essere ottenuti considerando le **differenze di elettronegatività** tra i diversi tipi di atomi presenti nei composti e applicando l'equazione di Pauling per determinare la percentuale di carattere ionico

L'entità del legame ionico o covalente tra gli atomi dei composti ceramici è importante perché determina in un certo modo il tipo di struttura cristallina che si formerà nel composto ceramico

Disposizioni ioniche semplici

Nei ceramici solidi ionici la disposizione degli ioni è determinata principalmente dai seguenti fattori:

1. La **dimensione** relativa degli ioni nel solido ionico
2. La necessità di bilanciare le cariche per mantenere la **neutralità**

Quando si forma il legame ionico tra gli atomi allo stato solido, le energie degli atomi diminuiscono; questo perché i solidi ionici tendono ad assumere una disposizione dei loro ioni più compatta possibile per ridurre al minimo l'energia globale del solido. I 2 fattori elencati sopra rappresentano i limiti all'ottenimento di una struttura densa al 100%

Nel legame ionico alcuni atomi perdono i loro elettroni di valenza per divenire cationi, mentre altri acquistano elettroni per diventare anioni: di conseguenza i cationi sono solitamente più piccoli degli anioni

→ **Numero di coordinazione:** Numero di atomi adiacenti che circondano un catione centrale;
Maggiore è il numero di coordinazione, più è stabile il solido

Gli anioni devono toccare il catione che circondano, altrimenti la struttura diverrebbe instabile in quanto il catione centrale potrebbe “sbattere contro la propria gabbia anionica”.

Il rapporto del raggio del catione con quello degli anioni che lo circondano è detto **rapporto tra i raggi ionici**, e quando gli anioni si toccano l'un l'altro ed entrano in contatto con il catione centrale questo rapporto viene chiamato **rapporto tra i raggi ionici critico (minimo)**

$$R = \frac{r_{\text{catione}}}{r_{\text{anione}}}$$

Table 12.2 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation-Anion Radius Ratios (r_c/r_A)

Coordination Number	Cation-Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

E' possibile prevedere il numero di coordinazione più probabile dal rapporto R

Tabella 13.3 Raggi ionici per diversi cationi ed anioni (per un numero di coordinazione pari a 6)

Catione	Raggio ionico (nm)	Anione	Raggio ionico (nm)
Al ³⁺	0.053	Br ⁻	0.196
Ba ²⁺	0.136	Cl ⁻	0.181
Ca ²⁺	0.100	F ⁻	0.133
Cs ⁺	0.170	I ⁻	0.220
Fe ²⁺	0.077	O ²⁻	0.140
Fe ³⁺	0.069	S ²⁻	0.184
K ⁺	0.138		
Mg ²⁺	0.072		
Mn ²⁺	0.067		
Na ⁺	0.102		
Ni ²⁺	0.069		
Si ⁴⁺	0.040		
Ti ⁴⁺	0.061		

Analizziamo adesso alcune delle strutture cristalline più importanti:

CLORURO DI CESIO (CsCl)

Formula chimica: CsCl

Dissociazione in ioni: Cs⁺ Cl⁻

Rapporto tra raggi ionici: 0.94

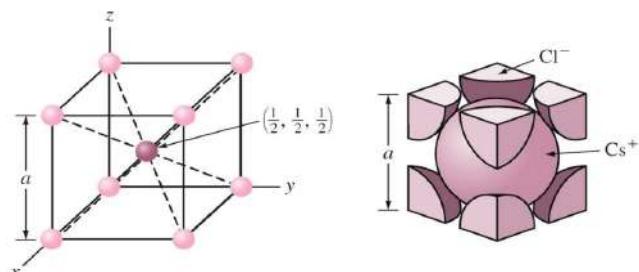
Numero di coordinazione: 8

Struttura simile: CsBr, TiCl, TiBr

La struttura del CsCl evidenzia come

elevati rapporti tra i raggi ionici

conducono a numeri di coordinazione più elevati nelle strutture cristalline ioniche



CLORURO DI SODIO (NaCl)

Formula chimica: NaCl

Dissociazione in ioni: Na^+Cl^-

Rapporto tra raggi ionici: 0.563

Numero di coordinazione: 6

Struttura simile: MgO, CaO, NiO, FeO

Nel cloruro di sodio i legami sono fortemente ionici, con ioni Na^+ che occupano le posizioni interstiziali tra CFC e ioni Cl^-

FLUORURO DI CALCIO (CaF₂)

Formula chimica: CaF₂

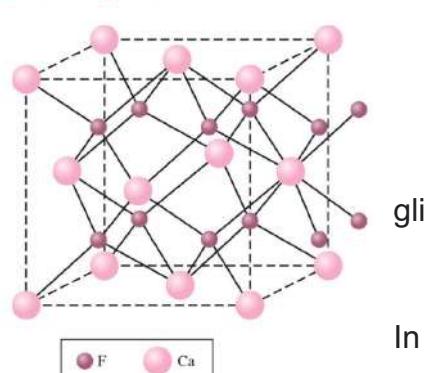
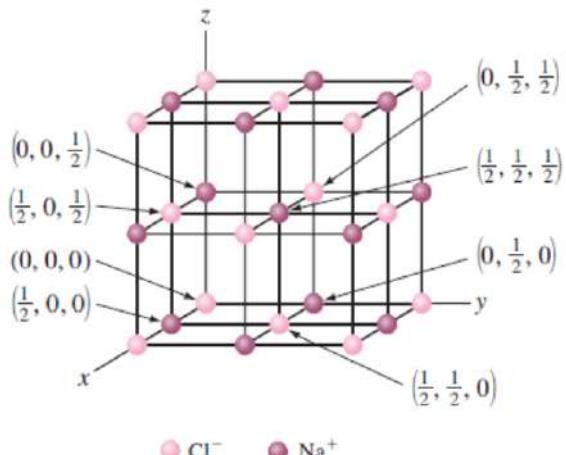
Dissociazione in ioni: Ca^{2+}F^-

Numero di coordinazione: 8

Struttura simile: UO₂, BaF₂, AuAl₂, PbMg₂

Gli ioni Ca^{2+} occupano le posizioni del reticolo **CFC** mentre ioni F^- sono nelle 8 posizioni tetraedriche. Le quattro posizioni ottaedriche che rimangono nel reticolo CFC restano vacanti.

ogni cella elementare ci sono 4 ioni Ca^{2+} e 8 ioni F^-



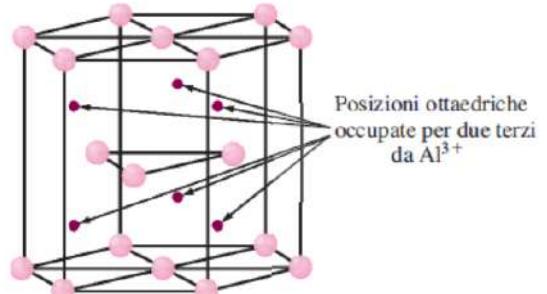
Antifluorite: la struttura dell'antifluorite è l'opposto di quella del fluoruro di calcio, infatti sono gli anioni ad occupare le posizioni del reticolo CFC e sono i cationi ad occupare le 8 posizioni tetraedriche. Chiaramente per mantenere la neutralità avrà composti del tipo + e 2-
 → Na₂O, Li₂O, K₂O e Mg₂Si

CORINDONE (Al₂O₃)

Gli ioni ossigeno occupano le posizioni reticolari della cella elementare ES.C (**esagonale compatta**)

Nella struttura ES.C ci sono tante posizioni interstiziali ottaedriche quanti sono gli atomi nella cella elementare, tuttavia, poiché l'alluminio ha una valenza +3 e l'ossigeno -2, ci devono essere due ioni Al^{3+} in posizione ottaedrica ogni tre ioni O^{2-} per **mantenere la neutralità**

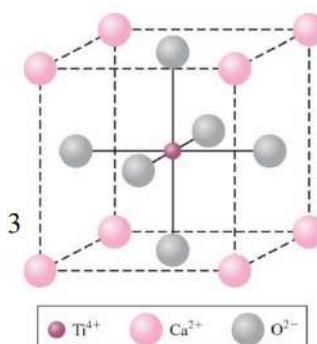
Gli atomi di alluminio occupano solo due terzi delle posizioni ottaedriche del reticolo e quindi si ha una certa **distorsione della struttura**



SPINELLO (MgAl₂O₄)

Molti ossidi hanno struttura simile, che viene generalizzata con la formula AB_2O_4 in cui A è uno ione metallico con valenza +2 e B uno ione metallico con valenza +3.

Nella struttura dello spinello gli ossigeni occupano le posizioni CFC e gli ioni A e B occupano posizioni interstiziali tetraedriche e ottaedriche



PEROVSKITE ($CaTiO_3$)

Nella perovskite gli ioni Ca^{2+} e O^{2-} formano una cella CFC con gli ioni calcio ai vertici e gli ioni O ai centri delle facce. Lo ione Ti^{4+} invece è nella posizione interstiziale ottaedrica al centro della cella elementare ed è coordinato a sei ioni O^{2-}

CARBONIO E LE SUE FORME ALLOTROPICHE

Il carbonio ha alcuni allotropi, cioè può esistere in diverse forme cristalline.

Questi allotropi, avendo differenti strutture cristalline, hanno anche proprietà sostanzialmente differenti. E' bene specificare che il carbonio e i suoi polimorfi non appartengono direttamente a nessuna delle convenzionali classi di materiali, ma dal momento che la grafite viene talvolta considerata un materiale ceramico ne discutiamo in questo paragrafo.

Grafite

La grafite è formata da atomi di carbonio legati mediante orbitali trigonali sp^2 .

Essa ha una **struttura a piani**, nella quale gli atomi di carbonio (giacenti sui piani) sono fortemente legati in array esagonali mediante gli orbitali sp^2 .

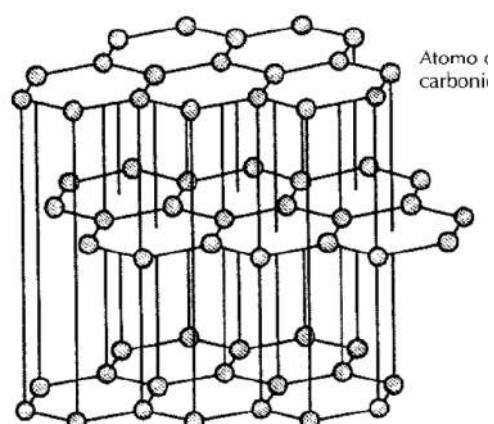
I piani sono legati insieme da deboli legami secondari di Van der Waals e pertanto possono scorrere facilmente l'uno sull'altro. (l'elettrone libero può facilmente muoversi da una parte all'altra del piano, ma non si sposta facilmente da un piano all'altro). Poiché la **scissione interplanare** è facile, ciò dà luogo alle eccellenti proprietà lubrificanti della grafite. Inoltre, la condutività elettrica è relativamente alta nelle direzioni cristallografiche parallele ai fogli esagonali.

➤ La grafite è *anisotropa*, ossia le sue proprietà sono dipendenti dalla direzione

Altre proprietà desiderabili della grafite:

- elevata resistenza e buona stabilità chimica a temperature elevate e in atmosfere non ossidanti
- alta condutività termica
- basso coefficiente di dilatazione termica
- alta resistenza agli shock termici
- elevato assorbimento dei gas
- buona lavorabilità

La grafite è comunemente utilizzata come resistenze per fornì elettrici; come elettrodi per saldatura ad arco; nei

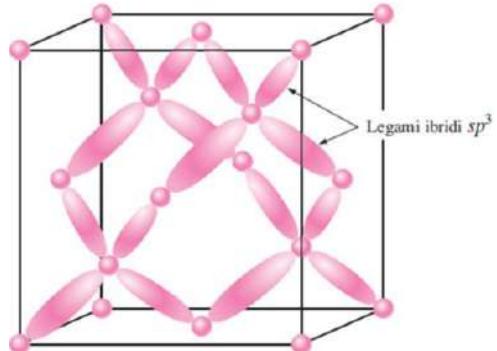


crogioli metallurgici; in stampi di colata per leghe metalliche e ceramiche; per alta temperatura refrattari e isolanti; negli ugelli dei razzi; in recipienti di reattori chimici; per contatti elettrici, spazzole e resistori; come elettrodi nelle batterie; e in dispositivi per la purificazione dell'aria.

Diamante

Il diamante ha una struttura cubica che si basa sugli **orbitali ibridi sp^3** legati covalentemente; tale struttura si trova anche per altri elementi del gruppo IV(a) nella tavola periodica, ad esempio, germanio, silicio e stagno grigio, al di sotto di 13°C.

→ Al contrario della grafite è **isotropo** e ha una densità maggiore.

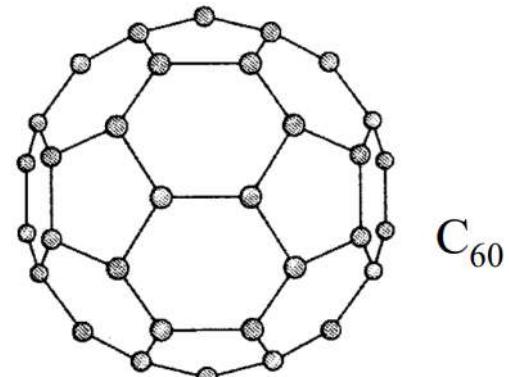


Il diamante è il materiale **più rigido** più duro e meno comprimibile presente in natura: ha una **conducibilità termica** molto elevata (simile alla grafite), ma possiede minimi valori di **conducibilità elettrica**, ed è quindi un eccellente isolante. Inoltre è otticamente trasparente nel visibile a infrarosso, e ha un alto **indice di rifrazione**.

Buckyball (Fullerene)

Il buckyball appare molto simile a un pallone da calcio che è composto da 12 pentagoni e 20 esagoni; ad ogni punto di giunzione, un atomo di carbonio è legato covalentemente ad altri tre atomi di carbonio. Tale struttura consiste in un totale di 60 atomi di carbonio, e pertanto prende il nome di C_{60} .

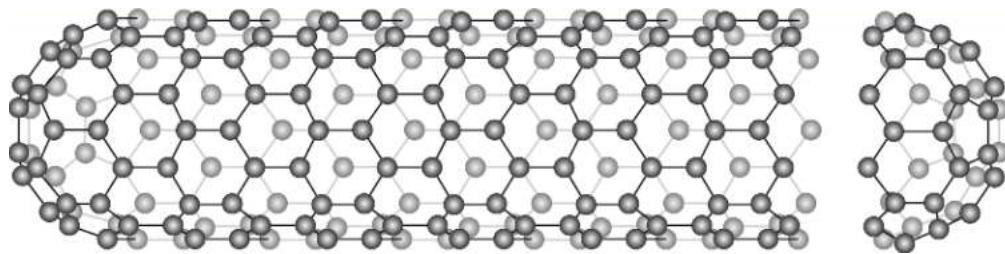
Allo stato solido, le unità C_{60} formano una struttura cristallina e si impacchettano in una matrice cubica a facce centrate CFC, con una molecola C_{60} a ogni punto del reticolo.



Essendo un solido cristallino puro, questo materiale è elettricamente isolante. Tuttavia, con aggiunte di impurità adeguate, può essere reso altamente conduttivo e semiconduttivo.

Nanotubi di carbonio

Il nanotubo di carbonio è un altro polimorfo del carbonio recentemente identificato. Si consideri l'avvolgimento di un singolo piano atomico di grafite, con la struttura esagonale convenzionale, in un tubo, facendo attenzione che i bordi degli esagoni si incontrino perfettamente. chiudendo poi le estremità del tubo con due emifullereni, fatti da soli pentagoni, si ottiene un nanotubo.



STRUTTURE DEI SILICATI

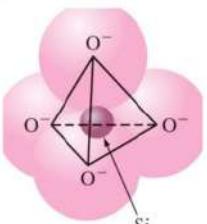
Molti materiali ceramici contengono dei silicati, che sono strutture formate da atomi di silicio e di ossigeno, legati insieme in modi differenti. Anche un elevato numero di materiali che si trovano in natura come l'argilla, il feldspato e l'amica sono dei silicati. I silicati sono particolarmente importanti in relazione al materiale da costruzione quali di vetro, il cemento portland e laterizi.

Unità strutturale di base dei silicati

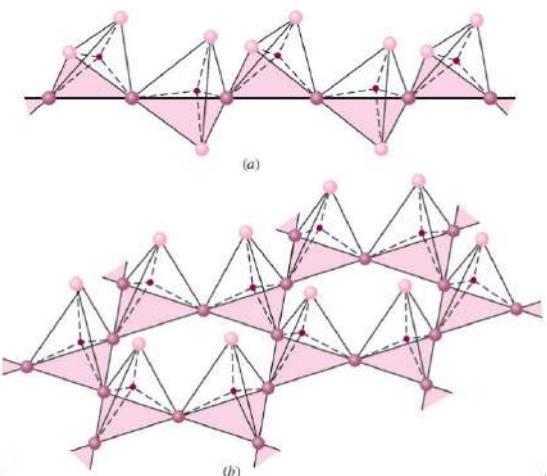
L'elemento di base per la realizzazione dei silicati è il tetraedro SiO_4^{4-} .

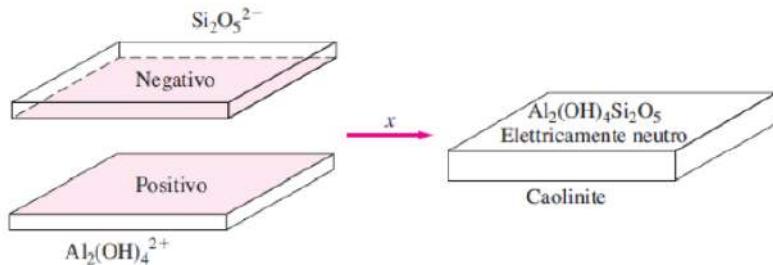
Il legame Si-O è per il 50% covalente e per il 50% ionico, in accordo con i calcoli effettuati con l'equazione di Pauling

Poiché ogni ossigeno del tetraedro ha un elettrone disponibile per legarsi, possono essere prodotte molte strutture diverse di silicato.



- **Silicati ad isola:** quando gli ioni positivi si legano con gli ioni di ossigeno del tetraedro. Ad esempio gli ioni Fe^{2+} e Mg^{2+} si combinano col tetraedro per formare il minerale a isola "silicato di olivina"
- **Silicati a catena/anello:** quando due angoli di ogni tetraedro sono legati con gli angoli di altri tetraedri (a)
- **Silicati a strati:** quando tre angoli complanari di un tetraedro sono legati ad agli angoli di altri tre tetraedri di silicato (b) ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$)
 - Gli strati di silicato possono legarsi con altri tipi di strati strutturali, poiché c'è ancora un ossigeno libero su ogni tetraedro di silicato. Per esempio, uno strato di silicato a carica negativa può legarsi con uno strato a carica positiva di $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ per formare la caolinite
 - Se i legami sono deboli, gli strati scorrono facilmente uno sull'altro





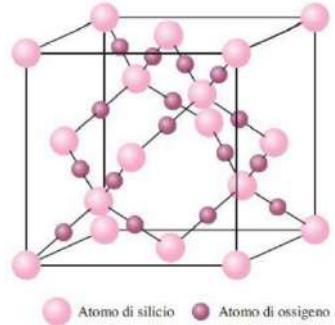
RETIOLI DI SILICATI

Silice

Quando tutti e 4 gli angoli del tetraedro di SiO_4^{4-} condividono atomi di ossigeno, si forma un reticolo SiO_2 detto silice. Vi sono 3 strutture base della silice (in base ai differenti modi in cui i tetraedri sono disposti in modo da condividere gli angoli):

- ❖ quarzo
- ❖ tridimite
- ❖ cristobalite

A destra ho la cristobalite: ogni atomo di ossigeno forma una parte dei due tetraedri di SiO_4



Feldspati

feldspati sono silicati con infiniti reticolni tridimensionali: in questa struttura alcuni ioni Al^{3+} sostituiscono gli ioni Si^{4+} formando un reticolo con carica netta negativa. Ioni alcalini e alcalino terrosi (Na^+ , K^+ ; ecc) si posizionano nelle posizioni interstiziali per bilanciare la carica

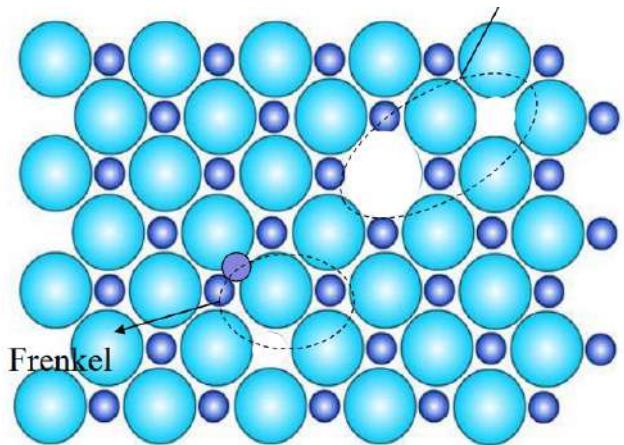
DIFETTI NEI CERAMICI

Nei composti ceramici si possono verificare difetti atomici in cui vengono coinvolti gli atomi ospitanti, e come per i metalli questi difetti possono essere interstiziali o vacanze. Poiché però i materiali ceramici contengono ioni di almeno due tipi diversi, si possono avere i difetti tipici per ogni tipo di ione (Nel NaCl posso avere vacanze di ioni Na^+ o di Cl^-)

Per designare i tipi e le concentrazioni di difetti atomici nei materiali ceramici è spesso utilizzata l'espressione "struttura difettata": Poiché gli atomi si trovano nello stato di ioni elettricamente carichi, quando si considera una struttura difettata si deve mantenere la neutralità

★ **Difetto di Frenkel:** difetto che coinvolge una coppia catione-vacanza e catione-interstizio, si genera quando un catione lascia la sua posizione normale e si va a collocare in un sito interstiziale. Non c'è variazione di carica in quanto il catione mantiene la carica positiva

★ **Difetto di Schottky:** è un difetto creato dalla rimozione di un catione e di un anione, dall'interno del cristallo, e dal loro successivo posizionamento su di una superficie esterna allo stesso. Non c'è variazione di carica in quanto vengono rimossi sia un catione che un anione



Il rapporto tra cationi e anioni non viene alterato dalla presenza di un difetto di Frenkel o di Schottky, e pertanto, se non sono presenti altri difetti il materiale è detto **stechiometrico**

➤ **Materiale stechiometrico:** Un composto ceramico è stechiometrico se non c'è alcuna deviazione dal rapporto stechiometrico catione/anione esatto

Si può avere la non stechiometria per quei materiali ceramici formati da ioni con più strati di valenza (ovvero più stati ionici). L'**ossido di ferro** (wüstite, FeO) è uno di questi materiali, perché il ferro può essere presente sia negli stati Fe^{2+} che Fe^{3+} ; il numero di ciascuno di questi tipi di ioni dipende dalla temperatura e dalla pressione dell'ossigeno nell'ambiente. La formazione di uno ione Fe^{3+} interrompe l'elettroneutralità del cristallo introducendo uno sbilanciamento di 1, che deve essere compensato da qualche tipo di difetto. Questo può essere ottenuto per formazione di una vacanza Fe^{2+} ogni due ioni Fe^{3+} che si formano. Il cristallo non è più stechiometrico perché vi è uno ione ossigeno in più rispetto al ferro, ma l'elettroneutralità viene rispettata.

I numeri dei difetti di Frenkel e Schottky all'equilibrio aumentano con e dipendono dalla temperatura in modo simile al numero delle vacanze nei metalli.

Per i difetti di Frenkel, il numero di coppie di difetti (N_{fr}) dipende dalla temperatura secondo la seguente espressione:

$$N_{fr} = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right)$$

In qui Q_{fr} è l'energia richiesta per formare un difetto di Frenkel, k è la costante di boltzmann e N è il numero totale delle posizioni nel reticolo cristallino.

Un'analogia espressione si può scrivere per il numero di difetti di Schottky

$$N_s = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)$$

Impurezze nei ceramici

Gli atomi che costituiscono le impurezze possono formare soluzioni solide nei materiali ceramici proprio come fanno in metalli (anche in misura maggiore), sia sostituzionali che interstiziali.

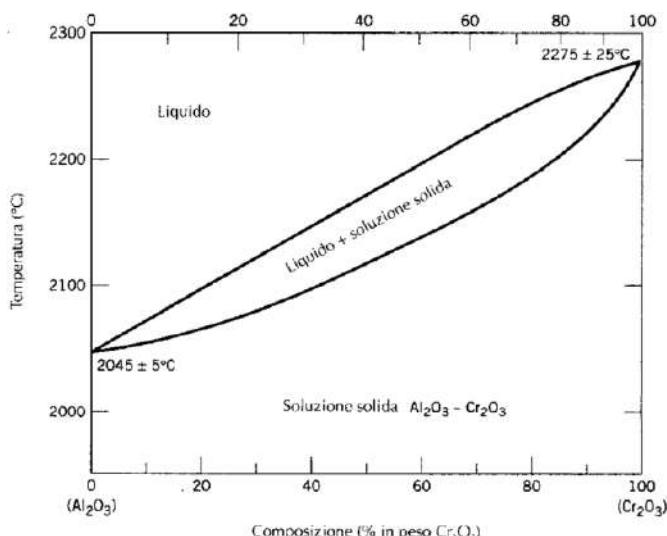
Per una soluzione solida interstiziale, il raggio ionico dell'impurezza deve essere relativamente piccolo in confronto all'anione; poiché ci sono sia anioni che cationi, un'impurezza sostitutiva sostituirà lo ione ospite a cui è più simile elettricamente: se l'atomo di impurità normalmente forma un catione in un materiale ceramico, molto probabilmente sostituirà un catione ospite. Ad esempio, nel cloruro di sodio, molto probabilmente gli ioni Ca^{2+} e O^{2-} sostituirebbero rispettivamente gli ioni Na^+ e Cl^- .

Per ottenere una solubilità solida apprezzabile sostituendo gli atomi di impurità, la dimensione ionica e la carica devono essere quasi le stesse come quelle di uno degli ioni ospiti. Per uno ione di impurità con carica diversa dallo ione ospite che sostituisce, il cristallo deve compensare questa differenza carica in modo che l'elettroneutralità sia mantenuta. Un modo in cui questo si realizza è dalla formazione di difetti reticolari, posti vacanti o interstiziali di entrambi i tipi di ioni, come discusso in precedenza.

DIAGRAMMI DI FASE DEI CERAMICI

Per un gran numero di sistemi ceramici si dispone di diagrammi di fase determinati sperimentalmente. Nel caso dei diagrammi di fase binari, ovvero a due componenti, è frequente il caso in cui essi siano composti che hanno un elemento in comune (spesso l'ossigeno). Questi diagrammi possono avere configurazioni simili a quelle dei sistemi metallo metallo e sono interpretati allo stesso modo.

Il sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$



Questo diagramma ha la stessa forma di quello rame-nichel, e consiste di regioni monofasiche nel liquido e nel solido separate da una regione a due fasi solido-liquido avente forma lenticolare.

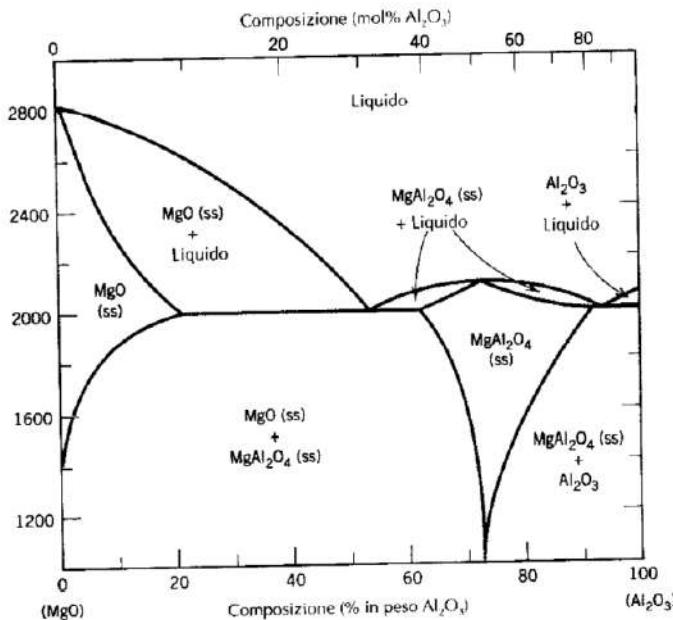
La soluzione solida $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ è sostituzionale, in cui Al^{3+} sostituisce il Cr^{3+} e viceversa.

Tale soluzione esiste per tutte le composizioni al di sotto della temperatura di fusione di Al_2O_3 in quanto gli ioni di Al e

Cr hanno la stessa carica, raggio molto simile e stessa struttura cristallina (Hume-Rothery).

Il sistema MgO-Al₂O₃

Il diagramma di fase per il sistema ossido di magnesio ossido di alluminio è simile per molti aspetti a quello del piombo-magnesio: esiste una fase intermedia, o meglio, un composto chiamato **spinello**, che ha formula chimica MgAl₂O₄. Anche se lo spinello è un composto distinto [di composizione 50% mol di Al₂O₃ e 50% mol di MgO] esso viene rappresentato sul



della fase spinello; lo spinello stechiometrico fonde in modo congruente a circa 2100°C

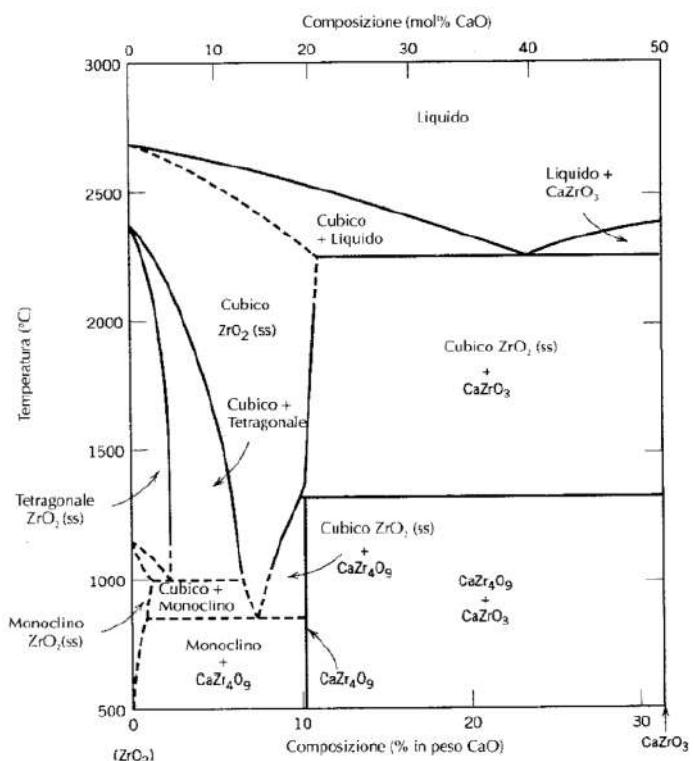
Sistema ZrO₂ - CaO

Un altro importante sistema binario è quello dell'ossido di zirconio e dell'ossido di calcio. L'asse orizzontale si estende solo fino al 31% in peso di CaO, composizione a cui si ha la formazione del composto CaZrO₃. Si individuano una trasformazione eutettica (2250°C e 23% in peso di CaO) e due eutettoidi (1000°C e 2.5% in peso di CaO e 850°C e 7.5% in peso di CaO)

Si deve inoltre osservare che la fase ZrO₂ ha tre diverse strutture cristalline ed esiste, in questo sistema, come tetragonale, cubica e monoclinica.

Zirconia stabilizzata:

diagramma di fase mediante un campo monofasico piuttosto che come una linea verticale. Esiste infatti un campo di composizione entro cui lo spinello è un composto stabile. Lo spinello è, quindi, non stechiometrico per composizioni diverse da 50% mol di Al₂O₃ e 50% mol di MgO. Inoltre la solubilità dell'Al₂O₃ nel MgO al di sotto dei 1400°C è limitata a causa soprattutto della differenza di carica e di raggio degli ioni magnesio e alluminio. Per la stessa ragione l'MgO è virtualmente insolubile nell'Al₂O₃, come messo in evidenza dalla **mancanza di una soluzione solida terminale nella parte destra del diagramma di fase**. Si possono facilmente individuare anche due **eutettici**, uno per parte, ai due lati del campo di esistenza



Soffermiamoci su quest'ultima affermazione, ossia sul fatto che la fase Zr_2O possiede 3 strutture cristalline:

- Monoclina fino a 1170°C
- Tetragonale 1170 – 2370°C
- Cubica sopra 2370°C

La Zr_2O pura presenta una trasformazione di fase da tetragonale a monoclinica a circa 1150°C e questa trasformazione di fase è accompagnata da una variazione di volume relativamente grande, che dà luogo alla formazione di cricche che rendono i prodotti ceramici inutilizzabili.

Tale problema è risolto stabilizzando la zirconia mediante l'aggiunta di CaO in porzione variabile tra il 3 e il 7% in peso.

Cosa accade? In questo campo di composizione e a temperature superiori a circa 1000°C saranno presenti sia la fase cubica che quella tetragonale. Raffreddando fino a temperatura ambiente, seguendo condizioni di raffreddamento normali, la fase monoclinica e la $CaZr_4O_9$ non si formano; di conseguenza si conservano la fase tetragonale e cubica e si evita la formazione di cricche.

- Una zirconia contenente una percentuale di CaO nelle proporzioni citate è detta **zirconia parzialmente stabilizzata** o PSZ.

La trasformazione della Zirconia combinata con altri ossidi refrattari (come MgO) può produrre materiali ceramici con alta tenacità a frattura.

Ad esempio, l'aggiunta di 9% molare di MgO stabilizza la struttura cubica in modo che a temperatura ambiente può esistere in uno stato metastabile.

- La zirconia cubica combinata con ossidi stabilizzanti in modo che mantenga la struttura tetragonale a temperatura ambiente è detta **zirconia completamente stabilizzata** (TZP)

Recentemente sono stati sviluppati materiali ceramici composti da zirconia e ossidi refrattari con tenacità e resistenza meccanica elevate, sfruttando le loro trasformazioni di fase: uno dei più importanti composti ceramici di zirconia è la **zirconia parzialmente stabilizzata** che contiene il 9% molare di MgO.

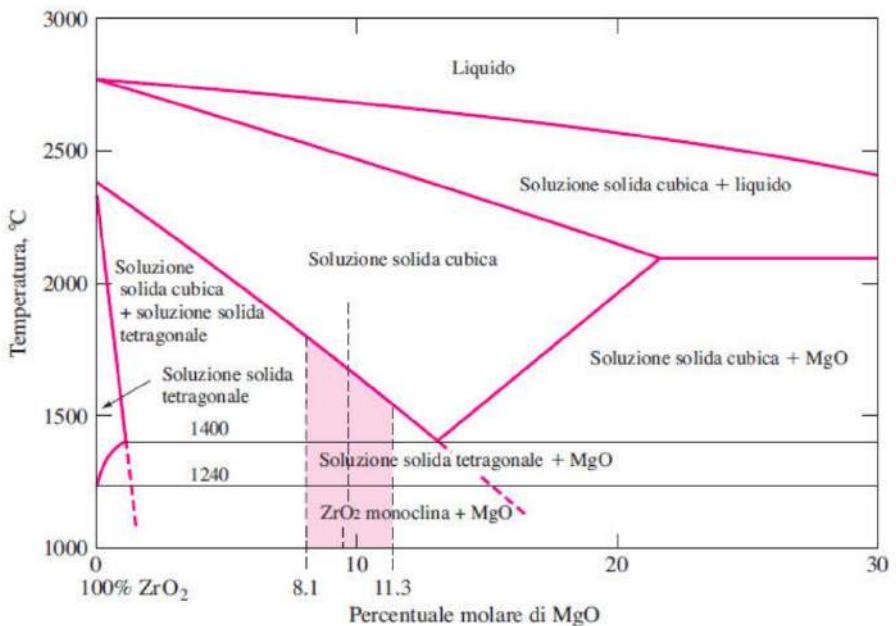
Se una miscela di zirconia e 9% mol di MgO viene sinterizzata a circa 1800° e poi viene raffreddata rapidamente a temperatura ambiente avrà una struttura cubica a completamente metastabile. Tuttavia se questo materiale viene riscaldato nuovamente a 1400 gradi è tenuto a questa temperatura per un periodo sufficiente, precipita un precipitato submicroscopico fine metastabile a struttura tetragonale; questo materiale è noto come *zirconia parzialmente stabilizzata*. Sotto l'azione di sforzi che provocano piccole cricche nel materiale ceramico la fase tetragonale si trasforma nella fase monoclinica, provocando un'espansione volumetrica del

precipitato che ritarda la propagazione delle cricche con una specie di meccanismo di chiusura della cricca. Ostacolando l'avanzamento della cricca il materiale ceramico viene tenacizzato.

Il sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

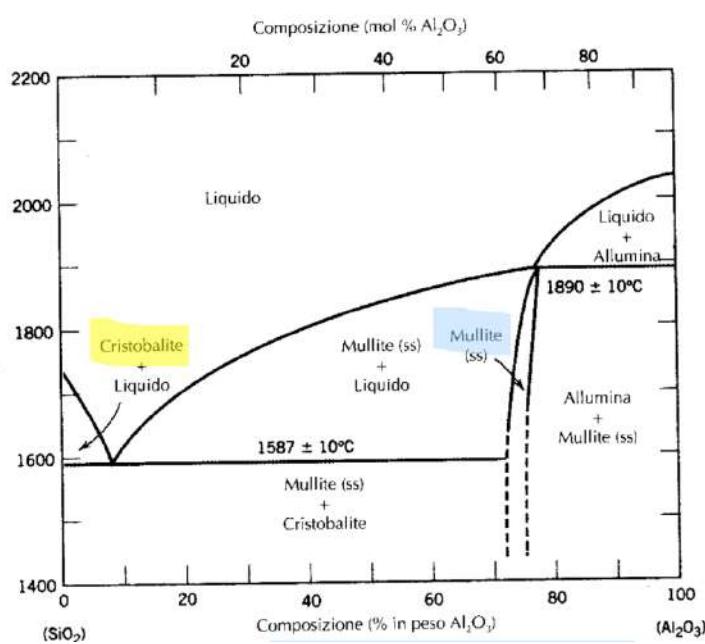
Il sistema silice-allumina è commercialmente importante perché questi due composti sono tra i principali costituenti di molti materiali refrattari. La forma polimorfa della silice stabile a queste temperature è chiamata cristobalite. La silice e l'allumina non sono reciprocamente solubili l'una nell'altra, come si evidenzia dall'assenza di soluzioni solide terminali ad entrambe le estremità del diagramma di fase. Si osserva anche un composto intermedio chiamato mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, che è rappresentato da un ristretto cambio di fase;

Esiste un solo eutettico a 1587°C



PROPRIETA' MECCANICHE DEI MATERIALI CERAMICI

I ceramici sono materiali dalla resistenza meccanica variabile, ma generalmente fragili.



I loro valori di resistenza a trazione vanno da valori molto bassi (0.7MPa) fino a circa 7000MPa, anche se sono in pochi a superare i 170MPa.

Nei materiali ceramici c'è però un'importante differenza tra la loro resistenza a trazione e a compressione; la seconda è da 5 a 10 volte superiore alla prima.

Inoltre i materiali ceramici sono duri e hanno una bassa tenacità a causa dei loro legami ionici-covalenti

Meccanismi di deformazione dei materiali ceramici

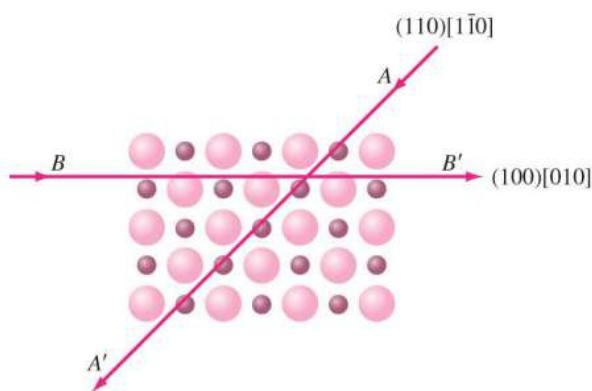
La mancanza di plasticità nei materiali ceramici è dovuta ai loro legami ionici e covalenti.

Nei metalli la plasticità era dovuta al movimento di dislocazioni: esse si muovevano facilmente

in quanto il legame metallico ha natura non direzionale, e tutti gli atomi coinvolti hanno una carica negativa distribuita allo stesso modo sulla superficie (mare di elettroni); invece nei ceramici il legame tra gli atomi è specifico e direzionale, in quanto implica lo scambio di carica elettronica tra coppie di elettroni.

- ★ **Cristalli legati covalentemente:** Quando i cristalli covalenti vengono sollecitati a un livello sufficiente, mostrano una frattura fragile provocata dalla separazione dei legami tra le coppie di elettroni senza loro successiva di formazione. Sono fragili indistintamente sia nello stato cristallino che monocrystallino
- ★ **Cristalli legati ionicamente:** Qui si ha differenza tra monocrystalli e policristalli
 - I monocrystalli di solidi legati ionicamente mostrano una considerevole deformazione plastica se sollecitati a compressione a temperatura ambiente
 - I policristalli sono fragili e sviluppano cricche ai bordi di grano.

Questa differenza è dovuta al fatto che nei materiali ceramici solidi vi sono pochi sistemi di scorrimento favorevoli, a causa delle forze di repulsione e attrazione tra i piani: nei materiali policristallini, i grani adiacenti devono variare la loro forma durante la deformazione, e dal momento che ci sono pochi sistemi di scorrimento ai bordi di grano si formano delle cricche e conseguentemente avviene la frattura fragile.



Esempio: NaCl

Lo scorrimento lungo la famiglia di piani $\{100\}$ è raramente osservato perché le stesse cariche entrano in contatto e si ha frattura

Lo scorrimento lungo la famiglia di piani $\{110\}$ è favorito perché coinvolge solo ioni di carica diversa e quindi i piani restano legati tra di loro

Frattura fragile

Abbiamo detto che a temperatura ambiente sia i ceramici cristallini che quelli non cristallini, per azione di un carico di trazione applicato, si fratturano quasi sempre prima che si manifesti una qualsiasi deformazione plastica.

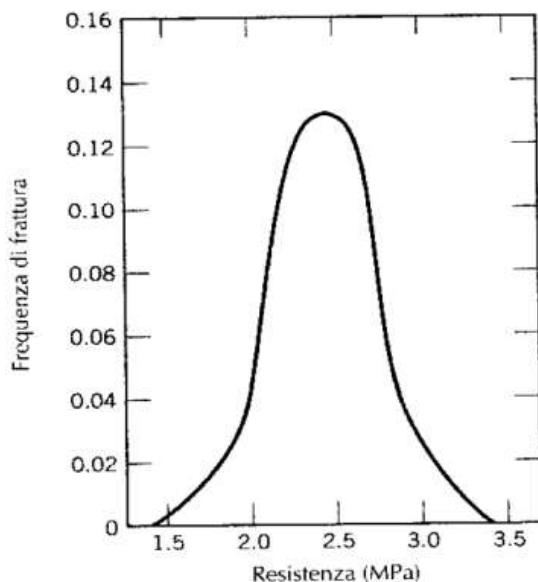
La **frattura fragile** è un processo che consiste nella formazione e propagazione di cricche attraverso l'intera sezione del materiale, in una direzione perpendicolare a quella del

carico applicato. La crescita di una cricca in un ceramico cristallino può avvenire in modo *transgranulare* oppure *intergranulare*.

I valori sperimentali della resistenza alla frattura per la maggior parte dei materiali ceramici sono di molto inferiori a quelli che si possono calcolare teoricamente in base alle forze di legame tra gli atomi: Questo si può spiegare come causa di piccolissime e onnipresenti cricche all'interno del materiale che fungono da intensificatori di sforzi.

Inoltre, tali valori di resistenza alla frattura di un determinato materiale ceramico fragile sono in

genere molto dispersi: Questo fenomeno può essere spiegato dal fatto che la resistenza alla frattura del materiale è funzione della probabilità che possa esistere un difetto in grado di dare origine a una cricca, e questa probabilità varia, per lo stesso materiale, da provino a provino e dipende dalle tecniche di fabbricazione e dei trattamenti di lavorazione. Le dimensioni del provino e il suo volume hanno anch'essi un influenza sulla resistenza alla frattura: più è grande il provino, più elevata è la probabilità di trovare un tale difetto, e minore sarà quindi la resistenza alla frattura.



I difetti esistenti in un materiale ceramico se sottoposti a **carichi di compressione** non manifestano alcuna amplificazione di sforzo; per tale motivo i ceramici fragili mostrano valori di resistenza

alla compressione molto più elevati che alla trazione, e vengono pertanto generalmente utilizzati in queste condizioni di carico.

FATTORI CHE INFLUENZANO LA RESISTENZA MECCANICA

La rottura meccanica dei materiali ceramici avviene principalmente a causa di difetti presenti nella struttura dei materiali stessi. le principali cause di innesco della frattura nei materiali ceramici policristallini sono da attribuire alla presenza di:

- cricche superficiali
- vuoti (porosità) presenti all'interno del materiale
- inclusioni
- grani di eccessiva dimensione

La resistenza meccanica è determinata da molti altri fattori che comprendono anche la temperatura e l'ambiente, come puoi il tipo di sollecitazione e la modalità di applicazione

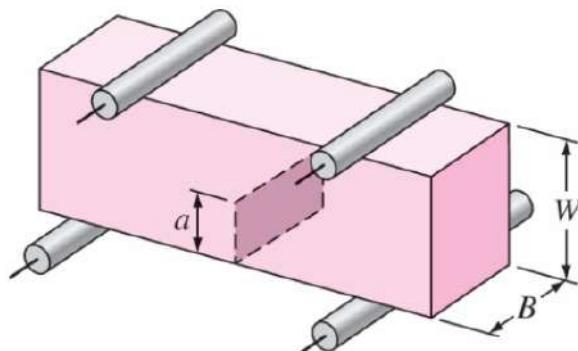
Pori: I pori nei materiali ceramici fragili sono regioni in cui si concentrano gli sforzi e quando la sollecitazione in un poro raggiunge un valore critico si forma una cricca che si propaga fino alla rottura del materiale. I pori sono dannosi per la resistenza dei materiali anche perché diminuiscono l'area della sezione resistente sulla quale è applicato il carico e quindi

diminuiscono lo sforzo nominale che il materiale può sopportare. Pertanto la dimensione e la frazione volumetrica dei pori nei materiali ceramici sono fattori che influenzano notevolmente la loro resistenza meccanica.

Grani: anche i difetti possono essere critici nel determinare la resistenza a rottura. Nei ceramici a elevata densità (nei quali non ci sono grandi pori), la dimensione dei difetti è di solito messa in relazione con la dimensione dei grani: infatti, una minore dimensione dei grani implica difetti di dimensioni minori ai bordi di grano, e quindi i ceramici a granatura fine sono più forti di quelli con granatura grossa.

TENACITA' DEI MATERIALI CERAMICI

I materiali ceramici, per la loro combinazione di legami covalenti e ionici, hanno una bassa tenacità intrinseca: per determinarla, su campioni di ceramici possono essere eseguite prove di tenacità alla frattura per determinare i valori di K_{IC} in modo analogo alle prove di tenacità alla frattura dei metalli.



$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a}$$

Tali valori per i ceramici sono ottenuti di solito utilizzando una prova di flessione in quattro punti con un campione a forma di trave con un solo intaglio oppure un campione con intaglio chevron.

L'equazione soprastante può essere utilizzata per determinare il massimo difetto che un particolare materiale ceramico, con una tenacità alla frattura e una resistenza note, può tollerare senza rompersi

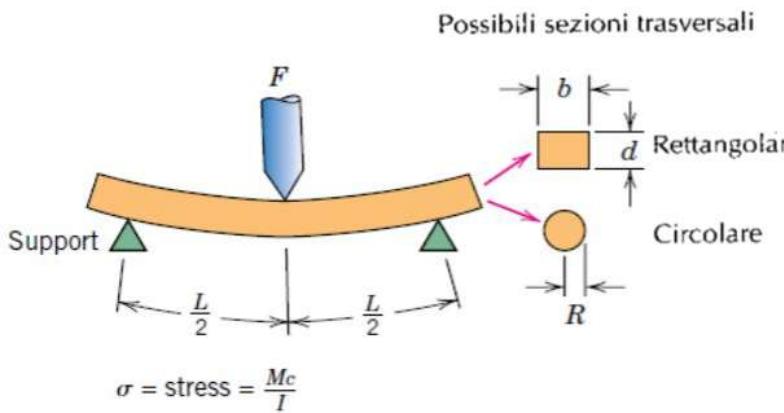
Resistenza alla flessione in materiali ceramici:

Nei materiali ceramici fragili il comportamento sforzo-deformazione non viene valutato con prove di trazione (come nei metalli) per 3 motivazioni

- è difficile preparare provini con la geometria richiesta
- è difficile serrare nelle morse di afferraggio i materiali fragili senza fratturarli
- i ceramici si rompono dopo appena lo 0.1% di allungamento, e quindi servirebbero provini perfettamente allineati con l'asse della macchina, in modo da evitare componenti di flessione che non possono essere calcolati

Al posto della prova di trazione si effettua la **prova di flessione**

Nella prova di flessione una barretta avente sezione circolare o rettangolare viene flessa fino a rottura utilizzando la tecnica a tre o quattro punti



where M = maximum bending moment
 c = distance from center of specimen to outer fibers
 I = moment of inertia of cross section
 F = applied load

parametro meccanico per i ceramici fragili

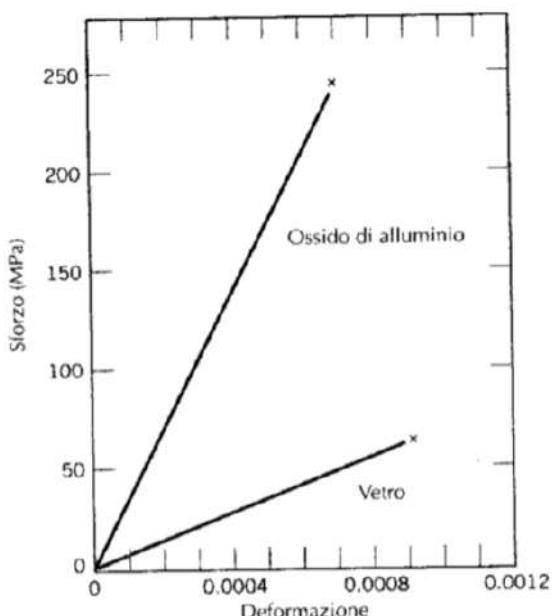
Questo tipo di prova è un ragionevole sostituto della prova di trazione, in quanto la resistenza a rottura dei ceramici è circa 1/10 di quella a compressione, e la frattura avviene in corrispondenza della faccia in trazione.

Il valore della resistenza alla flessione di un determinato materiale ceramico sarà maggiore della sua resistenza a frattura misurata con una prova a trazione. Tale fenomeno può essere

spiegato considerando le differenze tra i volumi del campione sottoposto a sforzi di trazione: un provino di trazione è interamente soggetto a sforzi di trazione, mentre un provino di flessione è sottoposto a sforzi di trazione solo per una piccolissima frazione di volume (la regione prossima alla superficie opposta al punto di applicazione del carico)

Anche per i ceramici, la relazione tra sforzo e deformazione è lineare; anche in questo caso, la pendenza della curva nella regione elastica rappresenta il modulo di elasticità.

In questo grafico che mette a confronto l'ossido di alluminio col vetro, si nota che nessuno dei due materiali manifesta deformazione plastica prima della frattura



Nel punto di carico, la superficie superiore è soggetta a compressione, mentre quella inferiore a trazione: lo sforzo viene calcolato in base allo spessore del provino, al momento flettente e al momento di inerzia della sezione trasversale

Lo sforzo massimo di trazione si ha in corrispondenza della superficie inferiore del provino, al di sotto del punto di applicazione del carico

Lo sforzo a rottura che otteniamo da questa prova è noto come **resistenza alla flessione**, ed è un importante

INFLUENZA DELLA POROSITA'

La porosità ha un effetto deleterio sia sulle proprietà elastiche sia sulla resistenza. Ad esempio, per alcuni materiali ceramici il modulo di elasticità E diminuisce con la frazione volumetrica di porosità P secondo l'espressione

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

In cui E_o è il modulo di elasticità del materiale non poroso.

La porosità è deleteria nei confronti della resistenza alla flessione per due motivi:

- i pori riducono l'area della sezione trasversale resistente su cui si applica il carico
- si comportano come intensificatori di sforzo

Questa influenza è piuttosto drammatica in quanto il 10% in volume di porosità diminuisce la resistenza a flessione del 50%. Sperimentalmente si è visto che la resistenza alla flessione diminuisce esponenzialmente col volume della frazione porosa P secondo:

$$\sigma_{fs} = \sigma_o \cdot \exp(-nP)$$

(I valori di σ_o e n sono sperimentali)

DUREZZA

La fragilità dei ceramici comporta anche una difficile accuratezza nelle misure di durezza, in quanto questi materiali sono molto suscettibili a fessurarsi quando vengono indentati per produrre l'impronta, e l'estesa formazione di cricche porterebbe a letture inesatte.

Si usano le tecniche Vickers e Knoop che usano indentatori di forma piramidale invece che sferica come nella Rockwell o Brinell (produrrebbe fessure troppo grandi): per entrambe le tecniche, la durezza diminuisce all'aumentare del carico, fino a raggiungere un plateau (diverso per ogni materiale) in cui la durezza diviene indipendente dal carico. Idealmente si effettua la prova ad un carico sufficientemente elevato, che si avvicini a questo plateau, ma comunque di intensità tale da non produrre un'eccessiva fessurazione

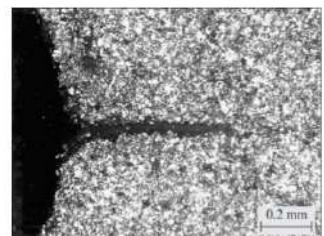
CREEP:

I ceramici mostrano spesso deformazione per scorrimento a caldo come risultato dell'esposizione a sforzi a temperature elevate: il comportamento di deformazione in funzione del tempo è simile a quello dei metalli, ma avviene a temperature superiori

ROTTURA PER FATICA

Nei metalli la rottura per fatica avviene in presenza di sforzi ciclici ripetuti, a causa della nucleazione e crescita di cricche all'interno di un'area incrudita di un campione. Nei ceramici, a causa dei legami ionico-covalenti, non si ha plasticità durante gli sforzi ciclici, e quindi la rottura per fatica diventa molto rara.

Una cricca per fatica dritta è stata riportata per l'allumina dopo 79000 giri di compressione.



La propagazione di microcricche lungo i bordi di grano porta alla rottura finale di tipo intergranulare per fatica.

TIPOLOGIE E APPLICAZIONI DEI CERAMICI

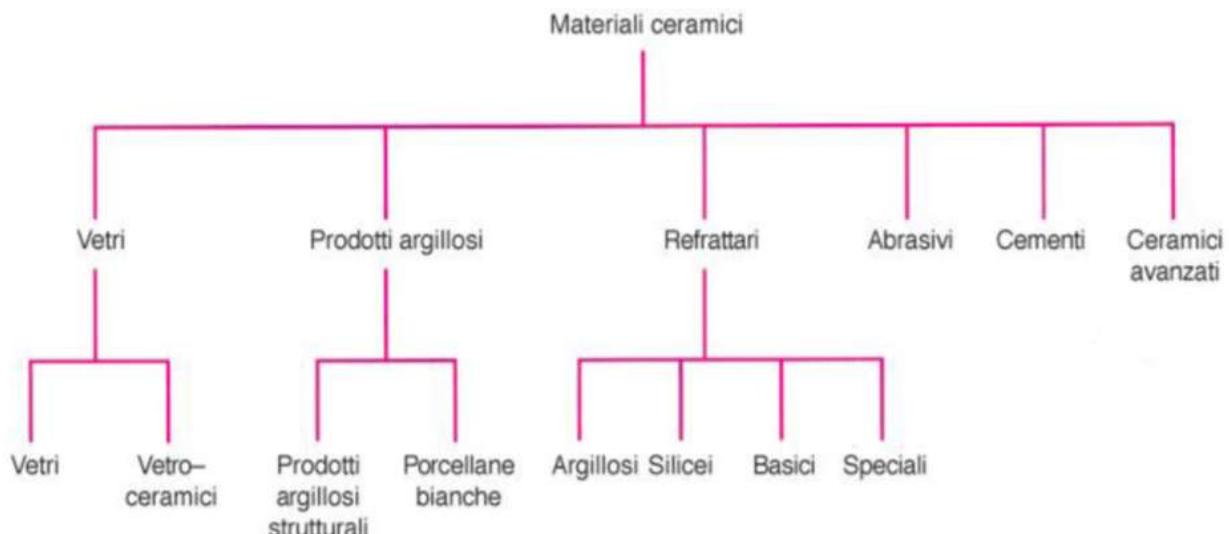


FIGURA 14.1 Classificazione dei materiali ceramici in base alla loro applicazione.

REFRATTARI

In generale, la maggior parte dei materiali ceramici ha bassa conducibilità termica a causa del forte carattere ionico-covalente dei legami, e pertanto sono ottimi isolanti.

Per la loro resistenza termica, i materiali ceramici sono utilizzati come refrattari, ossia materiali che resistono all'azione di ambienti molto caldi, sia liquidi sia gassosi

I materiali refrattari possono sopportare elevate temperature senza fondere o decomporsi e di rimanere inerti negli ambienti aggressivi (fluidi caldi e corrosivi). Forniscono isolamento termico, e sopportano shock termici elevati.

- **Alta porosità:** richiesta per refrattari isolanti
- **Bassa porosità:** richiesta per refrattari con alta resistenza alla corrosione, alla erosione e alla penetrazione dei liquidi e gas

I refrattari si dividono in refrattari acidi (a base di allumina e silice) e basici (a base di ossido di magnesio, ossido di calcio e ossido di cromo)

Refrattari acidi:

- ★ **Refrattari di silice:** elevata resistenza meccanica e rigidezza
- ★ **Argille refrattarie:** miscela di argilla refrattaria plastica, argilla flint e argilla chamotte.
Le particelle variano da grossolane a fini (Al_2O_3 tra il 25 e 45%)

- ★ **Refrattari ad alto contenuto di allumina:** contiene il 50-90% di allumina e hanno una maggiore temperatura di fusione

Refrattari basici:

Formati principalmente da magnesia (MgO) e calce (CaO) hanno alte densità, temperatura di fusione e resistenza all'attacco chimico

ABRASIVI

L'elevata durezza di molti materiali ceramici li rende utili come abrasivi per il taglio, la rettifica e la levigatura di altri materiali con durezza inferiore.

I ceramici abrasivi più comuni sono l'allumina Al_2O_3 e il carburo di silicio SiC , ma combinando diversi ceramici, possono essere sviluppati abrasivi migliori

CERAMICI TRADIZIONALI

I materiali ceramici tradizionali sono prodotti con tre componenti base: argilla, silice e feldspato

- **Argilla:** è il principale costituente dei ceramici tradizionali, e conferisce la lavorabilità al materiale prima che esso indurisca durante la cottura.
- **Silice:** chiamata anche quarzo, ha un'elevata temperatura di fusione ed è il componente refrattario dei ceramici tradizionali
- **Feldspato:** Ha una bassa temperatura di fusione e durante la cottura della miscela ceramica produce una fase vettrosa che lega i componenti refrattari

CERAMICI AVANZATI

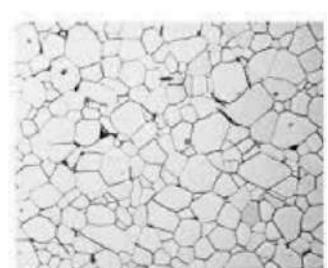
Mentre le ceramiche tradizionali sono composte principalmente da argilla, i ceramici avanzati sono essenzialmente composti puri o quasi puri formati da ossidi, carburi o nitruri.

Alcuni dei più importanti ceramici avanzati sono l'allumina Al_2O_3 , il nitruro di silicio Si_3N_4 , il carburo di silicio SiC e la zirconia ZrO_2 .

Allumina

E' stata sviluppata in origine per tubazioni refrattarie e crogioli per impieghi ad alta temperatura, ad oggi è usata per applicazioni elettriche di alta qualità.

L'ossido di alluminio viene drogato con ossido di magnesio, pressato a freddo e sinterizzato per ottenere la microstruttura dell'allumina (struttura dei grani molto uniforme)



Nitruro di silicio

Ci sono 2 modi di produzione

- Della polvere di silicio compattata viene nitrurata in un flusso di azoto gassoso $\rightarrow Si_3N_4$ microporoso e di moderata resistenza
- Pressatura a caldo con aggiunta di 1-5% di MgO $\rightarrow Si_3N_4$ più resistente

Possiede una moderata resistenza meccanica, ed è usato in componenti di motori avanzati

Carburo di silicio

E' un carburo duro molto refrattario, con eccellente resistenza all'ossidazione e a elevata temperatura.

Viene usato come rinforzo in materiali compositi a matrice metallica e ceramica

Zirconia

La zirconia pura è polimorfa e si trasforma dalla struttura tetragonale a quella monoclinica a circa 1170° con un'espansione volumetrica, e quindi è soggetta a cricatura.

Se combinata con 9% MgO si può produrre una zirconia parzialmente stabilizzata (PSZ) per produrre ceramici con alta tenacità a frattura

LAVORAZIONE DEI MATERIALI METALLICI

Molti prodotti ceramici tradizionali e tecnici sono fabbricati compattando polveri o particelle in forme che vengono poi scaldate a temperatura sufficientemente elevata da legare insieme le particelle. La sequenza base nella lavorazione dei ceramici mediante agglomerazione di particelle è suddivisa in 3 fasi:

1) Preparazione dei materiali

A parte i vetri e il calcestruzzo la maggior parte dei ceramici vengono realizzati mediante la consolidazione di particelle. Le materie prime per questi prodotti variano a seconda delle proprietà richieste per il prodotto ceramico finale. Le particelle, i leganti e i lubrificanti sono mescolati a umido o a secco

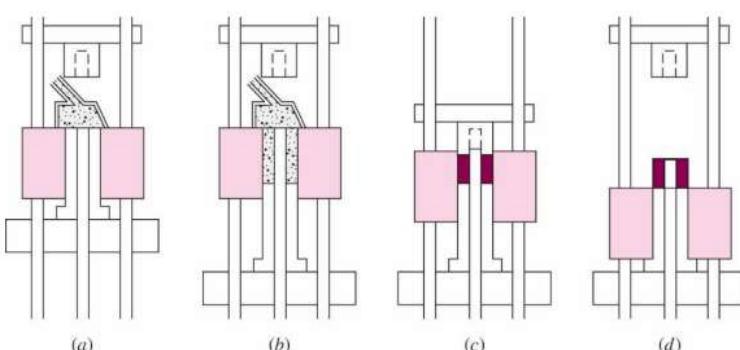
2) Formatura

I prodotti ceramici realizzati con particelle agglomerate possono essere formati con vari metodi, sia a secco sia nelle condizioni plastica o liquida. Nell'industria ceramica sono predominanti i processi di formatura a freddo. La pressatura, il colaggio e l'estruzione sono i metodi comunemente usati

Pressatura

Le particelle di materia prima ceramica possono essere pressate nella condizione a secco, plastica o bagnata, in uno stampo per formare prodotti di una specifica forma

Pressatura a secco



Può essere definita come la compattazione uniassiale e formatura simultanea di una polvere con leganti in uno stampo. Dopo la pressatura a freddo, le parti vengono di solito cotte (sinterizzate) per raggiungere la durezza e le proprietà microstrutturali richieste. Consente di ottenere una

grande varietà di forme con uniformità e tolleranze ristrette

Pressatura isostatica

In questo processo la polvere ceramica è caricata in un contenitore ermetico flessibile (detto borsa) e viene applicata una pressione esterna alla camera con fluido idraulico. La forza della pressione compatta la polvere uniformemente in tutte le direzioni, con il risultato di un prodotto che prende la forma del contenitore flessibile

> **Esempi:** isolante di candele, utensili in carburo, cuscinetti

Pressatura a caldo

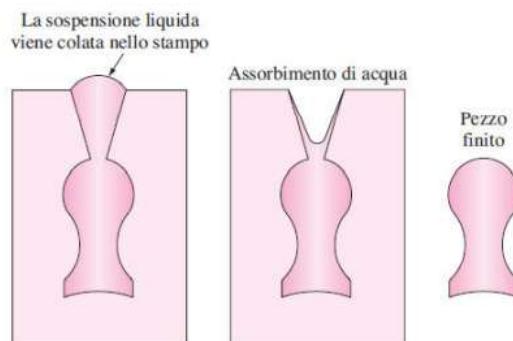
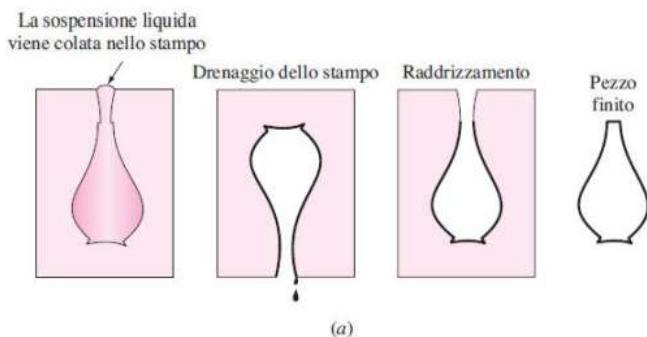
Con questo processo vengono ottenuti prodotti ceramici ad alta densità e migliori proprietà meccaniche , combinando le operazioni di pressatura e cottura

Colaggio

Le forme di ceramica possono essere colate mediante un unico processo di colaggio, processo i cui passaggi principali sono i seguenti

- La polvere di materiale ceramico ed un liquido sono miscelati per preparare una sospensione stabile (**barbottina**)
- La barbottina viene versata in uno stampo poroso e la porzione liquida è parzialmente assorbita dallo stampo
- Si forma uno strato di materiale semi-solido sulla superficie dello stampo
- La barbottina in eccesso è rimossa dalla cavità (**colata per drenaggio**) oppure si può creare una forma solida lasciando continuare la colata finché l'intera cavità dello stampo viene riempita (**colata solida**)
- Il materiale nello stampo viene lasciato essiccare e poi cotto

Il colaggio è vantaggioso per la formatura di forme complesse con spessore uniforme e parete sottile

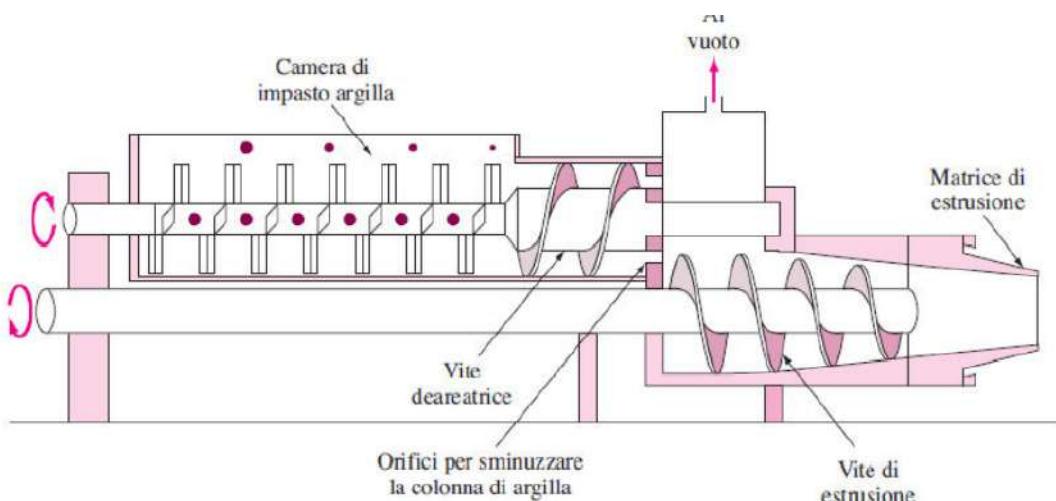


Estrusione

I materiali ceramici con sezioni trasversali semplici e forme cave possono essere prodotti per estrusione.

Il mezzo più usato è la macchina con estrusore a vite sotto vuoto, in cui il materiale ceramico plastico viene forzato in una matrice di acciaio duro o di una lega dura per mezzo di una vite a motore

Vengono prodotti così mattoni refrattari, tubature fognarie, laterizi forati ecc...



3) Trattamenti termici

Il trattamento termico è un passo essenziale nella fabbricazione della maggior parte dei prodotti ceramici. I principali trattamenti sono l'essiccamiento, la sinterizzazione e la vetrificazione

Essiccamento ed eliminazione dei leganti

Lo scopo dell'essiccamento dei materiali ceramici è la rimozione dell'acqua dalla massa plastica prima della cottura a temperatura più elevata, ed è un processo che solitamente viene eseguito al di sotto di 100°C

Sinterizzazione

Viene chiamato sinterizzazione il processo mediante il quale piccole particelle vengono consolidate mediante fenomeni di diffusione allo stato solido, ottenendo un prodotto denso e coerente partendo da uno poroso e compatto.

Nel processo le particelle vengono agglomerate dalla diffusione allo stato solido a temperature elevate, ma inferiori al punto di fusione MP (melting point). La diffusione atomica avviene tra le superfici di contatto delle particelle che diventano chimicamente legate tra di loro; man mano che il processo procede, si formano particelle sempre più grandi, e quindi la porosità diminuisce

Vetrificazione

Alcuni prodotti (porcellana, prodotti strutturali di argilla) contengono una fase vetrosa, che funge da mezzo di reazione attraverso il quale avviene la diffusione ad una temperatura inferiore a quella del resto del materiale solido ceramico.

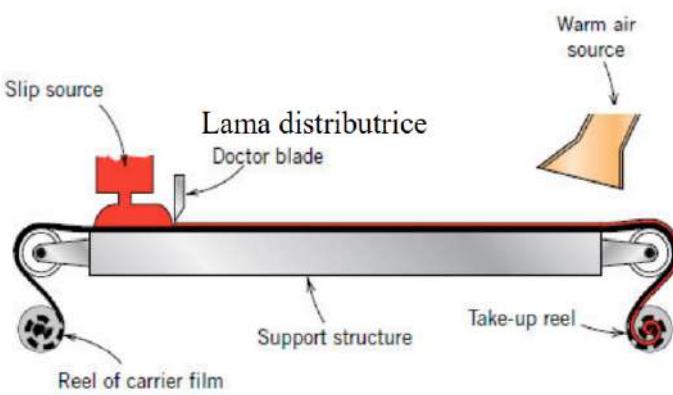
Durante la cottura di questi materiali, la fase vetrosa liquefa e riempie gli spazi porosi

Durante il raffreddamento, la fase liquida del vetro solidifica e si forma una matrice vetrosa che lega le particelle tra loro

COLAGGIO A NASTRO

Il collaggio a nastro è un'importante tecnica di fabbricazione dei ceramici.

Mediante un processo di colata vengono prodotti dei fogli sottili di nastro flessibile (i cui spessori sono normalmente compresi tra 0,1 e 2 mm). Questi fogli si ottengono da sospensioni per molti aspetti simili a quelle utilizzate nella formatura per collaggio, le quali sono formate da particelle ceramiche in un liquido organico che contiene anche leganti e plastificanti, incorporati per conferire forza e flessibilità al nastro.



Il nastro vero e proprio viene formato versando la sospensione su una superficie piana, e poi distribuita da una lama al fine di formare uno spessore uniforme. Tale nastro può essere tagliato o vi possono essere praticati dei fori.

Questo metodo è ampiamente utilizzato nella produzione di substrati ceramici che sono utilizzati per circuiti integrati e per condensatori multistrato

CEMENTI

Un cemento è un legante idraulico, ossia un materiale inorganico finemente macinato che, quando mescolato con acqua, forma una pasta che fa presa ed indurisce a seguito di reazioni e processi di idratazione e che, una volta indurita, mantiene la sua resistenza e la sua stabilità anche sott'acqua

Le principali applicazioni sono il calcestruzzo e la ghisa:

- **PASTA** → cemento + acqua
- **MALTA** → cemento + acqua + sabbia
- **CALCESTRUZZO** → cemento + acqua + sabbia + ghiaia

La pasta risultante attraversa un processo di maturazione, prima di essere utilizzabile
In prima istanza c'è il processo di presa, e poi quello di indurimento:

- ★ **Presa:** fino a che l'impasto non è più sufficientemente plastico da essere manipolato
- ★ **Indurimento:** l'impasto già rappreso acquista resistenza meccanica

CALCE AEREA

Calce è un termine generico che comprende i prodotti e le forme chimiche e fisiche, sotto le quali possono presentarsi gli ossidi e/o idrossidi di calcio e/o magnesio.

Già i Romani ed i Fenici prima avevano imparato ad usare la calce come materiale da costruzione, mescolata con la sabbia a formare la malta.

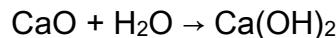
Viene definita calce aerea per il fatto che indurisce per assorbimento dell'anidride carbonica dall'aria e rappresenta, sicuramente, il legante più tradizionale tra quelli tuttora impiegati. Originariamente era utilizzata, quasi esclusivamente, sotto forma di grassello di calce, spento sul cantiere e stagionato, dopo aver combinato con acqua in eccesso l'ossido di calcio prodotto per calcinazione di minerali molto ricchi di carbonato di calcio. (calce viva)

Produzione della calce

La calce si ottiene per calcinazione di pietra calcarea, roccia sedimentaria, largamente diffusa in natura, attraverso i seguenti passi:

1. **Selezione del calcare:** Le caratteristiche mineralogiche e chimiche dei calcari usati come materia prima sono di fondamentale importanza. I calcari più idonei alla fabbricazione della calce aerea devono avere una struttura microcristallina, e contenere percentuali di impurità, in particolare di natura argillosa, non superiori al 5%.

- La cottura:** Il calcare viene immesso nei forni e portato a una temperatura prossima a 900°C. In tali condizioni il CaCO_3 si decompone in ossido di calcio (calce viva) e anidride carbonica ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$)
- Lo spegnimento:** La calce viva, messa a contatto con acqua reagisce con un forte sviluppo di calore e si trasforma in una polvere bianca chiamata calce spenta (o in una pasta detta grassello), chimicamente idrossido di calcio

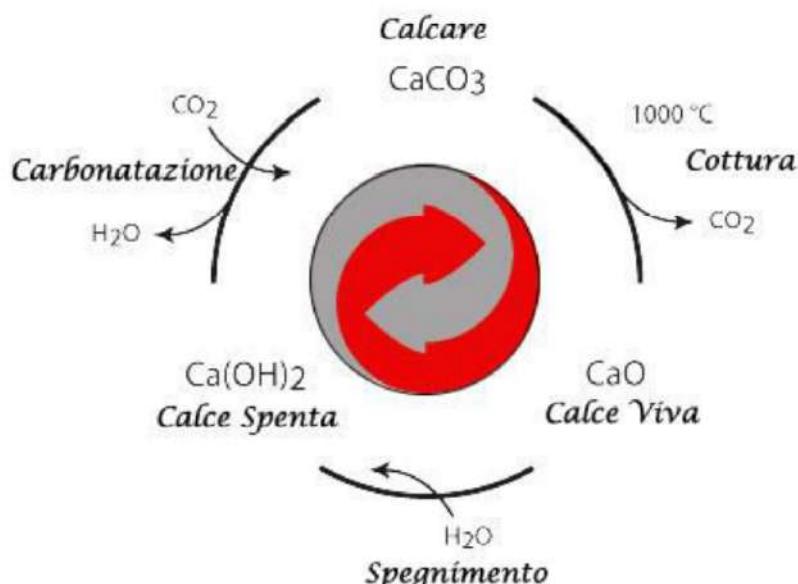


L'idrato di calcio ottenuto dallo spegnimento della calce viva con acqua in eccedenza, sino ad ottenere una pasta plastica e fine è il **grassello di calce**. Nella produzione dei grasselli è molto importante il tipo di calcare usato, quanto il tempo di invecchiamento. Come già sapevano i Romani, il tempo di stagionatura dei grasselli di calce ne migliora la qualità e consente:

- la decantazione delle impurità
- lo spegnimento omogeneo
- l'assenza di calcinaroli (granulo di calce non spento).

I tempi minimi vanno dai 3 mesi per malte di allettamento e rinzaffi, 1 anno per tonachini monostrato colorati o per rasature, 3 anni per pitture e affreschi

- La carbonatazione:** L'indurimento in opera, in forma di malte, stucchi, pitture ecc., avviene tramite la carbonatazione. Tale processo, che può avvenire solo in presenza di anidride carbonica (e acqua libera) trasforma la calce spenta in calcite, chiudendo così il ciclo. La reazione è $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



CEMENTO PORTLAND

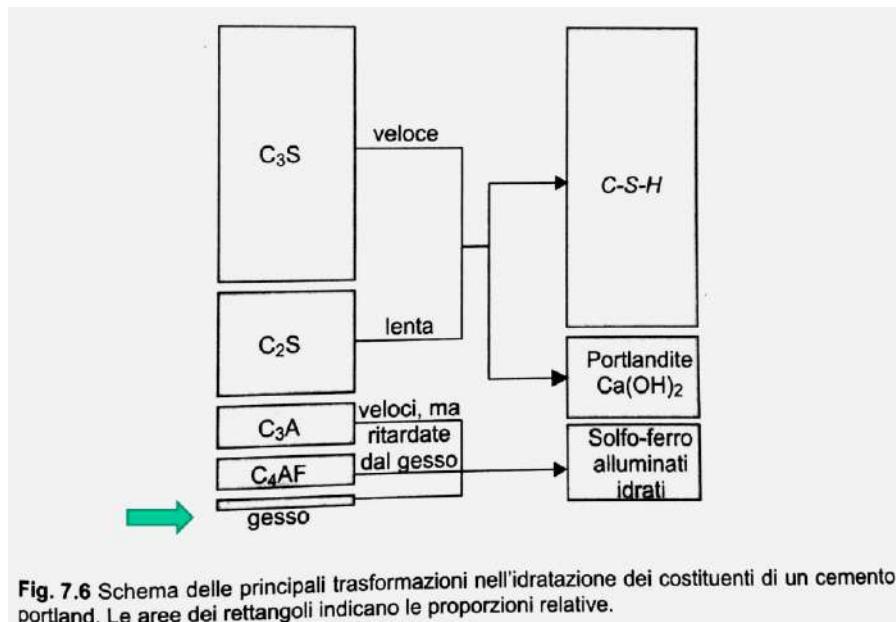
Il cemento portland è un legante “*eminentemente idraulico*” costituito da silicati, alluminati e ferriti di calcio capaci di reagire con acqua per formare composti idrati praticamente insolubili e dotati di proprietà cementanti. Si ottiene per cottura a 1450 °C di calcare marnoso (cemento naturale) o di miscele di calcare + argilla (cemento artificiale) con l'aggiunta di eventuali altre sostanze minerali a cui segue un rapido raffreddamento ed una finissima macinazione.

(Aggiungere da libro)

IDRATAZIONE

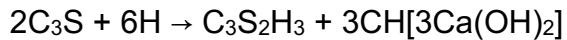
Quando il cemento viene mescolato con acqua si ottiene una massa pastosa (pasta cementizia) più o meno omogenea che dopo un certo periodo di tempo subisce una brusca variazione di fluidità e perde la lavorabilità (il cemento fa presa). Immediatamente dopo comincia a consolidarsi trasformandosi successivamente in una massa più dura (il cemento si indurisce).

Il processo di presa ed indurimento del cemento è il risultato delle stesse reazioni che avvengono senza discontinuità tra l'acqua e i composti del cemento stesso. I vari costituenti della polvere di cemento, appena a contatto con l'acqua, iniziano a reagire contemporaneamente dando luogo agli specifici **prodotti di idratazione** attraverso reazioni chimiche differenti per velocità e percorso

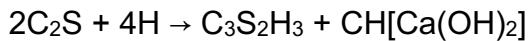


Idratazione dei silicati tricalcico e bicalcico

L'idratazione dei C₃S e C₂S dà luogo ad un prodotto colloidale di composizione non ben definita: gel C-S-H (a idratazione completa C₃S₂H₃) e cristalli esagonali di Ca(OH)₂ (portlandite)



Il prodotto finale contiene circa il 60% CSH e 40% Ca(OH)2



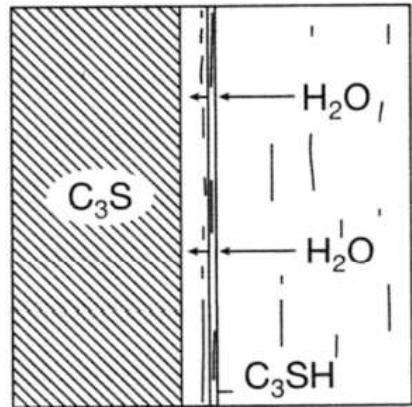
Il prodotto finale contiene circa l' 80% CSH e 20% Ca(OH)2

Il silicato bicalcico C_2S produce più C-S-H, responsabile delle proprietà adesive del cemento, quindi un cemento più ricco in C_2S dovrebbe avere una resistenza meccanica maggiore. In realtà, il C_3S si idrata molto più velocemente per cui la resistenza meccanica, a breve termine, di un cemento Portland aumenta con il contenuto di C_3S

Idratazione del silicato tricalcico

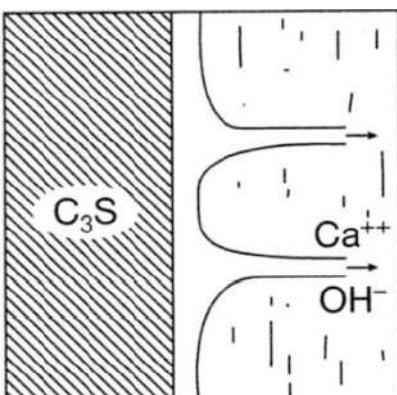
Nell'idratazione del C_3S si possono distinguere, secondo il modello di Powers, quattro fasi

1) **Periodo di iniziazione:** il bagnamento e una parziale idratazione sono accompagnati da un sensibile sviluppo di calore. Sulla superficie dei granuli di C_3S si forma una sottile pellicola poco permeabile che ha la composizione di un silicato tricalcico contenente acqua, C_3SH_n ; tale pellicola impedisce il contatto del composto anidro con l'acqua



2) **Fase dormiente:** durante la quale il prodotto di reazione, praticamente impermeabile, consente solo la penetrazione di acqua all'interno della pellicola. Tra la membrana e il granulo anidro esiste una soluzione ricca di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ che richiama acqua e genera una pressione osmotica. In questo periodo, che durare circa 6 ÷ 8 ore, l'idratazione non aumenta e l'attività termica è insignificante

3) **Periodo di accelerazione:** quando la pressione raggiunge un valore sufficiente a rompere la pellicola, inizia un periodo di reazione vivace, accompagnato da un picco di sviluppo di calore. Durante tale periodo la composizione del silicato idrato si sposta progressivamente verso il rapporto calce: silice finale di 1,5:1, mentre ha inizio la precipitazione di portlandite $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ o calce di idrolisi].

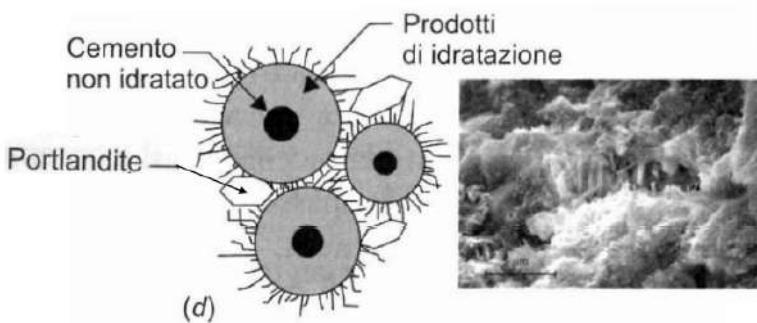


Questi silicati idrati sono permeabili e consentono la penetrazione dell'acqua e il proseguire veloce dell'idratazione.

Per la pasta di cemento la fine del periodo dormiente viene a coincidere con il manifestarsi della presa. La rottura della pellicola, per effetto della pressione osmotica, è accompagnata dalla proiezione del liquido interno costituito da una soluzione concentrata di calce e silice. Tale

liquido, a contatto con l'acqua esterna "solidifica" e forma dei tubuli, che successivamente generano le fibre di silicato idrato

4) **Periodo di rallentamento:** il prodotto, che si forma in conseguenza della reazione energica del C_3S con l'acqua, è un silicato di calcio idrato di composizione $C_3S_2H_3$, e la reazione rallenta in seguito sia alla riduzione del materiale anidro disponibile, sia allo svilupparsi di considerevoli quantità di prodotti di idratazione che rallentano la penetrazione dell'acqua nel silicato anidro.

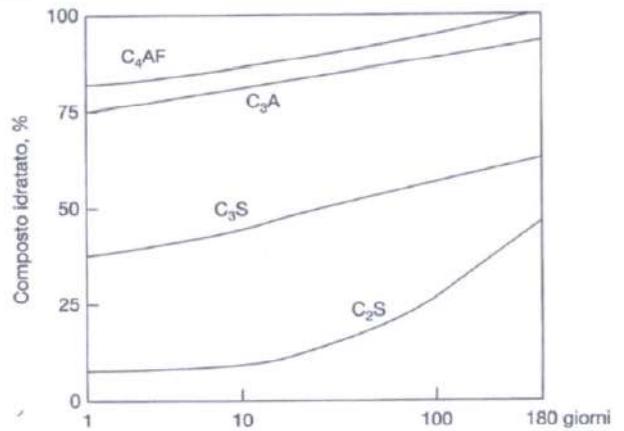


conglomerati cementizi all'azione delle acque aggressive

- b) **positivo:** rende fortemente basica la soluzione acquosa che permea la pasta cementizia ($pH > 13$), formando una patina di ossido protettivo sulle barre di armatura e proteggendole quindi dalla corrosione

Oltre al silicato di calcio idrato, si forma una notevole quantità di idrossido di calcio o portlandite (circa il 40% dei prodotti di idratazione), la cui presenza ha un duplice aspetto:

- a) **negativo:** rende sensibili i

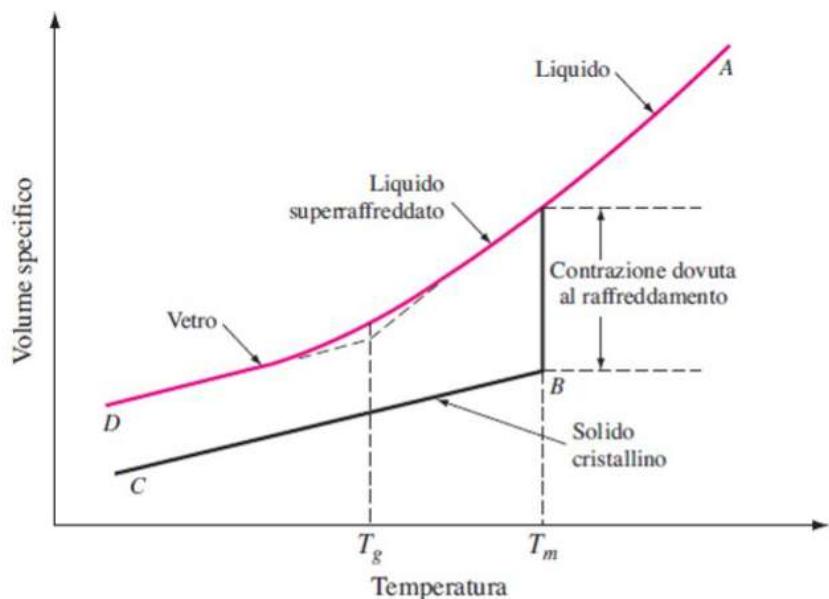


VETRI

Un vetro è un materiale ceramico, in quanto prodotto da materiali inorganici ad elevate temperature. Tuttavia, si distingue dagli altri materiali ceramici in quanto i suoi componenti vengono portati a fusione e successivamente raffreddati ad uno stato solido senza cristallizzazione

- **Vetro:** prodotto inorganico di fusione raffreddato fino ad una condizione rigida senza cristallizzazione (non si ha la formazione di un reticolo cristallino)
 - Struttura amorfa: le molecole in un vetro cambiano orientamento in modo casuale all'interno del materiale solido

Differenza nella solidificazione rispetto ai solidi cristallini



Un solido cristallino cristallizza normalmente al punto di fusione (T_m) con una diminuzione significativa del volume specifico.

Un liquido che non cristallizza, al diminuire della temperatura diventa più viscoso e si trasforma da uno stato gommoso ad uno stato solido-vetroso fragile, in un intervallo di T nel quale la pendenza della curva del volume specifico in funzione di T diminuisce notevolmente

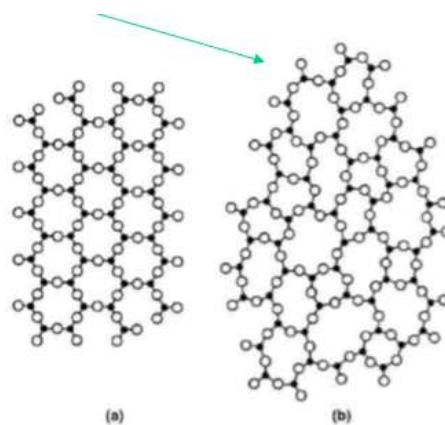
Il punto di intersezione delle due tangenti a questa curva definisce un punto di trasformazione, detto **temperatura di transizione vetrosa TG**

STRUTTURA DEI VETRI

La maggior parte dei vetri inorganici sono costituiti da ossidi, in particolare l'ossido di silicio SiO_2 e l'ossido di boro B_2O_3 .

Sappiamo che l'unità elementare nei vetri a base di silice è il tetraedro SiO_4^{4-} , nel quale un atomo di silicio Si^{4+} è legato con legame ionico-covalente a 4 atomi di ossigeno.

- Nella silice cristallina, la cristobalite, i tetraedri sono uniti angolo-angolo in una disposizione regolare, generando un ordinamento ad ampio raggio.
- In un vetro di silice invece, il tetraedri sono uniti angolo-angolo per formare un reticolo disordinato senza ordine ad ampio raggio.



Ai vetri inoltre possono essere aggiunti degli ossidi come CaO , MgO , Na_2O e K_2O per diminuirne la viscosità, in modo che possano essere lavorati e formati più facilmente.

Questi ossidi prendono il nome di **modificatori di reticolo**. Gli atomi di ossigeno di questi ossidi entrano nel reticolo della silice nei punti di unione dei tetraedri e lo rompono, generando atomi di ossigeno con elettroni non condivisi.

COMPOSIZIONE DEI VETRI

Vetro	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Altri	Commenti
1. Silicico	99.5+							Difficile da fondere e fabbricare ma utilizzabile fino a 1000 °C. Bassissima espansione e alta resistenza agli shock termici.
2. 96% silice	96.3	<0.2	<0.2		2.9	0.4		Prodotto da vetri al borosilicato relativamente teneri; riscaldato per separare le fasi SiO ₂ e B ₂ O ₃ ; per attacco la fase B ₂ O ₃ viene rimossa per attacco acido, riscaldato per consolidare i pori.
3. Sodico-calcico: vetro piatto	71-73	12-14		10-12		0.5-1.5	MgO, 1-4	Fabbricato facilmente. Molto usato in gradi con piccole differenze per finestre, contenitori e lampadine.
4. Silicato di piombo: elettrico	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO, 21 MgO, 0.2	Facile da fondere e fabbricare, con buone proprietà elettriche.
5. Alto piombo	35		7.2				PbO, 58	L'alto piombo assorbe i raggi X; altamente rifrattivo è usato per lenti acromatiche. Usato per cristalli decorativi.
6. Borosilicato: bassa espansione	80.5	3.8	0.4		12.9	2.2		Dotato di bassa espansione, buona resistenza agli shock termici e stabilità chimica. Molto usato nell'industria chimica.
7. Bassa perdita elettrica	70		0.5		28	1.1	PbO, 1.2	Bassa perdita dielettrica.
8. Aluminoboro- silicato: tipo normale	74.7	6.4	0.5	0.9	9.6	5.6	B ₂ O, 2.2	Con allumina aumentata, la minor presenza di ossido di boro aumenta la durabilità chimica.
9. Bassi alcali: (vetro E)	54.5	0.5		22	8.5	14.5		Molto usato per fibre in compositi con fibra di vetro.
10. Allumino- silicato	57	1		5.5	4	20.5	MgO, 12	Alte temperature, basse espansioni.
11. Vetro- ceramica	40-70					10-35	MgO, 10- 30 TiO ₂ 7- 15	Ceramica cristallina realizzata devetrificando il vetro. Facile fabbricazione (come il vetro), buone proprietà. Con vari vetri e catalizzatori.

Vetri sodico-calcici

Sono i vetri più comunemente prodotti, che rappresentano il 90% circa di tutta la produzione.

Esso viene utilizzato per produrre lastre piane e recipienti

E' particolarmente facile da lavorare

La composizione di base per questo vetro è 71-73% SiO₂, 12-14% Na₂O e 10-12% CaO.

Vetri al borosilicato

Ottenuto per sostituzione degli ossidi alcalini da parte dell'ossido di boro nel reticolo vetroso della silice. Quando il B₂O₃ entra nel reticolo della silice e indebolisce la struttura, abbassandone il punto di rammollimento.

Il vetro al borosilicato (noto anche come vetro Pyrex) viene usato per attrezzature di laboratorio, tubazioni, forni e fari.

Vetri al piombo

L'ossido di piombo può agire come modificatore di reticolo, ma anche come formatore di reticolo.

I vetri al piombo con alto contenuto di Pb₂O₃ hanno un basso punto di fusione e un alto indice di rifrazione: vengono utilizzati per vetri a tenuta saldati, finestre anti-radiazioni e come vetri ottici.

DEFORMAZIONE VISCOSA DEI VETRI

Al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, i gruppi di atomi dei silicati possono scorrere l'uno sopra l'altro, consentendo la deformazione permanente del vetro:

Quando la temperatura viene aumentata al di sopra della sua temperatura di transizione vetrosa, la viscosità del vetro diminuisce e il flusso viscoso viene facilitato.

- La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura

$$\nu = n \cdot e^{Q/RT}$$

Per confrontare i vetri tra di loro, vengono utilizzati diversi punti caratteristici per la viscosità, detti:

- **Punto di lavorabilità:** A questa temperatura può essere condotta la fabbricazione del vetro
- **Punto di rammollimento:** A questa temperatura il vetro scorre a una velocità apprezzabile per effetto del proprio peso
- **Punto di ricottura:** A questa temperatura sono eliminati gli sforzi interni
- **Punto di deformazione:** Sotto questa temperatura il vetro è rigido

METODI DI FORMATURA DEI VETRI

I prodotti in vetro sono realizzati riscaldando il vetro a una temperatura elevata per ottenere un liquido viscoso e successivamente formandolo, trafilandolo o laminandolo nella forma desiderata.

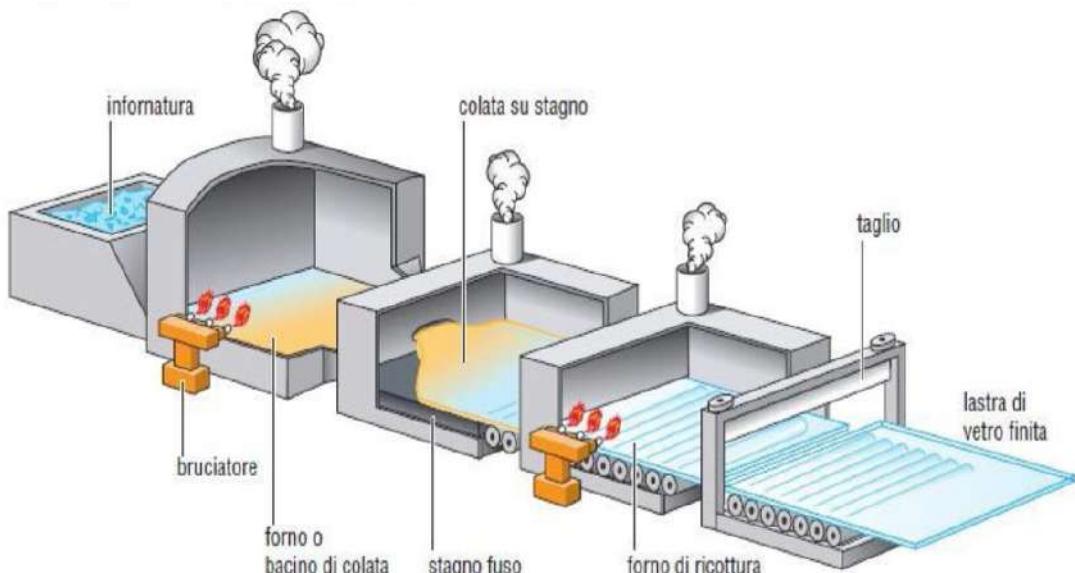
Processo a galleggiamento (Pilkington float)

Un nastro di vetro esce dal forno di fusione e fluisce sulla superficie di un bagno di stagno fuso;

- Si usa lo **stagno** per la sua tensione superficiale, densità e punto di fusione

- Ingredienti per il **bagno di fusione**: vetrificante, fondente, stabilizzante

Il nastro viene raffreddato mentre si muove attraverso lo stagno fuso: quando le superfici sono abbastanza dure, la lastra di vetro viene tolta dal forno e passa lungo un forno di ricottura



Soffiatura, stampaggio e colata

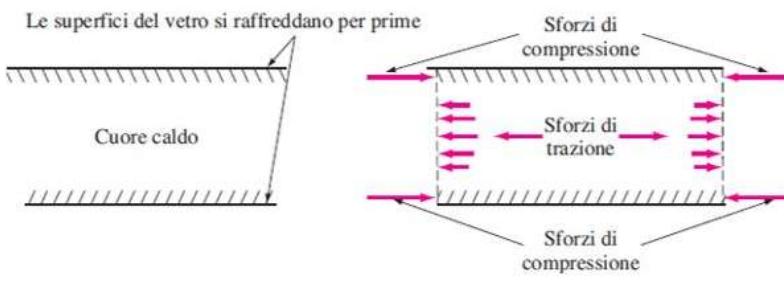
- **Soffiatura:** si soffia aria per costringere il vetro ad aderire allo stampo e assumerne la forma
- **Stampaggio:** si pressa un pistone in uno stampo contenente il vetro fuso
- **Colata:** sicola il vetro in uno stampo aperto
- **Colata per centrifugazione:** gocce di vetro fuso sono fatte cadere su una forma rotante che fa fluire il vetro per formare una parete di vetro uniforme

VETRO TEMPRATO

Vetro temprato termicamente

Il vetro temperato viene ottenuto raffreddando molto rapidamente il vetro dopo che è stato scaldato al di sopra della temperatura TG.

Accade che la superficie del vetro si raffredda per prima e si contrae mentre la parte interna resta calda: quando l'interno si raffredda e si contrae, le superfici esterne sono già rigide e quindi si creano sforzi di trazione all'interno del vetro e sforzi di compressione sulle superfici.



Perché aumenta la resistenza?

L'interno dello strato resta sollecitato a trazione, e quindi se si applica uno sforzo di trazione esso deve superare la precompressione presente sulla superficie e la resistenza a trazione interna prima che la lastra si rompa.

- I finestrini laterali delle automobili e i vetri di sicurezza per porte sono articoli che vengono temprati.

Vetro temprato chimicamente

La tempra chimica è un processo di scambio ionico che aumenta la resistenza del vetro.

Per effettuarla serve un bagno di Nitrato di Potassio fuso.

Come funziona? lo ione Na^+ si scambia con il più ingombrante ione K, e ciò produce sforzi di compressione sulla superficie e corrispondenti sforzi di trazione nella zona centrale.

La tempra chimica è più efficace rispetto a quella termica per aumentare la resistenza in lastre sottili

- Si applica a lenti da vista e ai finestrini degli aerei

RIVESTIMENTI E SUPERFICI CERAMICHE

Poiché la superficie di un componente è suscettibile a usura, interazioni chimiche, elettriche etc... è necessario considerare la qualità e la protezione di tale superficie come uno dei principali criteri di progettazione, e prevedere dei rivestimenti che proteggano la superficie.

Possono essere metallici, polimerici, ceramici.

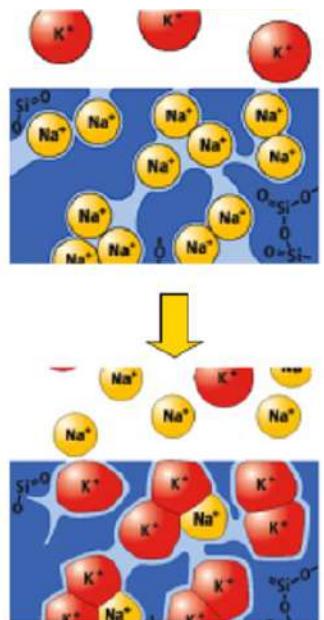
I rivestimenti ceramici offrono caratteristiche fisiche al materiale del substrato che intrinsecamente non possiede:

- Rendono il substrato inerte
- Proteggono dall'abrasione
- Rendono la superficie a basso attrito
- Offrono resistenza elettrica

I vetri silicati sono tra i più comuni per i rivestimenti

- Applicato su un substrato ceramico → **smalto vitreo**
- Applicato su un substrato metallico → **smalto porcellana**
- Applicato su un substrato vetroso → **smalto vetroso**

Altri rivestimenti comuni sono i **rivestimenti di ossido**, che forniscono protezione verso l'ossidazione e i danneggiamenti a elevate temperature, mentre i **rivestimenti con carburi** sono usati in applicazioni alle quali sono importanti l'usura e la tenuta



POLIMERI

Un solido polimerico può essere considerato un materiale che contiene numerose parti o unità legate chimicamente tra loro, collegate a loro volta in modo da formare un solido
Industrialmente, i materiali polimerici si dividono in due importanti categorie:

- **materie plastiche**
 - **materiali termoplastici**
 - **materiali termoindurenti:** Non possono essere rimodellati per calore. Formati per reazione chimica
- **elastomeri (gomme)**

Le caratteristiche principali dei polimeri sono proprietà isolanti elettriche, basso costo, bassa densità, capacità di autolubrificazione, resistenza alla corrosione e proprietà ottiche.

MATERIE PLASTICHE

L'importanza delle materie plastiche sta nelle loro proprietà irraggiungibili dagli altri materiali e nel loro basso costo:

- Ingegneria meccanica: risparmio di peso, riduzione del rumore, risparmio di lubrificante
- Ingegneria elettrica: per le proprietà isolanti (connettori, interruttori, piastre di circuiti)

Termoplastici

Richiedono l'intervento del calore per essere plasmati e dopo raffreddamento mantengono la forma in cui sono stati modellati; Questi materiali possono essere riscaldati e rimodellati in nuove forme un certo numero di volte senza cambiamenti delle loro proprietà.

Composizione: catene molto lunghe di atomi di carbonio legati covalentemente, con a volte anche atomi di azoto, ossigeno e zolfo.

Termoindurenti

Modellati in una forma permanente e "indurite" attraverso una reazione chimica, non possono essere nuovamente rimodellati con il calore in un'altra forma, ma si degradano o si decompongono dopo essere stati riscaldati a temperature troppo elevate.

Composizione: rete di atomi di carbonio legati covalentemente, con a volte anche atomi di azoto, ossigeno e zolfo

POLIMERIZZAZIONE

I processi di polimerizzazione principali per la formazione di lunghe molecole polimeriche sono:

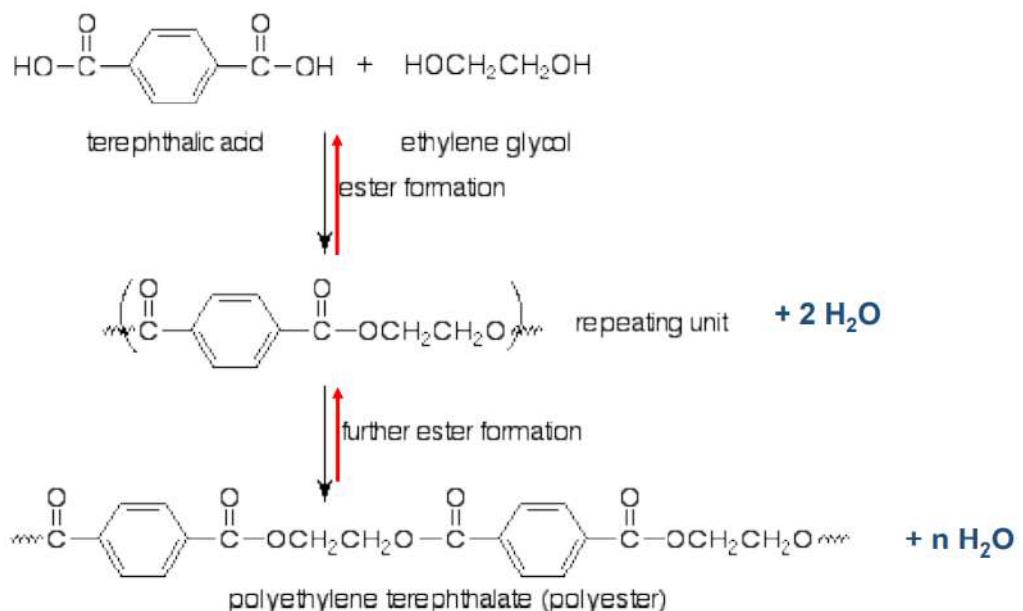
- **Polimerizzazione a catena:** Un iniziatore decreta il rapido inizio della catena che rapidamente cresce fino alla lunghezza desiderata
- **Polimerizzazione a stadi:** Un monomero è reattivo e si lega ad altri per dare dimero, trimero,..., polimero attraverso n stadi di reazione di condensazione (o addizione)

POLIMERIZZAZIONE A STADI

La polimerizzazione a stadi è spesso una **polimerizzazione per condensazione** (cioè con espulsione di una molecola a basso peso molecolare, detta "condensato").

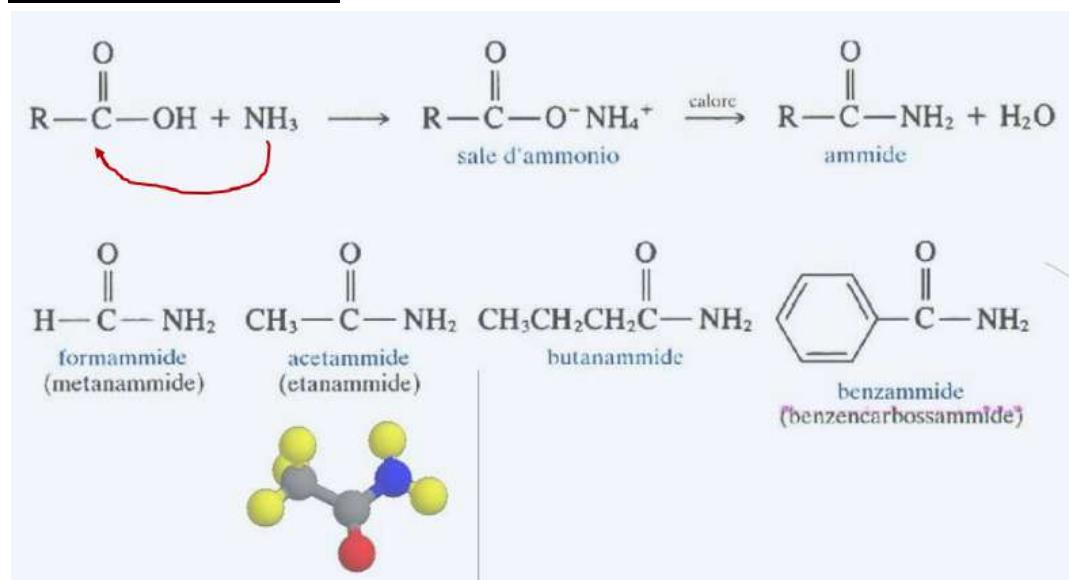
Si incontra soprattutto nella formazione dei poliesteri, poliammidi e poliuretani

Nella polimerizzazione a stadi si assume che la reattività dei gruppi terminali di un monomero e di un polimero di qualsivoglia dimensione sia circa la stessa: perciò le unità monomeriche possono reagire tra di loro oppure con polimeri in formazione di qualsivoglia dimensione



Esempio poliestere:

Esempio poliammide:

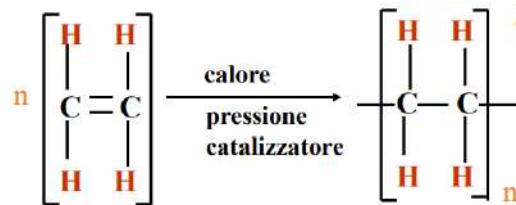


Il **nylon 66** ad esempio, è un polimero la cui catena principale contiene un gruppo ammidico ripetitivo, e si forma tramite polimerizzazione a stadi (più avanti)

POLIMERIZZAZIONE A CATENA

Nella polimerizzazione per crescita a catena, molte piccole molecole vengono legate insieme covalentemente in modo da costruire catene molecolari molto lunghe. Le molecole semplici che vengono legate insieme prendono il nome di **monomeri**

Un esempio di polimerizzazione a catena è la trasformazione dell'etilene in polietilene



Grado di polimerizzazione (n): è il numero delle singole unità monomeriche nella catena

Funzionalità: Numero di legami attivi in un monomero

Per far sì che l'etilene inizi la reazione di polimerizzazione, c'è bisogno di un iniziatore che provochi un effetto domino. Nel caso della polimerizzazione dell'etilene, a fare da iniziatore è un **radicale organico libero**

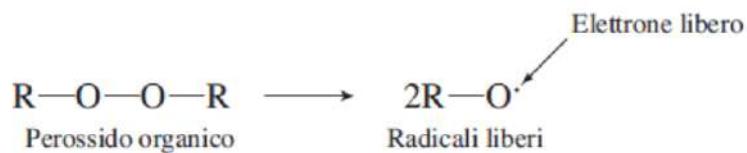
→ **Radicale:** gruppo di atomi aventi un elettrone spaiato che può legarsi covalentemente con un elettrone spaiato di un'altra molecola

Suddividiamo la reazione quindi in 3 stadi:

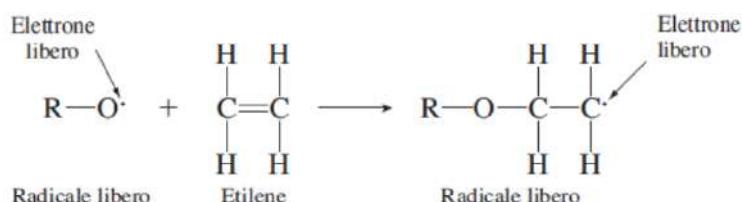
- Iniziazione;
- Propagazione;
- Terminazione

1) Iniziazione

Una molecola di perossido si decomponne in due radicali liberi col calore



Uno dei due radicali liberi che si originano può reagire con una molecola di etilene (reazione di addizione radicalica al doppio legame degli alcheni) per formare un nuovo radicale a catena più lunga



2) Propagazione

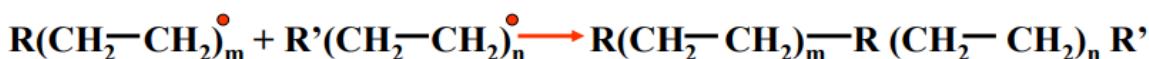
E' il processo per il quale la catena polimerica viene estesa dalla successiva addizione di unità monomeriche: Il radicale formatosi in seguito alla reazione di iniziazione, può a sua volta attaccare un'altra molecola di etilene, aprire il suo doppio legame e creare un'altro radicale a catena ancora più lunga, iterando "n" volte questo processo.

Le catene polimeriche si accrescono **spontaneamente** perché l'energia del sistema viene abbassata: la somma delle energie dei polimeri è minore della somma delle energie dei monomeri che li hanno formati



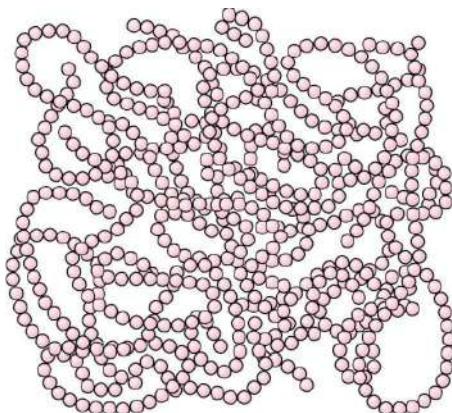
3) Terminazione

Può avvenire mediante l'addizione di un radicale libero o con la combinazione di due catene polimeriche



Una caratteristica importante del polietilene, che esamineremo in seguito, sta nel fatto che nel materiale solido possono coesistere regioni cristalline e non cristalline; Nonostante ciò, un piccolo tratto di catena di polietilene possiede configurazione a zig-zag, poiché l'angolo del legame covalente è 109°

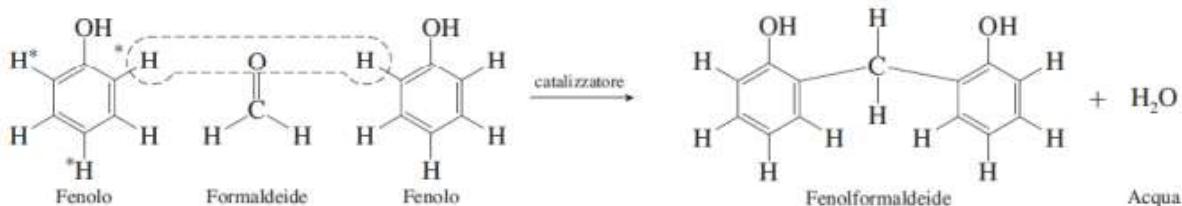
L'aggrovigliamento aumenta la resistenza meccanica



Possono essere presenti delle ramificazioni laterali, che però abbassano la resistenza a trazione del materiale polimerico

POLIMERIZZAZIONE PER RETICOLAZIONE

Avviene nelle reazioni in cui vi è un reagente chimico con più di due funzioni reattive, e pertanto si può ottenere un materiale plastico tridimensionale reticolato; avviene nella produzione di materie plastiche termoindurenti



PESO MOLECOLARE MEDIO DEI POLIMERI

Quando ci si riferisce alla massa molecolare di un materiale termoplastico, si può parlare di peso molecolare medio, in quanto tali materiali sono costituiti da catene di polimeri di lunghezze differenti, ciascuna col proprio peso molecolare e grado di polimerizzazione

$$\underline{M} = \frac{\sum f_i \cdot M_i}{\sum f_i}$$

FUNZIONALITÀ'

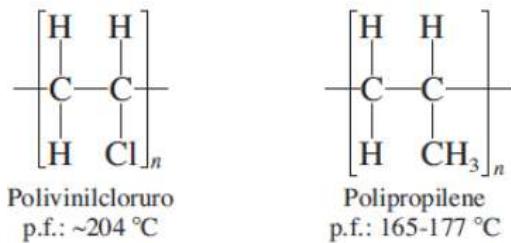
Affinché un monomero polimerizzi, deve avere almeno due siti (o funzioni) reattivi, in modo da poter reagire con un altro monomero

- *due funzioni*: la polimerizzazione è lineare
 - ◆ Il monomero è detto bifunzionale (etilene)
- *più di due funzioni*: la polimerizzazione avviene in più direzioni (reticolo)

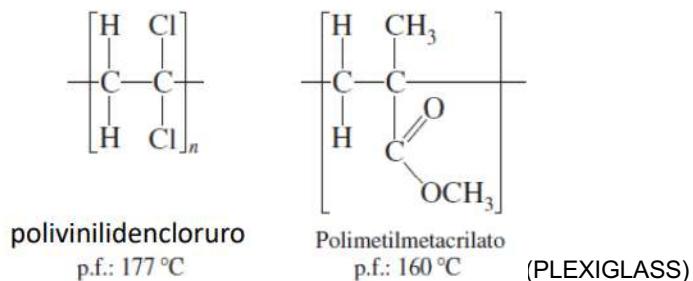
POLIMERI VINILICI E VINILIDENICI

Sostituendo uno o più atomi di idrogeno dell'etilene con altri tipi di atomi, si possono sintetizzare molti materiali polimerici per addizione (con struttura base come quella del polietilene)

- **Polimeri vinilici:** un atomo di idrogeno viene sostituito da un altro atomo o da un gruppo di atomi



- **Polimeri vinilidennici:** entrambi gli atomi di idrogeno di uno degli atomi di carbonio del monomero sono sostituiti da altri atomi o gruppi di atomi



OMOPOLIMERI E COPOLIMERI

- **Omopolimeri:** materiali polimerici costituiti da catene polimeriche formate da singole unità ripetitive (Esempio: AAAAAAAA)
- **Copolimeri:** catene polimeriche costituite da due o più unità ripetitive chimicamente differenti, disposte in differenti sequenze

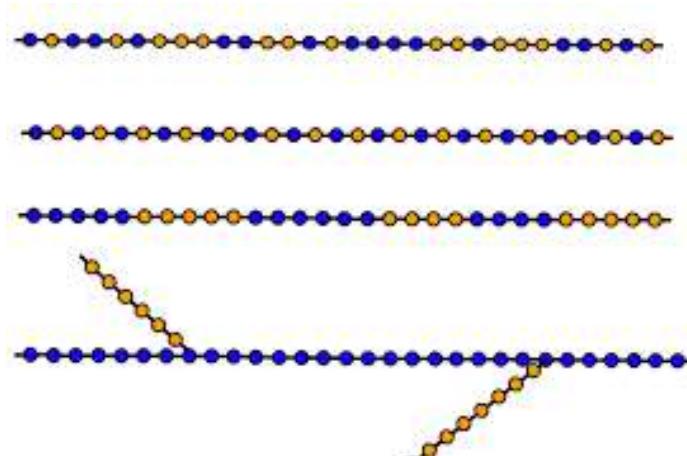
Esistono 4 tipi distinti di copolimeri: Casuali, alternati, a blocchi, a innesto

1) Copolimeri casuali: Monomeri differenti sono inseriti a caso nelle catene (AABABAAAAAAB)

2) Copolimeri alternati: Monomeri diversi sono inseriti in ordine alternato e ordinato (ABABABA)

3) Copolimeri a blocchi: Monomeri diversi sono disposti nella catena in sequenze relativamente lunghe di ogni monomero (AAAAABBBBBAAAAABBBBB)

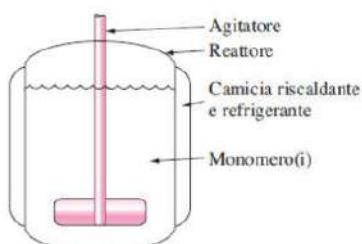
4) Copolimeri a innesto: Appendici costituite da un tipo di monomero sono inserite sulla lunga catena di un altro tipo di monomero



METODI INDUSTRIALI DI POLIMERIZZAZIONE E LAVORAZIONE

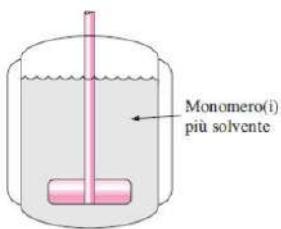
Per produrre le sostanze chimiche di base per i processi di polimerizzazione a livello industriale vengono usati **gas naturale**, **petrolio** e **carbone**, che poi vengono polimerizzate con svariati processi in materie plastiche sotto forma di granuli, pastiglie, polveri o sostanze liquidi, che vengono ulteriormente lavorate per produrre i prodotti finiti

Polimerizzazione in massa



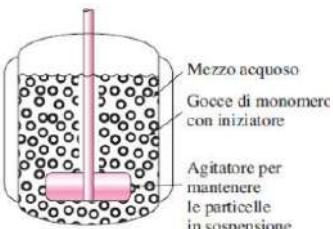
Il monomero e l'attivatore sono miscelati in un reattore che viene riscaldato e raffreddato quando richiesto: è ampiamente usato per la polimerizzazione per condensazione dove uno dei monomeri può essere immesso nel reattore gradualmente

Polimerizzazione in soluzione



Il monomero viene sciolto in un solvente non reattivo contenente un catalizzatore. Il calore sviluppato dalla reazione viene assorbito dal solvente, e la reazione si svolge più lentamente

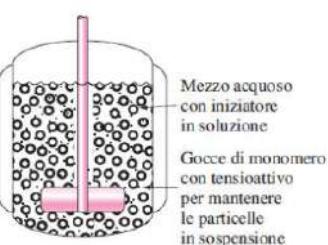
Polimerizzazione in sospensione



Il monomero e il catalizzatore sono sospesi in acqua. Il calore prodotto è assorbito dall'acqua

Questo processo viene usato per la produzione di polimeri vinilici

Polimerizzazione in emulsione



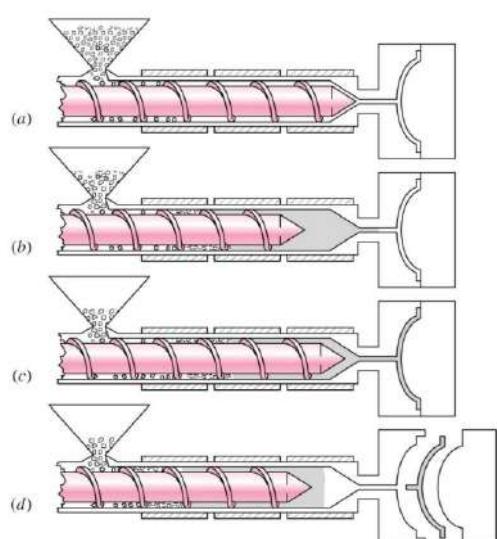
Il monomero e il catalizzatore sono sospesi in acqua insieme ad un emulsionante per disperdere il monomero in particelle di dimensioni molto piccole

Per il resto è molto simile al processo di sospensione

LAVORAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI

I processi in uso per trasformare granuli e pastiglie in prodotti finiti come fogli, barre, oggetti estrusi, tubi o parti stampate sono molti e differenti. In generale i termoplastici vengono

riscaldati fino a rammollimento e modellati, mentre i termoindurenti sono sottoposti a reazioni chimiche per formare una rete polimerica.



Stampaggio a iniezione (termoplastici)

I macchinari di stampaggio a iniezione utilizzano un meccanismo a vite che permette di fondere la materia plastica e iniettarla in uno stampo; la rotazione della vite forza i granuli contro le pareti riscaldate del cilindro e provoca una loro fusione; quando una quantità sufficiente di materia plastica fusa arriva allo stampo alla fine della vite, questa con un movimento a stantuffo inietta un getto della materia nella cavità dello stampo. Lo stampo viene raffreddato e la materia solidifica.

- ❖ Avanzamento più uniforme del fuso da iniettare rispetto ad un pistone
- ❖ Alta qualità, basso costo di manodopera, ma alto costo iniziale

Si utilizza per la produzione di pezzi piccoli da stampare con elevata precisione.

Il processo deve essere strettamente controllato: la **conoscenza delle proprietà termiche**, di cristallizzazione e le temperature di cristallizzazione, fusione e di transizione vetrosa del materiale sono fondamentali per prevenire eventuali modifiche post-stampo del pezzo.

Estrusione (termoplastici)

In questo processo, la resina termoplastica viene fusa in un cilindro riscaldato, e quindi la plastica fusa viene forzata da una vite rotante in una matrice per produrre tubi, barre etc. All'uscita dalla matrice, il pezzo estruso deve essere raffreddato al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa in modo da assicurarne stabilità

Stampaggio per soffiatura (termoplastici)

Un cilindro o un tubo di plastica riscaldato chiamato parison viene posto tra le facce di uno stampo, che viene chiuso per serrare le estremità del cilindro: quindi viene insufflata dell'aria compressa, in modo da comprimere la materia plastica contro le pareti

Stampaggio per termoformatura (termoplastici)

Un foglio di plastica riscaldata viene forzato a pressione contro le pareti di uno stampo

Stampaggio per compressione (termoindurenti)

La resina viene introdotta in uno stampo riscaldato con una o più cavità; la parte superiore dello stampo viene forzata contro la resina, che fonde e cola nelle cavità. Continuando il riscaldamento si ottiene la completa reticolazione della resina termoindurente

- Basso costo iniziale, semplice
- Bassa usura ed abrasione degli stampi
- Difficoltà di stampare parti complesse
- Si formano sbavature

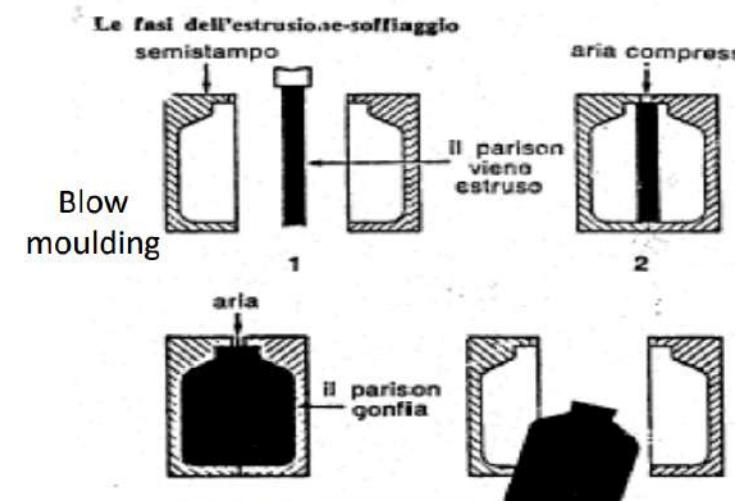
Stampaggio per trasferimento (termoindurenti)

Differisce dallo stampaggio per compressione per il modo in cui viene introdotto il materiale nelle cavità dello stampo; un pistone forza la materia plastica, posta in una camera fuori dallo stampo, nelle cavità dello stampo mediante canali ed aperture. Poi il pezzo indurisce e forma un reticolo polimerico tridimensionale

- Non si formano sbavature
- Più pezzi nello stesso tempo
- Può essere utilizzata per parti piccole e complesse

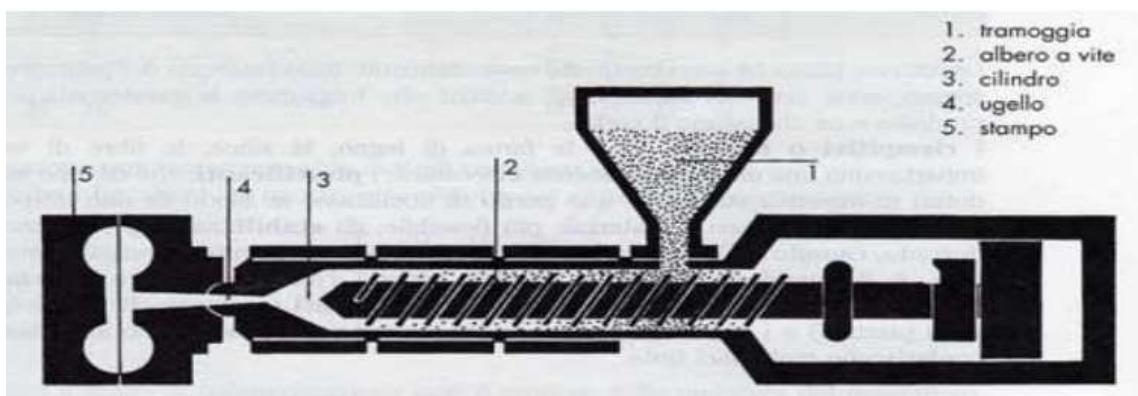
Stampaggio per iniezione (termoindurenti)

Le macchine sono dotate di speciali camicie di riscaldamento e raffreddamento che le differenziano dalle tradizionali macchine a iniezione, cosicché la resina possa essere indurita durante il processo.

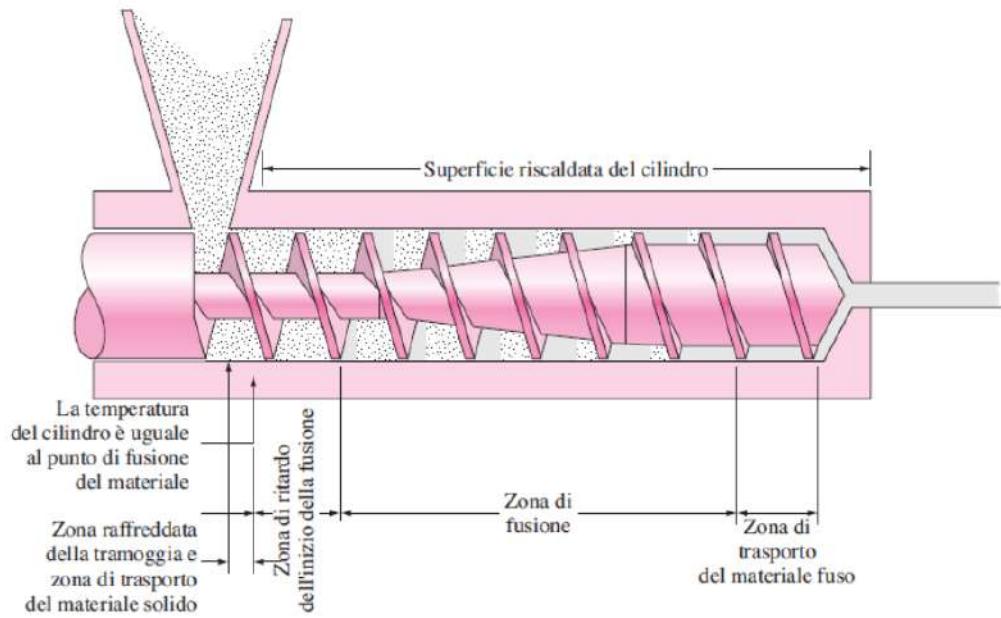


Prodotti di termoformatura

Processo di soffiaggio (produzione bottiglia)



Macchina per lo stampaggio a iniezione



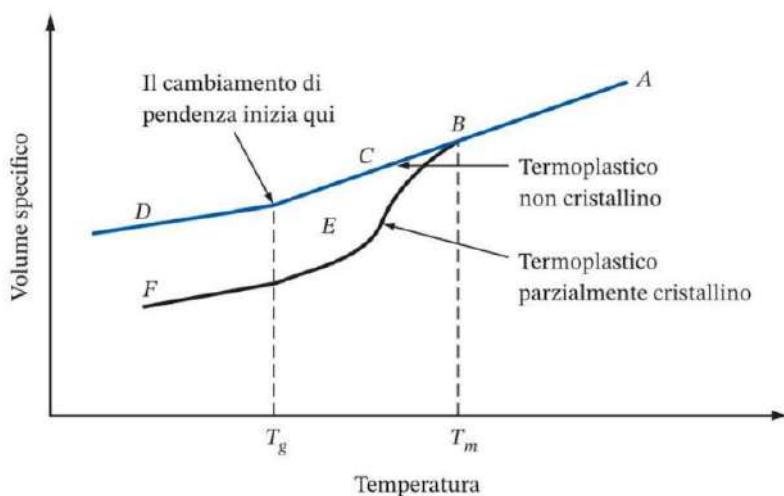
Macchina per l'estruzione

CRISTALLINITÀ DEI POLIMERI E TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA

Quando passa dallo stato liquido a quello solido, un termoplastico si trasforma in un solido che può essere non cristallino o parzialmente cristallino, come accennato in precedenza per il polietilene.

Le **temperature caratteristiche** sono due:

- **Temperatura di transizione vetroso-gommosa (TG):** è la regione di temperatura al di sotto della quale il polimero è rigido o vetroso e al di sopra della quale il polimero è caratterizzato da una mobilità delle sue catene, cioè è gommoso
- **Temperatura di fusione (TM):** In un polimero cristallino fornendo calore, quando viene raggiunta la temperatura di fusione, la temperatura del polimero non aumenterà fino a quando i cristalli non saranno completamente fusi. Viene considerata come temperatura T_m , temperatura di fusione del polimero, la temperatura corrispondente al picco.



Il comportamento del materiale in corrispondenza delle temperature TG e TM cambia a seconda della struttura dei materiali, che può essere **non cristallina** o **parzialmente cristallina** (la cristallinità rende il materiale resistente, ma anche fragile; pertanto un polimero completamente cristallino sarebbe troppo fragile per essere usato come materia plastica)

Materiali termoplastici non cristallini (ABCD)

La trasformazione alla temperatura TG è accompagnata da una variazione della pendenza dell'andamento del volume specifico rispetto alla temperatura: quando infatti il polimero si raffredda e passa da uno stato liquido ad uno gommoso (dalla regione A-B alla regione C-E), l'impaccamento delle catene diventa più forte ed efficiente, e quindi il volume specifico diminuisce. Una volta entrati invece nella regione D-F il polimero si trasforma allo stato vetroso.

E' importante notare che non c'è una variazione repentina del volume specifico, ma solo un cambiamento di pendenza

Materiali termoplastici parzialmente cristallini (ABEF)

Quando questi materiali solidificano e si raffreddano, si ha un'improvvisa diminuzione del volume specifico: al punto E la struttura risulterà essere quella di regioni cristalline in una matrice liquida non cristallina. Andando oltre la TG la matrice liquida si trasforma in uno stato vetroso, cosicché la struttura del termoplastico al punto F consiste di regioni cristalline in una matrice vetrosa non cristallina

CRISTALLINITÀ DEI POLIMERI

Poiché il grado di cristallinità dei polimeri ne influenza alcune importanti proprietà come il comportamento alla TG o alla TM, è bene capire il modo in cui le molecole si organizzano in strutture cristalline

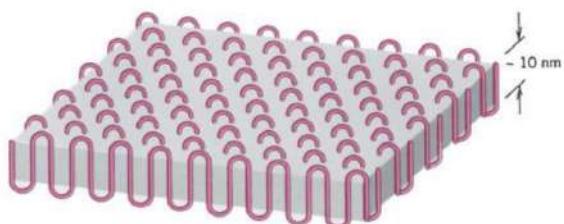
Le sostanze molecolari con molecole piccole (tipo acqua e metano) sono di norma totalmente cristalline allo stato solido o totalmente amorse allo stato liquido.

Le molecole dei polimeri invece sono di solito parzialmente cristalline, e presentano quindi regioni cristalline (dette cristalliti) aventi un preciso allineamento, disperse all'interno della restante massa amorfa composta da molecole orientate in modo del tutto casuale

Il grado di cristallinità di un polimero può variare da zero (polimero completamente amorofo) allo stato quasi completamente cristallino (95%), e si calcola tramite la densità

$$\% \text{cristallinità} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \cdot 100$$

In generale, con l'aumento del grado di cristallinità vi è aumento della resistenza del materiale



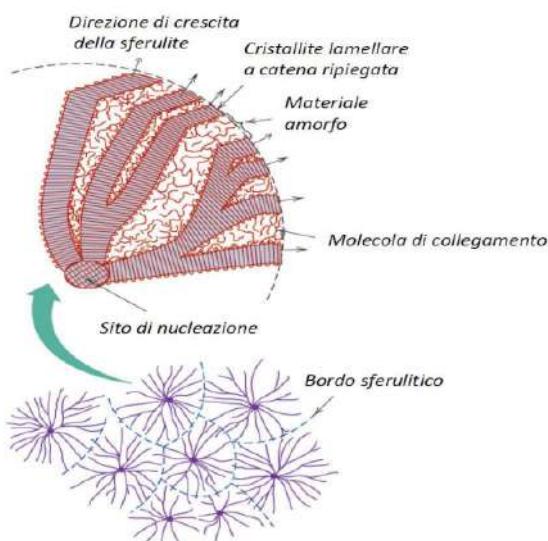
Cristalli polimerici:

La struttura delle regioni cristalline disperse nella massa amorfa è quella di sottili placchette (o *lamelle*), costituite da un certo numero di catene

molecolari che si ripiegano su se stesse, comparendo sulla superficie esterna

Questa struttura è detta **modello a catena ripiegata**

Molti polimeri che vengono solidificati da un fuso formano una struttura sferulitica:



➤ **Sferulite:** aggregato di cristalliti (lamelle) a catena ripiegata che si irradiano nello spazio a partire da un sito di nucleazione centrale. I cristalli sono separati da regioni amorfe, ma tenuti insieme da macromolecole di collegamento

Quando il **processo di cristallizzazione** di un polimero sferulitico giunge al completamento, le sferuliti adiacenti si trovano a contatto tra loro e formano bordi di confine più o meno piani; prima di questo momento mantengono la loro *configurazione sferica*

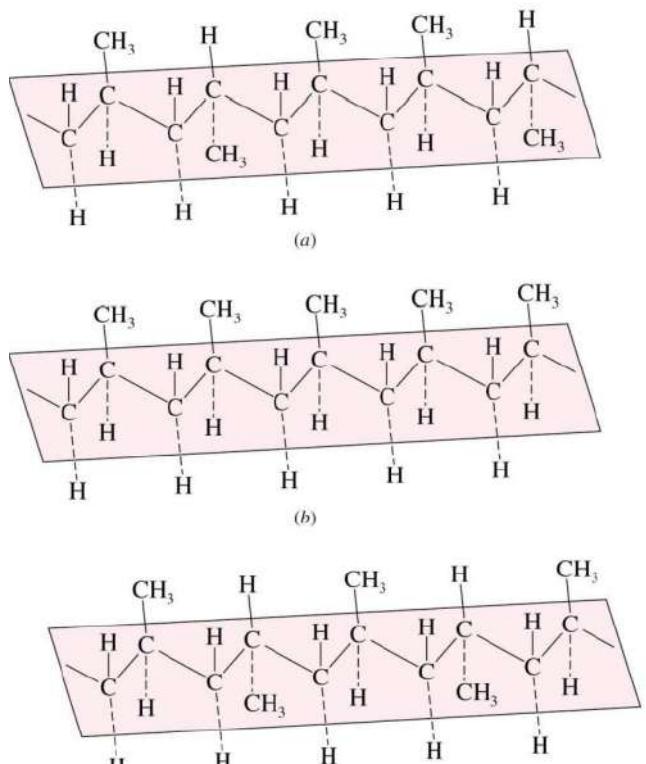
STEREOISOMERIA NEI MATERIALI

TERMOPLASTICI

Gli stereoisomeri sono composti molecolari aventi la stessa composizione chimica, ma diversa disposizione strutturale nello spazio. Vi sono tre diverse forme stereoisomeriche dei polimeri (prendiamo come riferimento il polipropilene)

- **Stereoisomero atattico:** Il gruppo metilico pendente del polipropilene è disposto casualmente su entrambi i lati della catena principale di carbonio
- **Stereoisomero isotattico:** il gruppo metilico è sempre dallo stesso lato della catena di carbonio
- **Stereoisomero sindiotattico:** il gruppo pendente si alterna regolarmente da un lato e dall'altro della catena principale

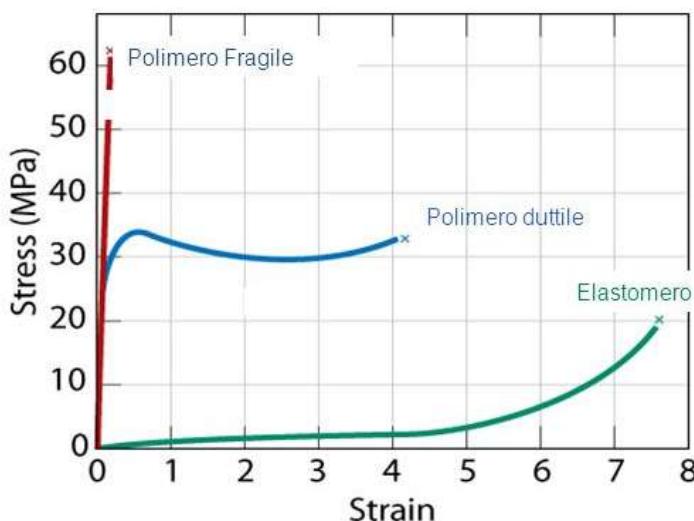
L'uso di catalizzatori stereospecifici permette di produrre uno stereoisomero specifico



PROPRIETA' MECCANICHE DEI POLIMERI

Le proprietà meccaniche dei polimeri sono valutate mediante gli stessi parametri usati per i metalli, ovvero il modulo elastico, il limite di snervamento e la resistenza a rottura, parametri che possono essere determinati dalla curva sforzo-deformazione.

Tali proprietà sono per la maggior parte fortemente influenzate dalla velocità di deformazione, dalla temperatura e dalla natura chimica dell'ambiente, e pertanto si rendono necessarie alcune variazioni delle metodologie di prova e della forma dei provini.



Il grafico mostra i tre tipici comportamenti sforzo-deformazione dei materiali polimerici:

- **Polimero fragile:** si rompe pur essendo ancora in campo elastico
- **Polimero duttile:** deformazione elastica + snervamento + regione plastica (come per i metalli)
- **Elastomero:** completamente elastica (di tipo gommoso)

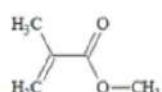
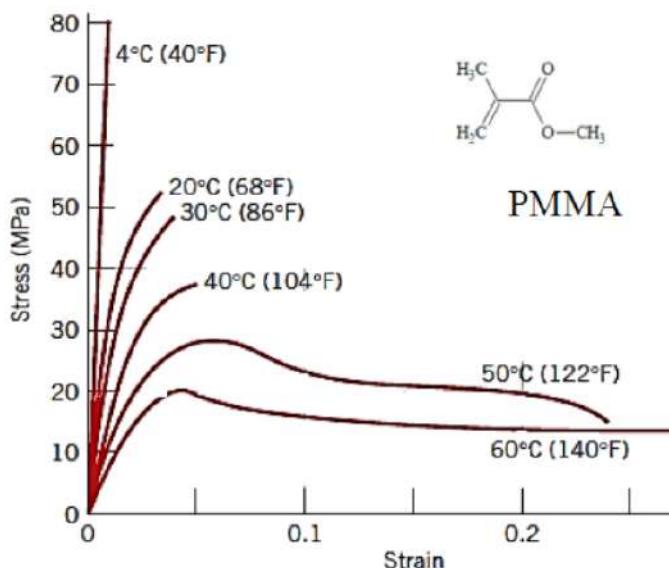
Il **modulo di elasticità** e la **duttilità** (intesa come allungamento percentuale) vengono determinati con la stessa metodologia dei metalli.

Per i polimeri duttili, quale **limite di snervamento** si assume il valore massimo della curva, che si trova alla fine del tratto elastico; il valore della sollecitazione in questo punto è massimo ed è chiamato appunto limite di snervamento (σ_s)

La **resistenza a rottura** (σ_r) corrisponde alla sollecitazione alla quale avviene la rottura

Comportamento meccanico e valori di riferimento per confronto con i metalli

	METALLI	POLIMERI
Modulo elastico	tra 50 e 400 GPa	tra 40GPa (polimeri rigidi) e 7MPa (elastomeri)
Sforzo massimo di rottura	fino a 4000 MPa	circa 100MPa
Allungamento massimo	non supera mai il 100%	può superare il 100%



PMMA

EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Le proprietà meccaniche dei polimeri sono molto sensibili alle variazioni di temperatura

Il grafico mostra come varia la curva sforzo-deformazione del plexiglass per temperature da 4 a 60°C

L'aumento della temperatura comporta:

- diminuzione di E
- riduzione resistenza a rottura
- aumento duttilità

Ciò accade perché le forze di legame secondarie tra le catene molecolari diventano più deboli e la resistenza meccanica del termoplastico diminuisce: essa diminuisce in maniera significativa se il materiale viene riscaldato oltre la sua temperatura di transizione vetrosa TG

Le materie termoplastiche indurenti subiscono anch'esse un rammollimento quando vengono riscaldate, ma poiché i loro atomi sono legati insieme in un reticolo in primo luogo da forti legami covalenti, non diventano viscose ad alte temperature, ma degradano e carbonizzano (le materie termoindurenti sono più stabili di quelle termoplastiche ad alte temperature)

Anche la **velocità di deformazione** può avere effetti significativi sul comportamento meccanico. In generale, la diminuzione della velocità di deformazione ha lo stesso effetto sulla curva di un aumento di temperatura, ovvero il materiale diventa più duttile

DEFORMAZIONE DEI TERMOPLASTICI

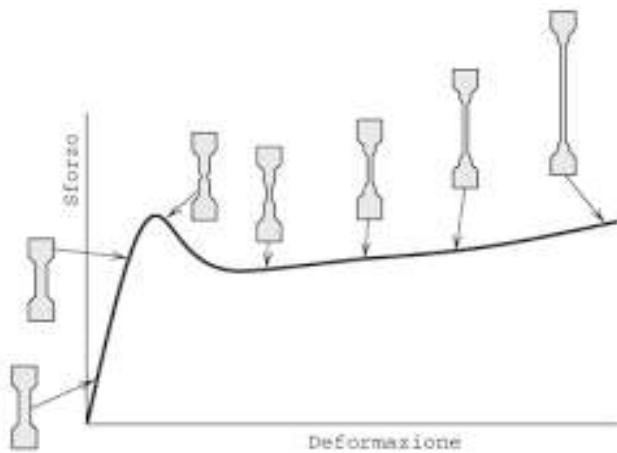
La deformazione dei termoplastici può essere principalmente elastica, plastica o una combinazione.

- $T < TG$: i termoplastici si deformano principalmente in modo elastico
- $T > TG$: i termoplastici si deformano principalmente in modo plastico

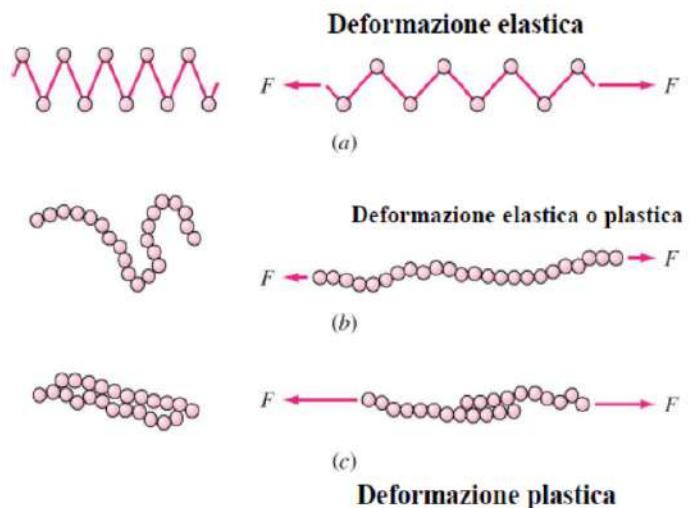
Esiste una **transizione duttile-fragile** alla temperatura TG

A livello atomico/molecolare, la deformazione elastica è uno stiramento dei legami covalenti all'interno della catena, mentre la deformazione plastica è rappresentata dallo slittamento delle catene molecolari le une sulle altre, attraverso la rottura e la formazione di nuove forze di legame.

Deformazione macroscopica



quale può continuare solo nelle zone limitrofe del provino, estendendo quindi la strizione lungo tutto il tratto utile (a differenza dei metalli in cui la deformazione era tutta localizzata nella zona di strizione)

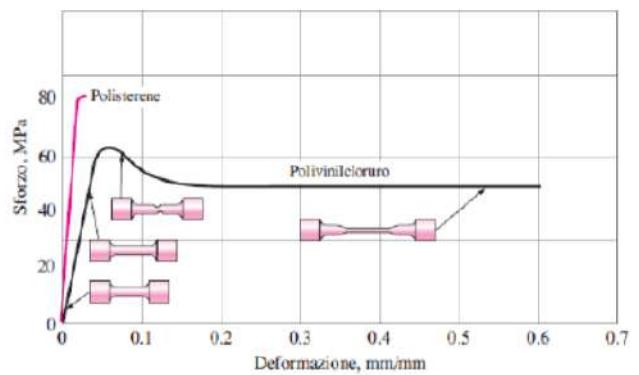


Nel punto di snervamento superiore si inizia a formare nella zona centrale del provino una piccola strizione (neck).

In questa zona le catene polimeriche assumono una direzione di orientamento preferenziale, corrispondente alla direzione dello sforzo, che porta ad un aumento locale della resistenza del materiale.

In questo punto si sviluppa quindi una maggiore resistenza alla deformazione, la

- La resistenza meccanica può essere aumentata introducendo atomi di ossigeno e azoto nella catena principale di atomi di carbonio
- L'introduzione di anelli fenilici sulla catena principale con altri elementi aumenta la resistenza meccanica
- L'aggiunta di fibre di vetro aumenta la resistenza meccanica
- I polimeri termoindurenti possono essere rinforzati creando un reticolo di legami covalenti durante la sintesi



DEFORMAZIONE VISCOELASTICA

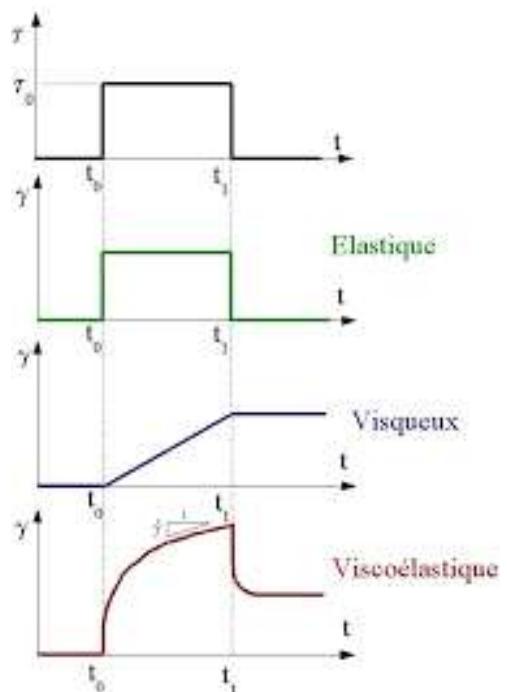
→ **Viscoelasticità**: tipo di deformazione che presenta sia deformazione elastica sia proprietà tipiche di un flusso viscoso

Per deformazioni relativamente piccole a *temperature basse*, il comportamento meccanico di un polimero amorfico è elastico e segue la legge di Hooke.

A *temperature alte* invece prevale un comportamento viscoso tipo quello di un liquido

A *temperature medie* il polimero è un solido gommoso con proprietà intermedie, e si dice che si trova in una **condizione di viscoelasticità**

- **Deformazione elastica**: istantanea e reversibile, appena cessa il carico la deformazione è recuperata
- **Deformazione plastica**: cessata la sollecitazione, la deformazione non è reversibile né recuperabile
- **Deformazione viscoelastica**: l'applicazione di una sollecitazione dà luogo a una deformazione elastica istantanea seguita da una deformazione viscosa dipendente dal tempo



Esempio: “stucco matto” (Silly Putty)

Modulo di rilassamento viscoelastico

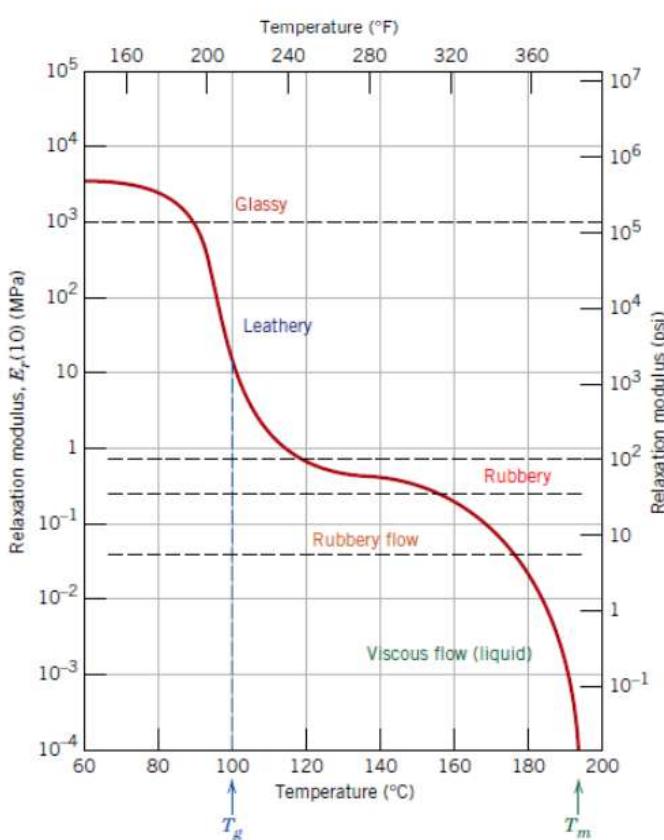
Il comportamento viscoelastico dei materiali polimerici dipende sia dal tempo che dalla temperatura.

Una tecnica per quantificare tale comportamento è la **prova di rilassamento dello sforzo**, in cui un campione viene deformato (poco) rapidamente a trazione. Poi si misura nel tempo la sollecitazione necessaria a mantenere questa deformazione a temperatura costante, e si può osservare che lo sforzo diminuisce col tempo a causa dei processi di rilassamento molecolare.

Si definisce un modulo di rilassamento $E(t)$ che rappresenta il modulo elastico dipendente dal tempo per i polimeri viscoelasticci

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

Il valore del modulo di rilassamento è funzione anche di T , e quindi le misure isotermiche di rilassamento dello sforzo devono essere condotte a diverse temperature per una maggiore completezza: l'influenza di T viene rappresentata dalle curve $\log(E(t))$ -Temperatura, costruite riportando i valori del modulo di rilassamento misurati a un determinato tempo per ogni temperatura



In questo diagramma l'istante t è stato arbitrariamente preso a 10s dopo l'applicazione del carico.

Nella prima regione a basse temperature il materiale è rigido e fragile, e il valore di $E(10)$ all'inizio è quasi costante e indipendente da T .

Al crescere di T ad un certo punto $E(10)$ diminuisce bruscamente; questa zona è l'area della transizione vetrosa. All'interno di questa zona un campione di materiale è tipo cuoio

Nella regione in cui la curva torna piatta, il materiale si deforma in maniera gommosa: il modulo di rilassamento inizia ad essere basso.

Riscaldando ancora, il materiale subisce graduale transizione a uno stato gommoso morbido prima e poi ad uno stato viscoso.

Creep viscoelastico:

Molti materiali polimerici subiscono una deformazione dipendente dal tempo quando vengono sollecitati ad un carico costante; questa deformazione è chiamata **creep viscoelastico**

→ **esempio:** gli pneumatici delle automobili possono formare areole piatte quando la macchina rimane parcheggiata a lungo

La prova di creep sui polimeri è analoga alla prova di creep sui metalli: si applica un carico che viene mantenuto costante per tutta la durata della prova, e si misura la deformazione risultante in funzione del tempo (in condizioni isotermiche)

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

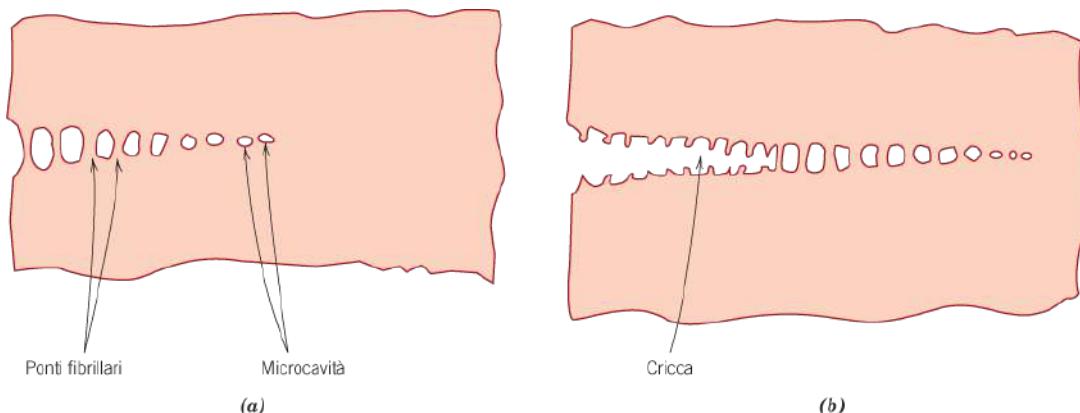
FRATTURA DEI POLIMERI

La resistenza a frattura dei materiali polimerici è bassa a confronto di quella dei metalli e dei ceramici

- **Termoindurenti** → Frattura fragile: durante il processo di frattura si formano cricche in presenza di intensificatori di sforzo, e la sollecitazione ne provoca la propagazione e porta quindi alla frattura.
- **Termoplastici** → Sono possibili fratture duttili e fragili, e molti materiali presentano una transizione duttile-fragile

Frattura fragile:

I termoplastici vetrosi possono essere fragili al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa ma, all'aumentare della temperatura, in vicinanza della loro temperatura di transizione vetrosa, essi diventano duttili e si presentano plastici e flessibili prima della frattura.



Un fenomeno che precede di frequente la frattura in alcuni polimeri termoplastici è il **crazing**, ossia la formazione di zone di materiale altamente deformato in corrispondenza delle quali si ha la formazione di microstrappi e fibrille fortemente ordinate.

- **Microstrappi:** Si manifestano in regioni di deformazione plastica molto localizzata che porta alla formazione di microcavità interconnesse da dei ponti fibrillari. Se il carico di trazione applicato è sufficientemente elevato, questi ponti si allungano fino a rompersi, facendo ingrandire le microcavità: con la coalescenza delle microcavità si iniziano a formare le cricche. Un microstrappo è differente da una cricca, in quanto può sostenere un carico sulla sua sezione.

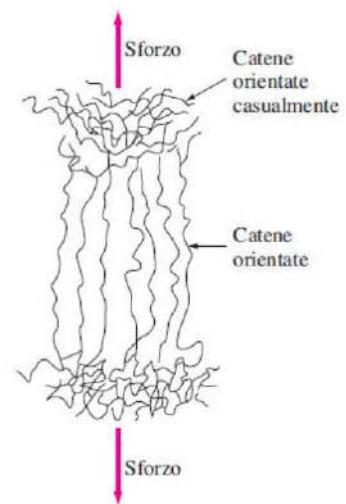
Il processo di crescita dei microstrappi prima della formazione delle cricche è un processo in grado di assorbire energia di frattura e, in effetti, esso incrementa la tenacità alla frattura del polimero. Nei polimeri vetrosi, le cricche si propagano senza una grossa formazione di microstrappi e ciò spiega la loro bassa tenacità alla frattura.

I microstrappi si formano nelle aree fortemente sollecitate nelle quali si presentano graffiature, fessure e disomogeneità molecolari; inoltre, essi si propagano perpendicolarmente alla direzione della sollecitazione di trazione applicata e mostrano, tipicamente, spessori di 5 mm o meno.

Frattura duttile

I materiali termoplastici al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa possono presentare cedimento plastico prima della frattura.

Durante il cedimento plastico le catene molecolari lineari si distendono, scorrono le une sulle altre e si allineano gradualmente in modo più ravvicinato nella direzione dello sforzo applicato. Alla fine, se lo sforzo diventa troppo elevato, i legami covalenti delle catene principali si rompono e si verifica la frattura

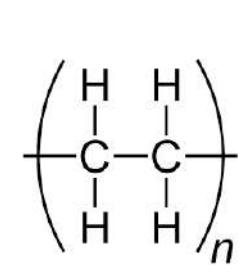


MATERIALI POLIMERICI PER USO COMUNE

Discutiamo alcuni aspetti importanti di struttura, processo chimico, proprietà e applicazioni dei seguenti materiali polimerici termoplastici:

- Polietilene (PE)
- Polivinil cloruro (PVC)
- Polipropilene
- Polistirene
- Poliacrilonitrile
- Stirene-Acrilonitrile (SAN)
- ABS
- Polimetil Metacrilato (PMMA)
- Politetrafluoroetilene(PTFE)
- Policlorotrifluoroetilene (PCTFE)
- Poliammidi (Nylon)
- Policarbonato
- Resine a Base di Fenilenossido
- Acetali
- Poliesteri Termoplastici
- Polisolfone
- Polifenilensolfuro
- Polietereimmide
- Leghe Polimeriche

POLIETILENE (PE)



Il polietilene è un materiale termoplastico trasparente tendente al bianco traslucido.

Tipi di polietilene

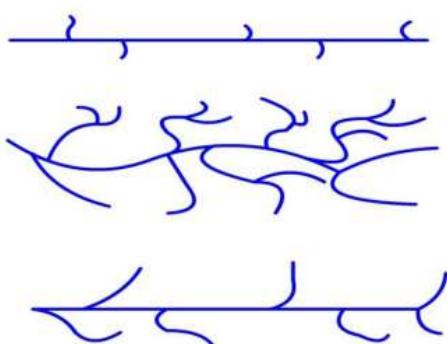
- bassa densità (struttura a catena ramificata)
- alta densità (struttura a catena lineare)

Applicazioni

Containitori, isolamento termico, tubature per impianti chimici, bottiglie, oggetti per uso domestico etc

Metodi di sintesi industriale

- Polimerizzazione radicalica: alte temperature (circa 200°C), alte pressioni (circa 2000 bar) e presenza di iniziatori radicalici
- Polimerizzazione per coordinazione con l'uso di catalizzatori a base di metalli di transizione (ad esempio sistemi catalitici Ziegler-Natta)



Proprietà:

Buona flessibilità, resistenza alla corrosione, proprietà isolanti, assenza di odore e bassa permeabilità al vapore.

Il polietilene a bassa densità ha una struttura a catena ramificata che abbassa il suo grado di cristallinità e le proprietà meccaniche, perché diminuisce le forze di legame. Il polietilene ad alta densità ha poche ramificazioni, e quindi le catene si compattano aumentando la cristallinità e la resistenza meccanica

POLIVINILCLORURO (PVC)

Il PVC è una materia plastica sintetica utilizzata grazie alla sua elevata resistenza chimica e alla sua capacità di essere mescolato con additivi per produrre un ampio numero di preparati.



Struttura e proprietà

Il PVC è amorfico poiché non è in grado di ricristallizzare: gli atomi di cloro, infatti, producono forti momenti di dipolo e causano repulsione elettrostatica, oltre a rappresentare un ingombro sterico che riduce la flessibilità delle catene del polimero.

E' difficile lavorare il PVC senza additivi a causa della sua rigidezza

- Il PVC omopolimero ha alta resistenza meccanica (52-62 MPa) ed è fragile
 - Per renderlo duttile è necessario aggiungere dei plastificanti in quantità non trascurabili (anche fino al 30% in peso)

Composti in miscela col PVC

I composti modificano ed aumentano le proprietà

- **Plasticizzanti:** forniscono flessibilità (esempio: esteri dell'acido ftalico)

- **Stabilizzanti termici:** prevengono la degradazione termica e allungano la vita del prodotto finito (esempio: composti di piombo e di stagno)
- **Lubrificanti:** aiutano lo scorrimento del fuso del PVC durante la lavorazione e prevengono l'adesione alle superfici metalliche (esempio: esteri grassi e saponi metallici)
- **Riempitivi:** abbassano i costi dei composti di PVC (esempio: carbonato di calcio)
- **Pigmenti:** danno il colore, opacità, resistenza agli agenti atmosferici

POLIPROPILENE (PP)



Il polipropilene è la terza materia plastica dal punto di vista dei volumi di vendita ed è uno dei materiali meno costosi

Struttura e proprietà

L'aggiunta del gruppo metile limita la rotazione delle catene, dando origine ad un materiale più resistente ma meno flessibile, e innalza la temperatura di transizione vetrosa.

Il polipropilene rispetto al polietilene ha una temperatura di distorsione al calore più elevata (può essere sottoposto a 120°C senza deformarsi)

- buona resistenza chimica e all'umidità
- bassa densità
- buona durezza superficiale
- stabilità dimensionale

Applicazioni

Oggetti per la casa, parti di apparecchiature, imballaggi, oggetti da laboratorio, bottiglie ...

POLISTIRENE (POLISTIROLO)



L'omopolimero del polistirene è un materiale trasparente, senza odore e relativamente fragile. Oltre al polistirene cristallo esistono anche il polistirene resistente all'urto e polistirene espanso.

Struttura e proprietà

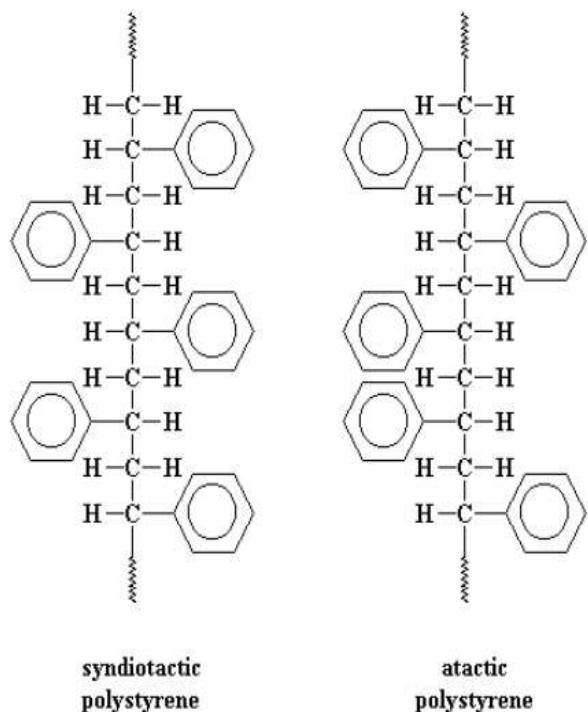
La presenza dell'**anello benzenico** determina una configurazione rigida e rende il polimero decisamente non flessibile a temperatura ambiente (a causa dell'ingombro sterico). Ha un basso costo di lavorazione e una buona stabilità dimensionale (derivante dalla sua configurazione rigida)

- Bassa resistenza agli agenti atmosferici
- facilmente attaccabile da solventi organici

Polimerizzazione

Lo stirene subisce una polimerizzazione radicalica vinilica per diventare polistirene

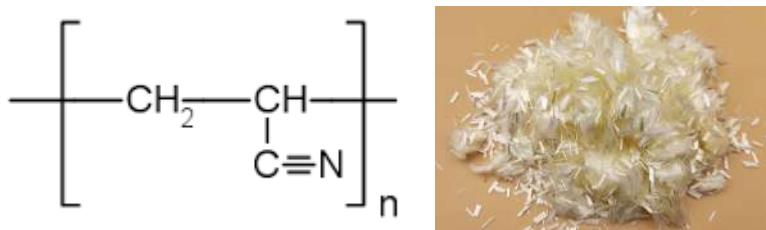
- **Polimerizzazione a catena:** Polistirene atattico
- **Polimerizzazione con catalizzatore Ziegler-Natta:** Polistirene sindiotattico



Applicazioni

Parti interne di autoveicoli, quadranti e manopole, oggetti di uso domestico, alloggiamenti per apparecchiature

POLIACRILONITRILE



Questo materiale polimerico di tipo acrilico è spesso usato sotto forma di fibre, e spesso viene usato come comonomero di alcuni materiali termoplastici

Struttura e proprietà

L'elevata elettronegatività del gruppo nitrile crea repulsione elettrica e forza le catene molecolari in struttura distesa e rigide

- Alta resistenza meccanica
- Buona resistenza all'umidità e ai solventi

Applicazioni

Maglioni e coperte. Viene usato come comonomero per la produzione di SAN e ABS

STIRENE-ACRILONITRILE (SAN)

Le resine SAN sono copolimeri casuali e amorfi dello stirene e dell'acrilonitrile: questa copolimerizzazione genera polarità e forze attrattive di legame tra le catene polimeriche. Ciò comporta che le resine SAN abbiano migliore resistenza chimica, più elevata temperatura di deflessione al calore, tenacità e capacità di sostenere carichi del solo polistirene

Applicazioni

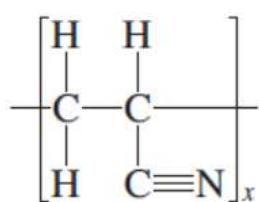
Lenti per fari di autoveicoli, componenti del cruscotto, maniglie, bacinelle per mescolare

ABS

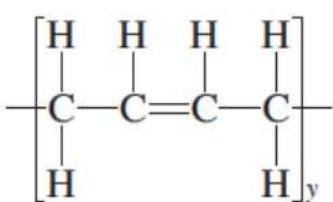
L'acronimo ABS deriva dai 3 monomeri utilizzati per produrlo: acrilonitrile, butadiene e stirene.

I materiali ABS sono famosi per le loro proprietà costruttive.

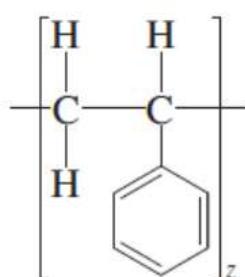
L'ABS contiene le tre seguenti unità strutturali:



A: Poliacrilonitrile



B: Polibutadiene



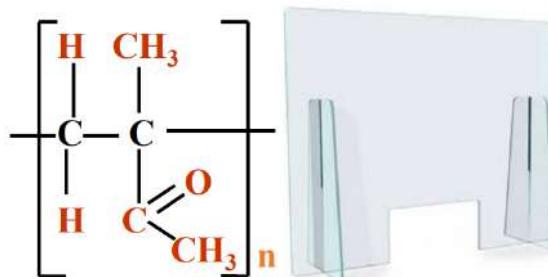
S: Polistirene

Il vasto intervallo di proprietà dell'ABS è dovuto al contributo di ogni suo singolo componente:

- **Acrilonitrile:** resistenza termica e chimica, tenacità
- **Butadiene:** resistenza all'urto
- **Stirene:** lucentezza superficiale, rigidezza e facilità di lavorazione

La struttura dell'ABS non è quella di un terpolimero casuale: è una miscela di un copolimero vetroso (stirene-acrilonitrile) e di domini gommosi (butadiene)

POLIMETIL METACRILATO (PMMA)



Questo materiale è meglio conosciuto con i nomi commerciali Plexiglass o Lucite, ed è un materiale termoplastico duro, rigido e trasparente con buona resistenza all'urto.

Struttura e proprietà

La sostituzione dei gruppi metilici e metacrilati provoca impedimento sterico e quindi conferisce rigidezza e resistenza meccanica.

La struttura è amorfa grazie alla configurazione casuale degli atomi di carbonio.

Applicazioni

Vetrature di aerei, navi, lucernari, insegne pubblicitarie

POLITETRAFLUOROETILENE (PTFE)



Il PTFE (meglio conosciuto come "teflon") fa parte della famiglia delle plastiche fluorate, ossia materie plastiche ottenute da monomeri contenenti uno o più atomi di fluoro.

Queste materie sono:

- resistenti agli ambienti chimici
- isolanti elettrici
- a basso coefficiente di attrito
- autolubrificanti e antiaderenti

Struttura e proprietà

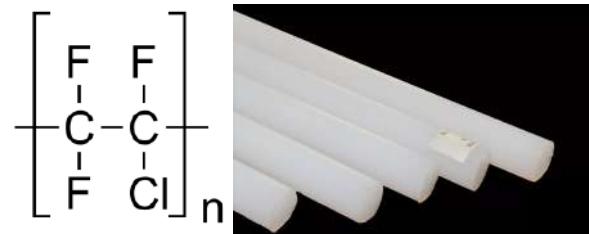
Il PTFE in particolare è eccezionalmente resistente agli agenti chimici ed è insolubile nei solventi organici

- Alta resistenza all'impatto
- Bassa resistenza meccanica a trazione
- Buona resistenza all'usura e al creep
- Scivoloso e ceroso al tatto

Applicazioni

tubature, componenti di pompe chimicamente resistenti, isolamento di cavi, componenti elettrici, nastri, rivestimenti antiaderenti

POLICLOROTRIFLUOROETILENE (PCTFE)



La sostituzione di un atomo di cloro ogni quattro atomi di fluoro origina una certa irregolarità, dando luogo ad un materiale meno cristallino ma più facilmente stampabile.

Ha un punto di fusione più basso del PTFE

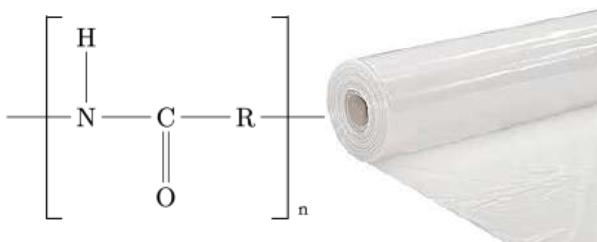
Applicazioni

Attrezzature per lavorazioni chimiche ed elettriche, guarnizioni, sigillanti e componenti elettriche

TECNOPOLIMERI

- Un termoplastico viene considerato un tecnopoliomerio se possiede il giusto equilibrio di proprietà che lo rendono particolarmente adatto per applicazioni ingegneristiche.
 - ◆ Bassa densità
 - ◆ Bassa resistenza meccanica a trazione
 - ◆ Alto isolamento elettrico
 - ◆ Buona resistenza alla corrosione

POLIAMMIDI (NYLON)

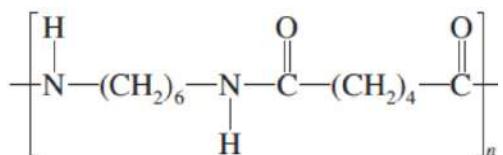


Le poliammidi (o nylon) sono termoplastici lavorabili allo stato fuso in cui la struttura della catena principale contiene un gruppo ammidico ripetitivo.

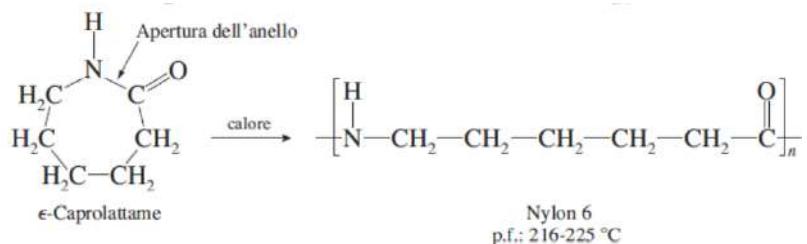
Fanno parte dei tecnopolimeri e sopportano carichi a elevate temperature, hanno buona tenacità, proprietà antifrizione e buona resistenza chimica

Lavorazione e polimerizzazione

Il nylon 6.6 è prodotto tramite reazione di polimerizzazione tra esametilendiammina e acido adipico per produrre poliesametilenediammide. La sua unità strutturale è:



Il nylon 6 può essere polimerizzato dal ε-caprolattame



Struttura e

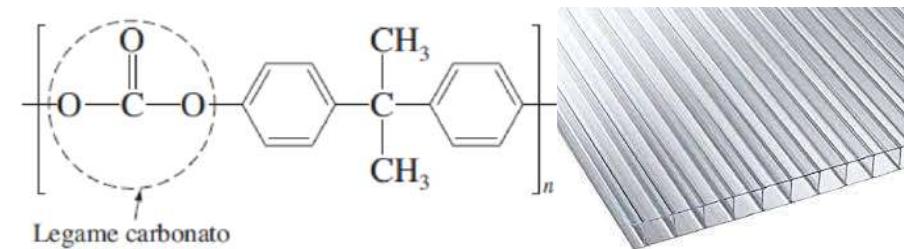
Sono materiali altamente cristallini grazie alla struttura simmetrica regolare della catena principale.

- Alta resistenza meccanica dovuta al legame idrogeno tra le catene macromolecolari (-NHO-)
- Alta resistenza alla distorsione termica e buona resistenza chimica
- La flessibilità delle catene principali di carbonio contribuiscono alla flessibilità molecolare, alla bassa viscosità del fuso e alle elevate proprietà lubrificanti.

Applicazioni

Componenti elettriche, parti per automobili, imballaggi, ingranaggi...

POLICARBONATO



I policarbonati fanno parte dei tecnopolimeri e sono caratterizzati da elevata resistenza meccanica, duttilità e stabilità dimensionale

Struttura e proprietà

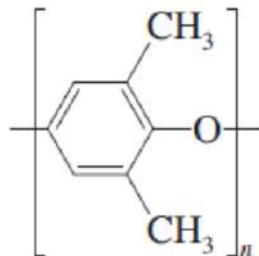
I gruppi fenilici e i gruppi metilici attaccati allo stesso carbonio creano impedimento sterico e rendono la struttura molto rigida

- Alta resistenza meccanica, tenacità e stabilità dimensionale
- Resistenza all'impatto molto alta
- Alta temperatura di distorsione al calore
- Resistenza alla corrosione

Applicazioni

Componenti di precisione, camme, ingranaggi, elmetti, alloggiamenti per apparecchi elettrici portatili e terminali di computer

RESINE A BASE DI FENILENOSSIDO



Struttura e proprietà

La sequenza di anelli fenilici crea impedimento sterico che si oppone alla rotazione della molecola e alle attrazioni elettroniche

- Materiale rigido
- Alta resistenza meccanica e chimica
- Stabilità dimensionale
- Resistenza alla distorsione termica
- Basso creep
- Modulo elastico elevato
- Basso assorbimento d'acqua (resistenza in ambienti acquosi)

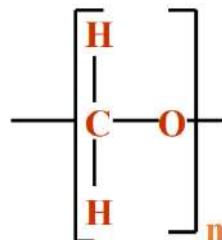
Produzione

Prodotto per accoppiamento ossidativo di monomeri fenolici

Applicazioni

Connettori elettrici, sintonizzatori TV, alloggiamenti di piccoli strumenti, griglie e cruscotti di autoveicoli

ACETALI



Gli acetali sono la classe con migliore resistenza meccanica (70MPa modulo di trazione) e rigidezza (3GPa modulo in flessione) tra i termoplastici; hanno inoltre ottima resistenza a fatica e stabilità dimensionale.

Tipi di acetali

Copolimero: più stabile per applicazioni ad alte temperature, ha maggiori capacità di allungamento

Omopolimero: più duro, più rigido e ha resistenza a trazione e flessione più elevate del copolimero

Struttura e proprietà

Gli acetali sono materiali polimerici on elevata regolarità, elevata resistenza meccanica e a

distorsione termica

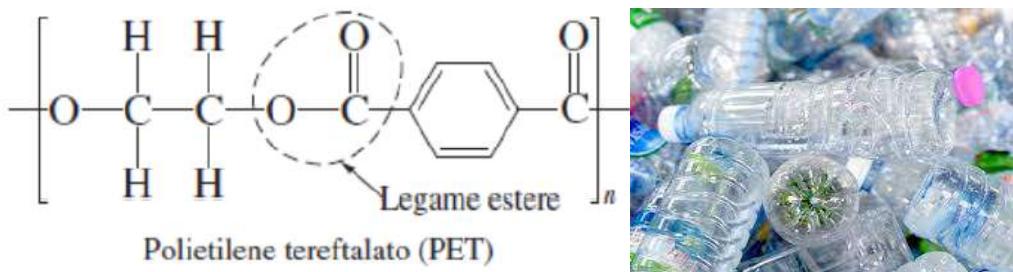
La caratteristica principale è la loro eccellente capacità di sopportare carichi a lungo termine.

- Bassa usura e basso attrito, ma infiammabile

Applicazioni

Sistema di alimentazione del combustibile, cinture di sicurezza, maniglie per finestrini di automobili, accoppiamenti, giranti per pompe, ingranaggi e alloggiamenti

POLIETILENE TEREFATALATO (PET)



Struttura e proprietà

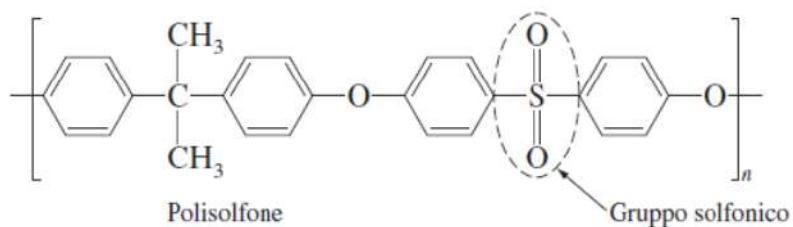
Gli anelli fenilici conferiscono elevata rigidezza, mentre le unità etileniche e butileniche permettono in qualche misura la mobilità molecolare utile per lavorare il polimero fuso

- Elevata durezza superficiale
- Buona resistenza chimica e stabilità dimensionale
- Eccellente trasparenza
- Resistenza all'usura
- Proprietà antifrizione
- Isolamento elettrico indipendente dalla temperatura e umidità

Applicazioni

Materiali per pellicole, bottiglie in plastica, abbigliamento, industria automobilistica

POLISOLFONI



I polysolfoni sono tecnopolimeri dotati di alte prestazioni, hanno buona trasparenza e tenacità, alta resistenza meccanica e alla temperatura

Struttura e proprietà

Gli anelli fenilici limitano la rotazione e originano forti attrazioni intermolecolari che forniscono resistenza meccanica e rigidezza.

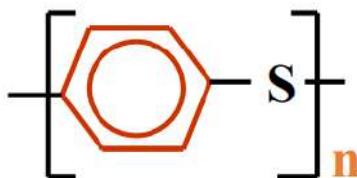
Gli atomi di ossigeno in posizione "para" rispetto al gruppo solfonico forniscono l'elevata stabilità all'ossidazione dei polimeri solfonici

- Bassa predisposizione al creep
- Resistenti a idrolisi
- Alta temperatura di distorsione al calore

Applicazioni

Connettori elettrici, anime per bobine, supporti per circuiti, sistemi per il controllo dell'inquinamento

POLIFENILENSOLFURO (PPS)



Tecnopolimero caratterizzato da un'eccezionale resistenza chimica unita a buone proprietà meccaniche e rigidezza

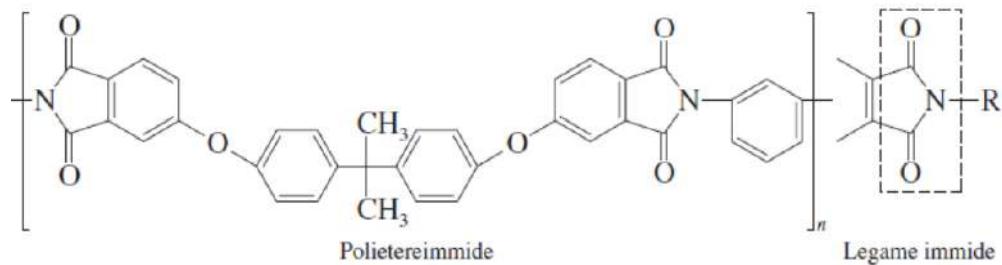
Struttura e proprietà

- Struttura rigida e resistente grazie agli anelli fenilici
- Alto grado di cristallinità
- Resistente agli attacchi chimici grazie allo zolfo
- Nessuna sostanza chimica può dissolverlo al di sotto di 200°C

Applicazioni

Componenti per processi chimici, apparecchiature per il controllo di emissioni, connettori elettrici

POLIETEREIMMIDE



- Elevata resistenza al calore e al creep, alta rigidezza
- Il legame etere tra gli anelli fenilici fornisce il necessario grado di flessibilità di catena
- Buon isolante elettrico

Applicazioni

Alloggiamenti per interruttori di circuiti ad alto voltaggio, bobine e rocchetti per alte temperature, connettori di spine, scatole porta fusibili

LEGHE POLIMERICHE

Le leghe polimeriche sono miscele di diversi copolimeri o omopolimeri strutturalmente differenti. I componenti di una lega polimerica devono possedere un qualche grado di compatibilità o adesione per prevenire separazioni di fase durante la lavorazione

Si ottimizzano le proprietà: alcune delle prime leghe polimeriche venivano preparate aggiungendo polimeri gommosi come ABS a polimeri rigidi come il PVC, perché il materiale gommoso aumenta la tenacità del materiale rigido.

POLIMERI TERMOINDURENTI

I materiali polimerici termoindurenti o resine termoindurenti hanno una struttura molecolare reticolata formata da **legami covalenti** primari. Le resine termoindurenti sono reticolate per mezzo del solo calore, attraverso combinazioni di calore e pressione oppure attraverso una reazione chimica che avviene a temperatura ambiente.

Benché i manufatti in resina termoindurente possano ammorbardirsi per effetto del calore, i legami covalenti del reticolo impediscono loro di tornare allo stato fluido che esisteva prima della reticolazione: i materiali termoindurenti, perciò, **non possono venir nuovamente riscaldati e quindi fusi** come succede con i termoplastici.

→ Gli scarti di lavorazione non possono essere riutilizzati

I termoindurenti vantano le seguenti proprietà:

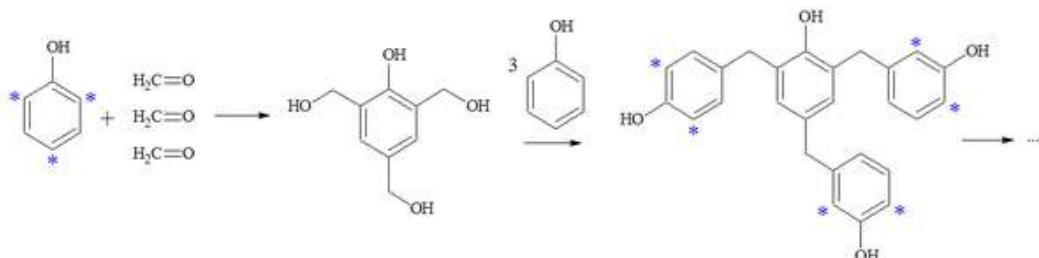
- Elevata stabilità termica e dimensionale
- Rigidezza
- Resistenza a creep
- Bassa densità

Tabella 10.7 Alcune proprietà di resine termoindurenti selezionate

Materiale	Densità g/cm ³	Resistenza a trazione, MPa	Resistenza all'impatto, Izod, J/m	Rigidità dielettrica V/mm	Massima temperatura d'uso (senza carico), °C
Fenoliche:					
caricata con farina di legno	1.34-1.45	34-62	11-32	10 250-15 750	150-177
caricata con mica	1.65-1.92	38-48	16-21	13 800-15 750	120-150
caricata con vetro	1.69-1.95	34-124	16-960	5500-15 750	177-288
Poliestere:					
SMC caricato con vetro	1.7-2.1	55-138	427-1175	12 600-15 750	150-177
BMC caricato con vetro	1.7-2.3	28-69	800-855	11 800-16 550	150-177
Melamminica:					
caricata con cellulosa	1.45-1.52	34-62	11-21	13 800-15750	120
caricata con fiocco	1.50-1.55	48-62	21-27	11800-13 000	120
caricata con vetro	1.8-2.0	34-69	32-960	6700-11 800	150-200
Ureica, caricata con cellulosa	1.47-1.52	38-90	11-21	11 800-15 750	77
Alchidica:					
caricata con vetro	2.12-2.15	28-66	32-534	13 800-17 750	230
caricata con cariche minerali	1.60-2.30	21-62	16-27	13 800-17 750	150-230
Epossidica					
non caricata	1.06-1.40	28-90	11-534	15 750-25 600	120-260
caricata con cariche minerali	1.6-2.0	34-103	16-21	11 800-15 750	150-260
caricata con vetro	1.7-2.0	69-207	...	11 800-15 750	150-260

Fonte: Materials Engineering, May 1972.

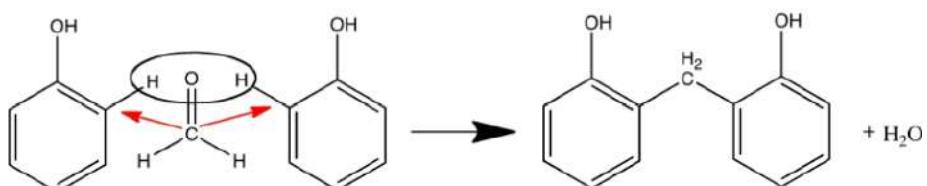
RESINE FENOLICHE



Le resine termoindurenti fenoliche sono state la prima materia plastica utilizzata industrialmente. Il brevetto originale prevedeva l'uso della reazione tra fenolo e formaldeide per realizzare la resina fenolica bachelite. Sono ancora oggi utilizzate per il loro basso costo e per le buone proprietà di isolamento elettrico e termico. Vengono facilmente stampate ma hanno colori limitati (nero o marrone)

Polimerizzazione

Le resine fenoliche si ottengono tramite reazione di polimerizzazione per policondensazione tra il fenolo e la formaldeide, in cui il sottoprodotto è l'acqua.



Struttura e proprietà

L'elevata reticolazione della struttura aromatica impedisce:

- Elevata durezza e rigidità
- Resistenza meccanica
- Buone proprietà di isolamento termico/elettrico
- Resistenza chimica



Tipi di resine fenoliche

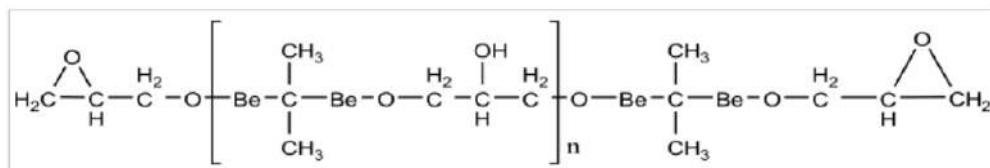
- *Composti per impieghi generali:* di solito caricati con farina di legno per aumentare la resistenza all'impatto e diminuire i costi
- *Composti ad elevata resistenza agli urti:* caricati con cellulosa e fibre di vetro.
- *Composti ad elevato potere di isolamento elettrico:* caricati con minerali (es. mica)
- *Composti resistenti al calore:* caricati con minerali



Applicazioni

Impianti elettrici, componenti della trasmissione in automobili, laminazione del legno compensato, adesivi, materiale legante per sabbia da fonderia, maniglie, pomelli, pannelli esterni di piccoli strumenti.

RESINE EPOSSIDICHE

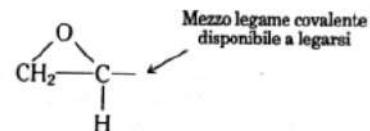


in cui Be è un anello benzenico

Le resine epossidiche rappresentano una famiglia di materiali polimerici termoindurenti che non formano di prodotti di reazione quando induriscono (reticolano).

Polimerizzazione

Le resine epossidiche sono caratterizzate da una molecola contenente due o più **gruppi epossidici**, la cui formula chimica è:

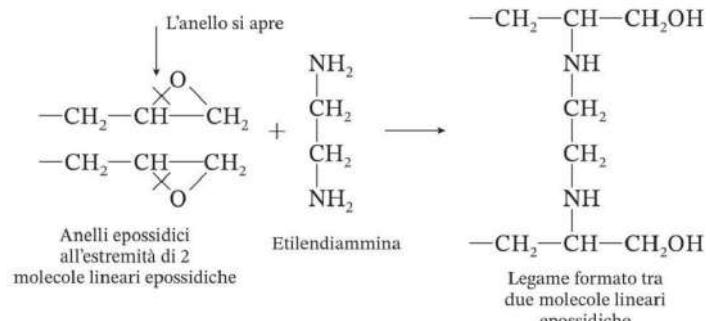


Per dare materiali solidi termoindurenti, queste resine devono indurre con l'aiuto di **agenti di reticolazione** in modo da raggiungere le desiderate proprietà. Gli agenti includono **ammime**, **anidridi** e prodotti di condensazione delle aldeidi.

La resina epossidica bicomponente ha due componenti che vanno mescolati assieme prima di utilizzarla: la prima parte è un **polimero a basso peso molecolare** con due gruppi epossidici ad ogni estremità, mentre la seconda parte è una **diammina**.

Nella reazione gli anelli epossidici si aprono e gli atomi di idrogeno provenienti dalla diammina formano gruppi -OH che sono siti di reazione per ulteriori reticolazioni.

Una caratteristica importante di questa reazione che **non si forma sottoprodotto**, ma solo un **polimero lineare e reticolato**



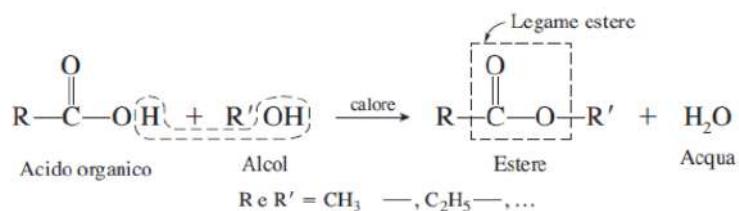
Struttura e proprietà

Il basso peso molecolare delle resine epossidiche non indurite dà loro una mobilità reticolare eccezionalmente elevata durante la trasformazione, che permette alla resina epossidica liquida di bagnare le superfici velocemente e completamente. Le proprietà di bagnabilità sono importanti quando le resine epossidiche vengono utilizzate in materiali rinforzati e come adesivi. L'elevata reattività del gruppo epossidico con agenti di reticolazione come le ammine fornisce un alto grado di reticolazione e quindi elevata durezza, resistenza meccanica e chimica.

Applicazioni

Rivestimenti protettivi e decorativi, fusti, verniciature di fondo per automobili, rivestimenti di conduttori, industria elettrica (isolatori ad alto voltaggio, interruttori e incapsulazione di transistor).

POLIESTERI INSATURE



Le poliesteri insature hanno doppi legami covalenti carbonio-carbonio reattivi che possono essere reticolati per fare materiali termoindurenti. Combinate con fibre di vetro, le poliesteri insature possono essere reticolate per dare materiali compositi rinforzati, ad alta resistenza meccanica.

Possono essere lavorate in molti modi, ma solitamente vengono stampate

- *Piccoli pezzi:* laminazione o lavorazioni a spruzzo a stampo aperto
- *Grossi pezzi:* stampaggio per compressione

Polimerizzazione:

Il legame estere di forma per reazione di un alcol con un acido organico (figura sopra)

Struttura e proprietà:

- Bassa viscosità e possono essere rinforzate con materiali a bassa viscosità
- Possono essere miscelati con agenti di rinforzo
- Alta resistenza meccanica
- Alta resistenza all'urto e chimica

Applicazioni

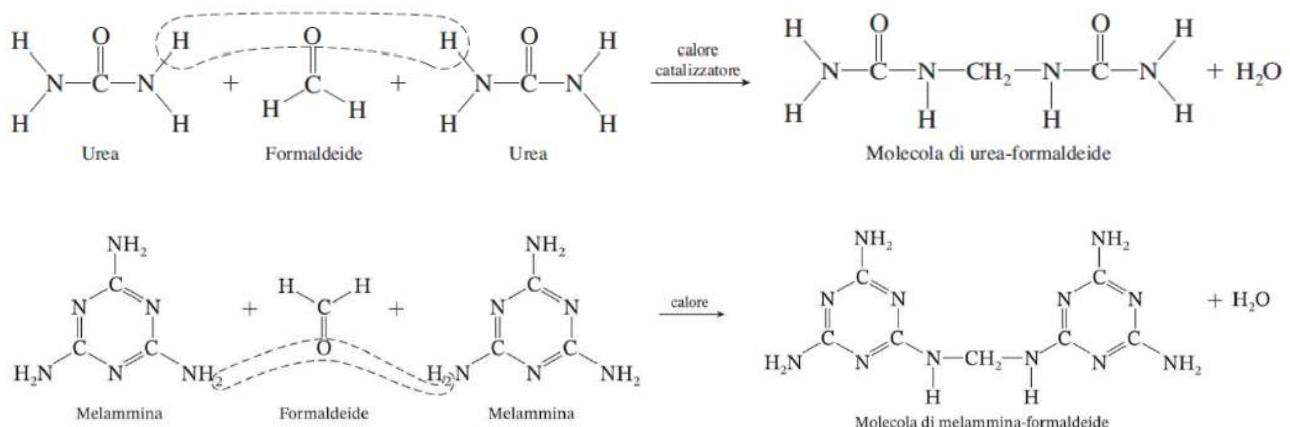
Pannelli e parti di carrozzeria di automobili, scafi di barche, tubature, recipienti etc

RESINE AMMINICHE (UREICHE E MELAMMINICHE)

Le resine amminiche sono materiali polimerici termoindurenti ottenuti dalla reazione della formaldeide con composti contenenti il gruppo amminico NH₂: i due tipi più importanti sono l'urea-formaldeide e la melammina-formaldeide

Polimerizzazione:

Sia l'urea sia la melammina reagiscono con la formaldeide per polimerizzazione per condensazione, producendo acqua come sottoprodotto



Struttura e proprietà

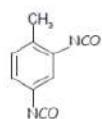
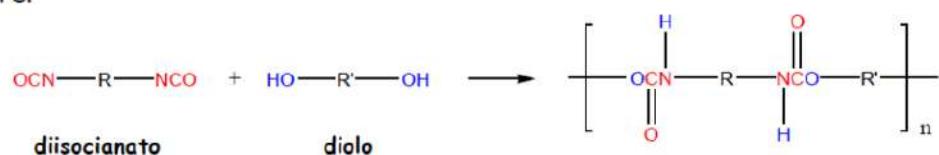
Quando le molecole di urea-formaldeide e melammina-formaldeide vengono combinate con cellulosa (farina di legno) come riempitivo, si ottengono prodotti a basso costo con buona rigidezza, resistenza meccanica e resistenza all'urto

Applicazioni

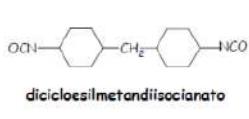
Piastre a muro per impianti elettrici, suppellettili da tavola stampati, pomelli, pulsanti di controllo, maniglie etc.

POLIURETANI

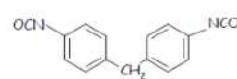
Con il termine **poliuretano** si indica una vasta famiglia di polimeri termoindurenti in cui la catena polimerica è costituita di legami uretanici $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}-$. I poliuretani sono fondamentalmente ottenuti per reazione di un diisocianato (aromatico o alifatico) e di un diolo, spesso in presenza di un catalizzatore.



2,4-TDI

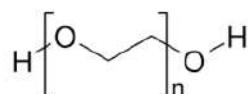


dicloesilmetandiisocianato

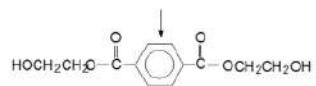


4,4'-MDI

Polieteri



poliesteri



ELASTOMERI

- **Elastomeri:** sostanze naturali o sintetiche che hanno le proprietà tipiche del caucciù (o gomma naturale, natural rubber NR), la più evidente delle quali è la capacità di subire **grosse deformazioni elastiche**, per poi ritornare allo stato iniziale (o quasi) quando lo sforzo che ha provocato la deformazione viene rimosso.



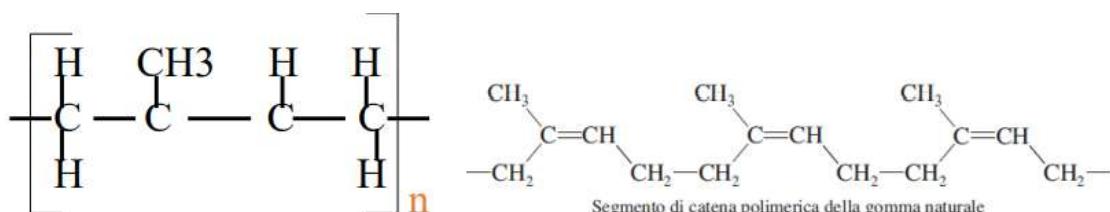
A parte poche eccezioni gli elastomeri sono **polimeri amorfi** e la loro temperatura di impiego è sempre al di sopra della temperatura di transizione vetrosa. Le catene macromolecolari sono così **libere di muoversi** garantendo al materiale un modulo elastico modesto (2-3 MPa).

La grande elasticità di questi polimeri è dovuta ai **punti di reticolazione** tra le catene polimeriche, che forniscono la forza necessaria per riportare le catene nelle conformazioni precedenti alla deformazione.

Gomma naturale:

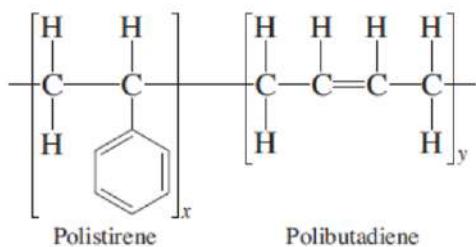
La gomma naturale viene prodotta commercialmente dal lattice dell'albero *Hevea brasiliensis*. La fonte della gomma naturale è un liquido lattiginoso noto come lattice (*latex*), che viene poi diluito fino a un contenuto pari al 15% di gomma in centri di lavorazione. Il materiale viene compresso in fogli e fatto essiccare

La gomma naturale è principalmente **cis-1,4 poliisoprene**



Gomme sintetiche: Stirene-butadiene

La gomma sintetica più importante e più largamente utilizzata è la gomma stirene-butadiene, ossia un copolimero stirene-butadiene



La presenza dello stirene dà luogo ad una gomma più tenace e resistente, mentre i gruppi fenilici laterali dello stirene, distribuiti lungo la catena principale del copolimero, riducono la sua tendenza a cristallizzare sotto alto sforzo.

La gomma sintetica **SBR** ha costi inferiori rispetto alla gomma naturale e per questo viene utilizzata in moltissime applicazioni:

- Elasticità maggiore delle gomme naturali
- Più tenace e resistente all'usura
- Assorbe solventi organici e rigonfia

Gomme sintetiche: Gomme nitrile

Le gomme nitrile sono copolimeri del butadiene e dell'acrilonitrile:

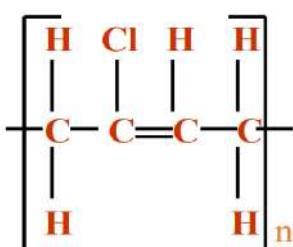
→ 55-82% butadiene e 45-18% acrilonitrile

La presenza del gruppo nitrile aumenta il grado di polarizzazione della catena principale e la quantità di legami dipolo-dipolo tra catene (viene ridotta la flessibilità molecolare).

Sono resistenti a solventi e all'usura

Gomme sintetiche: Gomme policloroprene

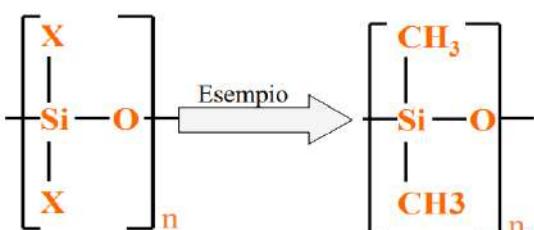
Le gomme policloroprene hanno un atomo di cloro attaccato al doppio legame del carbonio



La presenza dell'atomo di cloro aumenta la resistenza dei doppi legami insaturi all'attacco di ossigeno, ozono, calore, luce e condizioni climatiche. I policloroprenici hanno anche buona resistenza agli oli e carburanti e resistenza meccanica superiore a quella delle gomme comuni. Tuttavia hanno ridotta flessibilità a basse temperature e costi più elevati.

Gomme sintetiche: Gomme siliconiche

I polimeri siliconici hanno unità ripetitive formate da silicio e ossigeno



All'atomo di silicio possono essere legati atomi di idrogeno o gruppi come il metilico (il più comune) o il fenilico.

Le gomme siliconiche (più semplicemente siliconi) presentano il vantaggio di poter essere usate in un ampio intervallo di temperature.

Vengono usate per guarnizioni, isolamento elettrico, cavi per auto-ignizione ecc...

Pneumatici

Gli pneumatici sono essenzialmente costituiti da gomma reticolata (vulcanizzata) che, unitamente a materiali di rinforzo, quali fibre tessili, cariche e metalli intimamente legati alla gomma, conferisce agli stessi le proprietà meccaniche richieste, sebbene tale struttura renda questi manufatti incapaci di fondere o di dissolversi limitando significativamente le



forme di recupero. Lo pneumatico nuovo è costituito per circa il 72% del suo peso da gomma naturale e sintetica, carbon-black e silice, mentre per il restante 28% da maglia di acciaio, fibra sintetica ed altre componenti. Queste proporzioni cambiano a seguito dell'uso poiché il 30-50% in peso della gomma viene perso

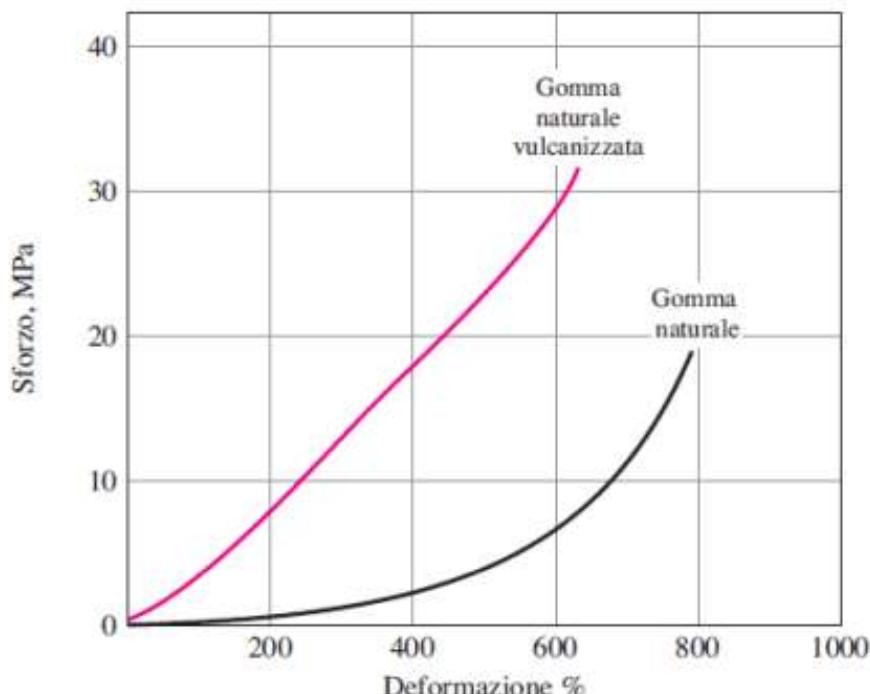
VULCANIZZAZIONE

Il ritorno elastico degli elastomeri è dovuto ad un processo lavorativo postsintetico detto “**vulcanizzazione**”: tale processo provvede a vincolare le macromolecole le une alle altre, conferendo all'elastomero caratteristiche di stabilità dimensionale, insolubilità, infusibilità e possibilità di manifestare in modo praticamente irreversibile le proprietà di elasticità nel tempo.

In assenza di un simile processo le catene macromolecolari elastomeriche tendono a scorrere fra loro nel momento in cui il materiale viene sottoposto ad uno sforzo a causa della bassa energia di interazione intermolecolare

- **Aumento della resistenza a trazione:** gli oggetti costituiti da elastomeri vulcanizzati possono essere reversibilmente deformati oltre al 700% della loro lunghezza originaria
- Modera alcune proprietà negative come **l'abrasività**
- Permette una maggiore resistenza agli effetti invecchiamenti dell'**ossigeno** atmosferico e all'aggressione di molte sostanze chimiche
- Aumenta il valore del **modulo elastico**
 - Il modulo elastico è direttamente proporzionale alla densità di reticolazione

Il processo di vulcanizzazione viene condotto utilizzando una miscela di gomma naturale, zolfo e carbonato di piombo: il risultato finale consiste nell'apertura di alcuni legami poliisoprenici con la formazione di ponti di reticolazione formati da atomi di zolfo.



PREDEFORMAZIONE PER STIRAMENTO (DRAWING)

Una delle più importanti tecniche impiegate per migliorare la resistenza meccanica e il modulo di trazione consiste nel deformare permanentemente il polimero mediante *trazione*. Questa tecnica è chiamata stiramento

- **Stiramento:** trattamento di modifica delle proprietà meccaniche dei materiali polimerici analogo all'incrudimento dei materiali metallici, che costituisce un'importante tecnica di rafforzamento e di irrigidimento dei polimeri.

Durante lo stiramento, le catene molecolari scorrono una sull'altra e migliorano il loro orientamento nella direzione del carico, tanto che le proprietà dei polimeri stirati sono fortemente **anisotrope**: per i materiali stirati in direzione uniassiale, il modulo di trazione e la resistenza a rottura sono molto più grandi della direzione della deformazione che non nelle altre.

Un polimero amorfico stirato ad elevata temperatura mantiene l'orientamento della struttura molecolare solo se viene raffreddato velocemente fino a temperatura ambiente, e in questo modo, si può dare origine gli effetti di rafforzamento e di irrigidimento.

Se invece, dopo lo stiramento, il polimero è mantenuto alla temperatura di stiramento, le catene molecolari si rilassano e assumono le caratteristiche configurazioni casuali dello stato antecedente la deformazione; di conseguenza, lo stiramento non potrà non porterà ad alcun effetto sulle proprietà meccaniche del materiale.

MATERIALI COMPOSITI

→ I **compositi** sono materiali multifasici che presentano un conveniente equilibrio delle fasi costituenti, in modo da realizzare, con questa combinazione, proprietà migliori.

- ◆ Nell'ambito di questa trattazione, si intende per composito un **materiale multifasico creato artificialmente**, diverso da quelli che si trovano in natura.
 - Le fasi costituenti devono essere chimicamente diverse e separate da un'interfaccia ben distinta.

In base a questo principio delle azioni combinate, l'ottimizzazione di una proprietà viene ottenuta mediante l'attenta e progettata combinazione di due o più materiali differenti, talvolta controbilanciando determinati effetti.

Materiali che presentano queste caratteristiche, e che si possono quindi considerare compositi, sono stati già illustrati in precedenti capitoli, quando sono stati trattati i materiali multifasici metallici, ceramici e polimerici:

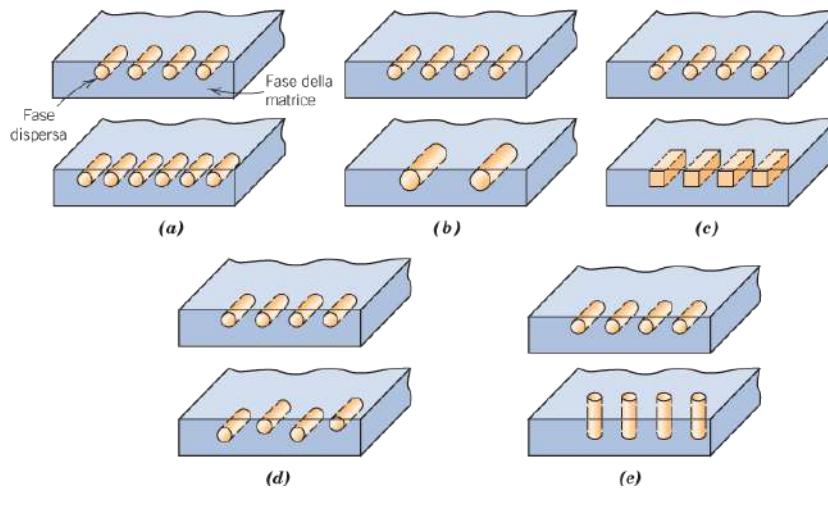
Esempio: Acciai perlitici → hanno una microstruttura formata da lamelle alternate di ferrite (tendera e duttile) e di cementite (dura e fragile). Le proprietà meccaniche della perlite che risultano da questa combinazione sono superiori a quelle mostrate singolarmente dai due componenti.

Esempi di compositi naturali: Legno, ossa

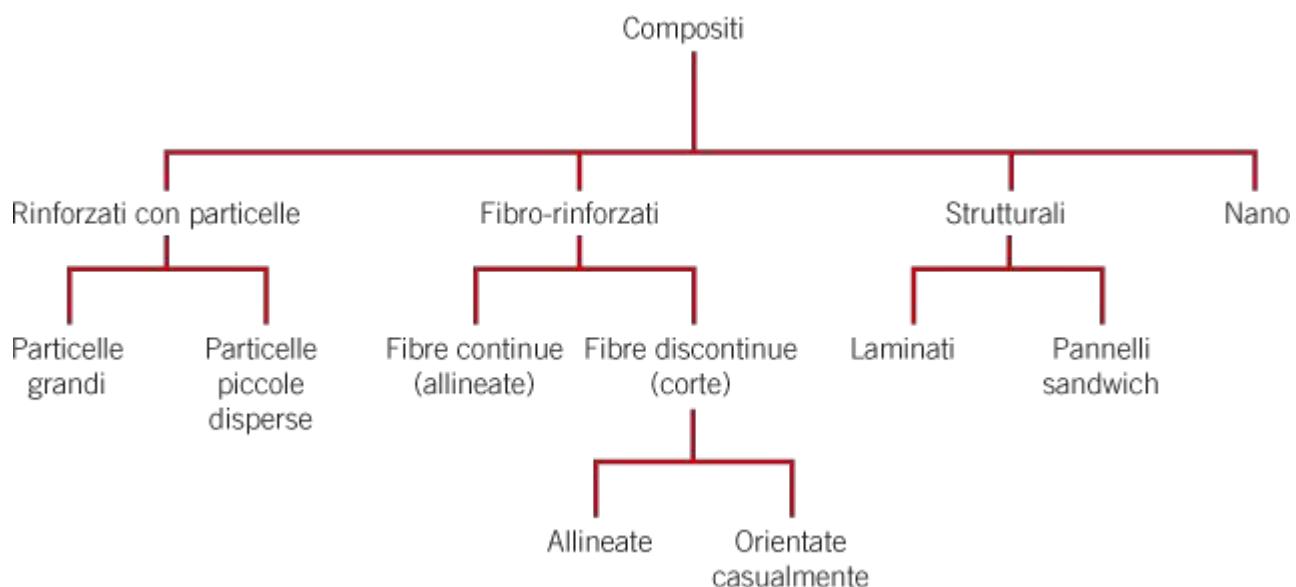
Nella progettazione dei materiali compositi, gli scienziati e gli ingegneri hanno ingegnosamente combinato insieme metalli, ceramici e polimeri diversi, al fine di ottenere e produrre una nuova generazione di materiali straordinari.

Molti materiali compositi sono formati da due fasi:

- **Matrice:** fase continua che avvolge l'altra fase
- **Fase dispersa**



Le proprietà finali dei materiali compositi dipendono strettamente dalle proprietà delle fasi costituenti, dalle loro quantità relative e dalla geometria delle fasi disperse. La geometria delle fasi disperse indica, in questo contesto, la forma e la dimensione delle particelle, la loro distribuzione ed orientazione.



MATERIALI COMPOSITI RINFORZATI CON PARTICELLE

Si possono suddividere ulteriormente in:

- Compositi rinforzati con **particelle di grandi dimensioni** (le interazioni matrice-rinforzo non possono essere trattate su scala atomica o molecolare, ma piuttosto si deve ricorrere alla meccanica del continuo)
- Compositi rinforzati con **particelle piccole disperse** (diametri da 0.01 a 0.1 µm)

PARTICELLE DI GRANDI DIMENSIONI

Il particolato è formato da una fase più dura e più rigida della matrice e ha lo scopo di limitare i movimenti della matrice in prossimità di ogni particella. In pratica, la matrice trasferisce parte dello sforzo a cui è sottoposta alle particelle, che vengono così gravate di una parte del carico applicato. Il grado di rinforzo, ovvero il miglioramento delle proprietà meccaniche, dipende dalla forza del legame presente all'interfaccia tra matrice e rinforzo.

Esempi: Materiali polimerici con riempitivi, calcestruzzo

Affinché le particelle di rinforzo rafforzino realmente la struttura devono:

- Avere le medesime dimensioni lungo tutte le direzioni (equiaxiali).
- Essere piuttosto piccole e omogeneamente distribuite in tutta la matrice.

→ **REGOLA DELLE MISCELE:** Le proprietà di una lega multifase o di un materiale composito sono pari alla media pesata (rispetto ai volumi) delle proprietà dei singoli costituenti

- ◆ Significa che le frazioni volumetriche delle due fasi influenzano il comportamento del composito

L'influenza della frazione volumetrica delle fasi costituenti sul **modulo elastico** di un composito bifasico viene espressa da due espressioni matematiche

➤ **Limite superiore:** $E_c(u) = E_m V_m + E_p V_p$

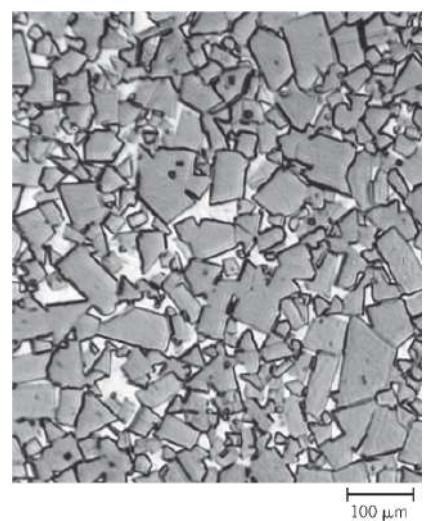
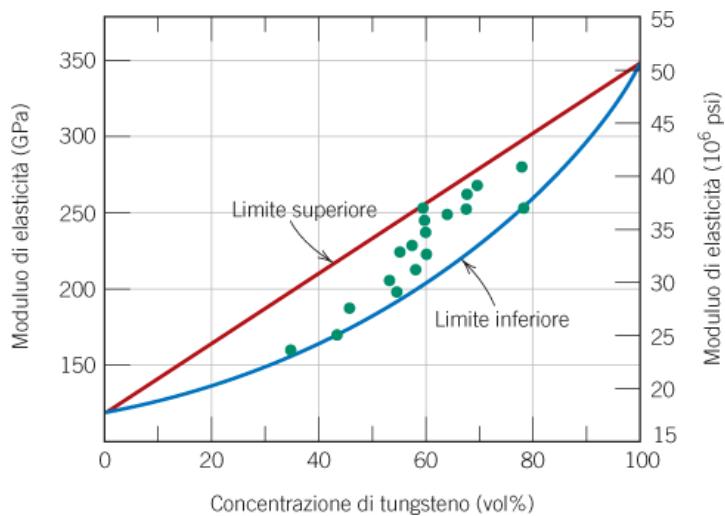
➤ **Limite inferiore:** $E_c(l) = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m}$

E e V sono il modulo elastico e la frazione volumetrica, mentre i pedici c, m e p indicano il composito, la matrice e il particolato.

Tutte e tre le classi di materiali (metalli, ceramici e polimeri) possono formare composti rinforzati con particelle di grandi dimensioni

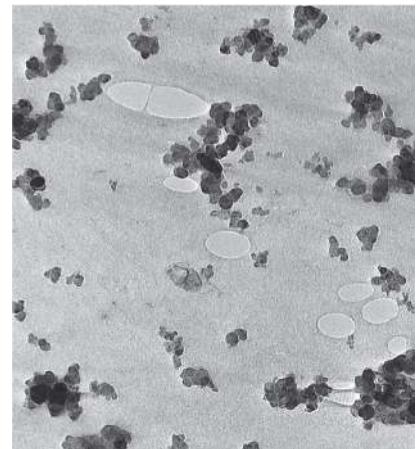
→ **Cermet:** Compositi ceramico-metallici

- ◆ Carburo cementato: Particelle dure di carburo ceramico refrattario, immerse in una matrice metallica di cobalto o di nichel. Le particelle dure di carburo costituiscono un'ottima superficie di taglio, ma, per la loro fragilità, non sarebbero in grado da sole di sopportare gli stress indotti dal taglio. La tenacità viene incrementata dalla matrice metallica duttile in cui le particelle sono disperse, la quale isola le particelle e previene l'eventuale propagazione di cricche tra una particella e l'altra.



→ **Nerofumo**: Particolato di piccole particelle di carbonio sferiche, che vengono prodotte per combustione, in carenza di aria, di gas naturale o di petrolio. Quando queste particelle vengono aggiunte alla gomma vulcanizzata, ne aumentano lo sforzo di rottura, la resistenza al taglio e all'abrasione e la tenacità.

- ◆ Gli pneumatici delle autovetture contengono in media dal 15 al 30% in volume di nerofumo.



→ **Calcestruzzo**: Composito di uso estremamente diffuso che ha come rinforzo particelle di grandi dimensioni, nel quale sia la matrice (cemento) che la fase dispersa sono di natura ceramica.

Calcestruzzo di cemento Portland

La matrice è **cemento idratato** e la fase dispersa è composta da **sabbia e ghiaia**.

Gli aggregati (che arrivano a rappresentare il 60-80% del volume totale della miscela) vengono aggiunti al materiale per lo più con funzioni di riempitivi, al fine di ridurre il costo globale del manufatto in calcestruzzo, dal momento che essi sono decisamente più economici del cemento;

Tutti i componenti devono essere attentamente miscelati e amalgamati tra loro: l'ottenimento di un soddisfacente legame interfacciale tra cemento e aggregati è subordinato all'aggiunta di una corretta quantità di acqua.

- Poca acqua: legame insufficiente
- Troppa acqua: eccessiva porosità nel manufatto

Un aspetto fondamentale, da cui dipendono sia la lavorabilità della miscela sia le proprietà di resistenza del calcestruzzo, riguarda la **corretta proporzione dei diversi ingredienti**. L'utilizzo di aggregati di due granulometrie diverse (sabbia e ghiaia) permette di raggiungere una buona densità di impacchettamento e buoni contatti interfacciali; le fini particelle di sabbia, infatti, riescono a colmare i vuoti presenti tra le particelle di ghiaia.

Il calcestruzzo di cemento Portland è attualmente il materiale maggiormente impiegato nell'edilizia, soprattutto perché esso può essere facilmente preparato in situ e indurisce a temperatura ambiente, anche sotto l'acqua.

Svantaggi e limitazioni:

- Estremamente fragile (è pur sempre un ceramico); il suo sforzo di rottura alla trazione è approssimativamente 10-15 volte inferiore a quello alla compressione.
- Può subire espansioni e contrazioni termiche non trascurabili al variare di T.

- L'acqua può penetrare nelle porosità esterne e causare, nei climi freddi, ingenti fessurazioni, in conseguenza di cicli di gelo-disgelo.

Calcestruzzo armato

Se al calcestruzzo di cemento Portland sono aggiunti elementi di rinforzo (barre, fili, tondini di acciaio, aggiunti prima dell'inizio dell'indurimento) al fine di eliminare gli svantaggi sopraelencati, si parla di **calcestruzzo armato**.

Il rinforzo consente alla struttura di sostenere e resistere a maggiori sforzi di trazione, di compressione e di taglio. In queste condizioni, anche se nel calcestruzzo si formano delle fessurazioni, la struttura è sempre in grado di sostenere carichi anche considerevoli.

In genere, quale materiale di rinforzo viene impiegato **l'acciaio**, dal momento che:

- Ha coefficiente di espansione termica prossimo a quello del calcestruzzo.
- Non si corrode rapidamente nell'ambiente cementizio
- Forma un ottimo legame adesivo con il calcestruzzo indurito.

Il calcestruzzo di cemento Portland può anche essere rinforzato aggiungendo, quando è ancora fresco, fibre di materiale ad alto modulo, quali fibre di vetro, di acciaio, di nylon o di polietilene.

Calcestruzzo precompresso:

Calcestruzzo che risulta dall'introduzione nelle strutture di **sforzi residui di compressione** come metodo per aumentarne la resistenza.

Questo metodo si basa sulla proprietà dei ceramici fragili di avere maggiore resistenza in compressione che in trazione. Una struttura in calcestruzzo precompresso cede solo quando, con un eventuale sforzo di trazione applicato, si supera quello della precompressione.

PARTICELLE DISPERSE

L'interazione tra il rinforzo e la matrice avviene a livello atomico o molecolare, e la fase dispersa può essere un metallo o un non metallo; spesso vengono impiegati degli ossidi.

Sebbene la matrice sopporti la maggior parte del carico, le fini particelle disperse al suo interno sono in grado di **limitare o impedire il movimento delle dislocazioni**, e quindi ne risulta una deformabilità plastica più bassa e quindi migliori durezza, sforzo di snervamento e sforzo di rottura.

Questo meccanismo è molto simile a quello visto nel caso dell'**indurimento per precipitazione**, anche se l'effetto di rafforzamento è meno marcato.

Nonostante ciò si mantiene per molto tempo e anche a elevate temperature, dal momento che le particelle introdotte non reagiscono con la matrice (nel caso delle leghe indurite per precipitazione, invece, l'effetto tende a svanire alle alte temperature, in seguito alla crescita dei precipitati o alla loro dissoluzione nella matrice).

Esempi:

- **Leghe di nichel:** La resistenza può essere innalzata aggiungendo circa il 3% in volume di particelle finemente disperse di biossido di Torio (ThO_2); questo materiale è, infatti, noto come “**thoria-dispersed nickel**”.
- **Alluminio-Ossido di Alluminio:** Si induce la formazione di un film molto sottile e aderente di allumina sulla superficie di fiocchi di alluminio estremamente piccoli (spessi 0.1–0.2 μm) dispersi in una matrice di alluminio; questo materiale viene chiamato “**polvere di alluminio sinterizzata (PAS)**”.

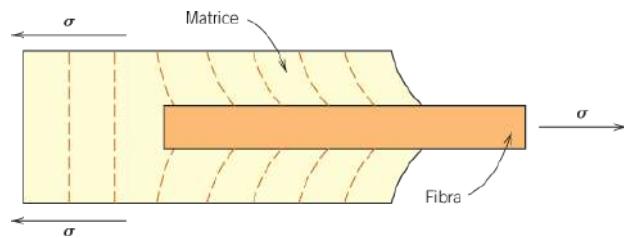
MATERIALI COMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE

I compositi fibrorinforzati sono i più importanti dal punto di vista tecnologico, poiché il loro impiego è finalizzato a produrre materiali con elevate resistenze ma basso peso.

1. INFLUENZA DELLA LUNGHEZZA E DELL'ORIENTAMENTO DELLE FIBRE

I compositi fibro-rinforzati vengono suddivisi in base alla lunghezza delle fibre, poiché in base a tale parametro si può capire il livello di sforzo che la matrice può trasmettere alle fibre stesse.

Infatti, per garantire un buon trasferimento di carico dalla matrice alla fibra, è necessario che il legame interfacciale tra di loro sia molto forte: quando viene applicato un carico, alle estremità delle fibre il legame fibra-matrice è nullo, e quindi la matrice si deforma senza problemi (non si ha aumento della resistenza)

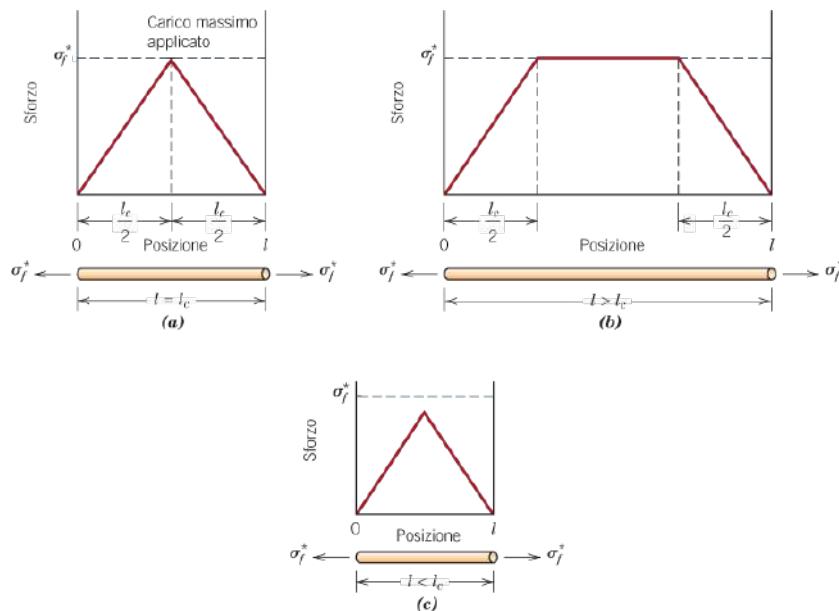


Per ottenere un effettivo irrigidimento della struttura, è necessario che la fibra raggiunga almeno una certa lunghezza, detta **lunghezza critica l_c**

La lunghezza critica dipende dal diametro della fibra, dal suo sforzo di rottura e dalla forza di legame all'interfaccia fibra/matrice, secondo la relazione:

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau}$$

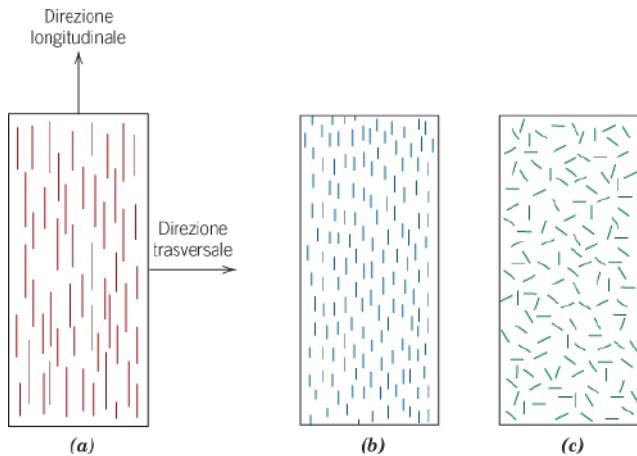
Il carico massimo sopportato da una fibra si raggiunge soltanto in un punto al centro di essa, quando viene sottoposta ad uno sforzo pari a quello di rottura



- **Fibre continue:** fibre con lunghezza \gg alla lunghezza critica
- **Fibre discontinue (o corte):** fibre con lunghezza \ll alla lunghezza critica
 - Se le fibre sono molto più corte di L_c , la matrice si deforma intorno alle fibre a tal punto che in pratica non si trasferisce alle fibre nessun carico, e l'effetto di rinforzo diventa minimo

Inoltre, ad avere un'importante influenza sulla resistenza del composito sono anche la disposizione e l'orientazione reciproca delle fibre, di cui esistono due posizioni limite:

- Fibre tutte allineate parallelamente
- Fibre con orientamento del tutto casuale



Di solito le fibre continue sono allineate parallelamente, mentre quelle discontinue possono avere entrambi gli orientamenti.

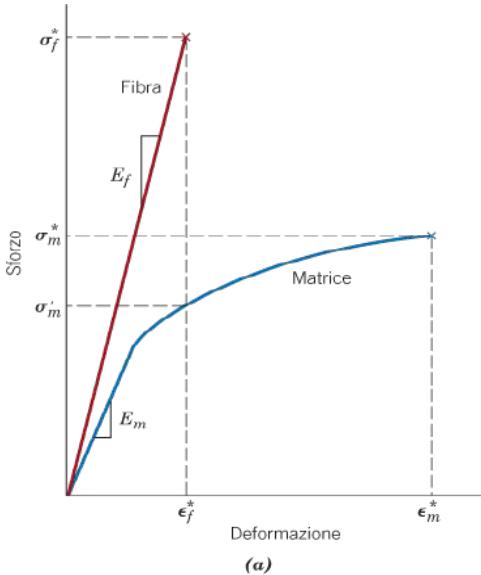
COMPOSITI A FIBRE CONTINUE E ALLINEATE

Le proprietà meccaniche dei compositi a fibre continue e allineate dipendono da:

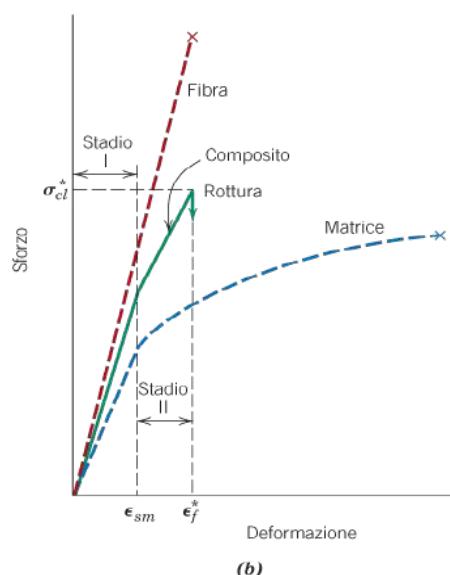
- Comportamento sforzo-deformazione delle fibre e della matrice
- Frazione volumetrica delle due fasi
- Direzione di applicazione del carico o dello sforzo.

Tali proprietà sono inoltre fortemente **anisotrope**.

Comportamento sforzo-deformazione in caso in sollecitazione longitudinale



(a)



(b)

Il comportamento sforzo-deformazione delle fibre e della matrice è quello mostrato in figura (a), in cui sono riportati i valori di sforzi a rottura alla trazione sia per la matrice che per le fibre (considerate totalmente fragili), con le rispettive deformazioni.

Un composito fibro-rinforzato formato da queste fibre e da questa

matrice mostrerà un comportamento sforzo-deformazione uniassiale, come quello riportato nella figura (b);

- **STADIO I:** Le fibre e la matrice si deformano elasticamente; questo tratto della curva è lineare.
- **STADIO II:** La matrice raggiunge il limite di snervamento e comincia a deformarsi plasticamente, mentre le fibre continuano ad avere un comportamento elastico, in quanto lo sforzo di rottura delle fibre è significativamente maggiore del limite di snervamento della matrice. La curva ha ancora un andamento approssimativamente lineare, seppure con una pendenza minore rispetto all'andamento del primo stadio.
- **ROTTURA:** Il composito inizia a fratturarsi quando iniziano a rompersi le fibre
 - La frattura non avviene repentinamente perché
 - le fibre non si rompono tutte contemporaneamente
 - la matrice è ancora intatta
 - le fibre fratturate sono ancora presenti nella matrice, e sostengono ancora una piccola parte dello sforzo

In ogni caso, come sforzo di rottura del composito è indicato il punto di massimo della curva sforzo-deformazione, ossia il punto in cui iniziano a rompersi le fibre

$$\sigma_{cl} = \sigma_m'(1 - V_f) + \sigma_f V_f$$

Lo sforzo di rottura longitudinale del composito σ_{cl} dipende da σ_m' (sollecitazione sulla matrice corrispondente alla rottura delle fibre) e σ_f sforzo di rottura alla trazione per le fibre.

COMPOSITI A FIBRE DISCONTINUE E ALLINEATE

L'efficienza del rinforzo con le fibre discontinue è inferiore a quella presentata dai composti a fibre continue, ma essi sono comunque molto utilizzati.

Le fibre tagliate (chopped) di vetro sono quelle maggiormente impiegate, anche se non mancano composti a fibre discontinue di carbonio o aramidiche (vedi dopo per i tipi di fibre).

Nel caso di un materiale composito a fibre discontinue allineate che presenti una distribuzione uniforme delle fibre, lo sforzo di rottura longitudinale è dato da:

- $\sigma_{cd} = \sigma_f V_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m'(1 - V_f)$ nel caso $l > l_c$
- $\sigma_{cd} = \frac{l \cdot \tau_c}{d} \cdot V_f + \sigma_m'(1 - V_f)$ nel caso $l < l_c$

COMPOSITI A FIBRE DISCONTINUE E ORIENTATE CASUALMENTE

Di norma vengono impiegate le fibre corte e discontinue quando si vuole ottenere un orientamento casuale delle fibre: in questo caso, per determinare il modulo elastico, si può utilizzare una “*regola delle miscele*”

$$E_{cd} = K E_f V_f + E_m V_m$$

In questa espressione, K è un parametro che misura l’efficienza delle fibre, e il suo valore è sempre inferiore all’unità. Pertanto, nel caso di fibre casualmente orientate (così come nel caso di quelle orientate in una specifica direzione), il modulo elastico aumenta secondo un coefficiente di proporzionalità con l’aumentare della frazione volumetrica delle fibre.

RIASSUMENDO

- I composti a fibre allineate sono sostanzialmente anisotropi, cioè la massima resistenza e il massimo effetto di rinforzo vengono raggiunti nella direzione dell’allineamento delle fibre, ovvero nella direzione longitudinale, mentre nella direzione trasversale l’effetto di rinforzo è minimo
- Per altre orientazioni dello sforzo, la resistenza globale del composito assume valori intermedi tra i due estremi.
- L’efficienza di rinforzo di fibre discontinue orientate casualmente è molto minore di quella delle fibre unidirezionali allineate nella direzione longitudinale; tuttavia, in questo caso le proprietà meccaniche sono isotrope..

2. TIPOLOGIE DI FIBRE RINFORZANTI

Negli Stati Uniti per rinforzare le materie plastiche vengono utilizzati principalmente tre tipi di fibre sintetiche: vetro, aramidiche e carbonio.

Il vetro è quella più utilizzata e quella dal costo più basso, mentre quelle di carbonio e aramidiche hanno elevata resistenza meccanica e bassa densità, ma sono molto costose

FIBRE DI VETRO

Le fibre di vetro sono utilizzate per rinforzare matrici polimeriche e dare origine a compositi strutturali e compositi da stampaggio. I compositi rinforzati con fibre di vetro hanno le seguenti caratteristiche favorevoli:

- Elevato rapporto resistenza meccanica-peso
- Buona stabilità dimensionale
- Resistenza al calore e al freddo
- Facilità di fabbricazione
- Costo contenuto

I due principali tipi di vetro utilizzati per produrre fibre di vetro per compositi sono i vetri E e S

- **Vetro E (elettrico)**: il più utilizzato per fibre continue
 - Composizione: 52-56% SiO₂ , + 12-16% Al₂O₃ , 16-25% CaO + 8-13% B₂O₃
 - Resistenza meccanica a trazione: 3.44 GPa
 - Modulo di elasticità: 72.3 GPa
- **Vetro S (ad alta resistenza)** : ha un rapporto resistenza-peso più elevato
 - Composizione: 65% SiO₂ + 25% Al₂O₃ + 10% MgO
 - Resistenza meccanica a trazione: 4.48 GPa
 - Modulo di elasticità: 85.4 GPa

Produzione delle fibre di vetro:

Le fibre di vetro sono prodotte per **stiratura di monofilamenti di vetro** da vetro fuso all'interno di un forno e per assemblaggio di un numero elevato di questi filamenti per formare un trefolo di fibre di vetro

I trefoli sono poi tenuti insieme da un legante resinoso e vengono quindi utilizzati per fabbricare filati di fibre di vetro, oppure stoppini formati da un insieme di fasci di filamenti continui

Proprietà:

La resistenza meccanica delle fibre di vetro è inferiore a quella delle fibre di carbonio e aramidiche, e lo stesso vale per la densità, ma presentano una maggiore capacità di allungamento.

FIBRE DI CARBONIO

I compositi rinforzati con fibre di carbonio sono utilizzati in applicazioni aerospaziali, in quanto possiedono una buona combinazione di resistenza, basso peso e alta rigidezza.

Le fibre di carbonio pre questi compositi sono prodotte principalmente da due fonti:

- Poliacrilonitrile (PAN)
- Pece

E possiedono

Resistenza a trazione: 3.1-4.5GPa

Modulo di elasticità: 190-240GPa

Diametro: 7-10 micrometri



Le fibre di carbonio sono prodotte da **fibre di precursore PAN** attraverso 3 stadi:

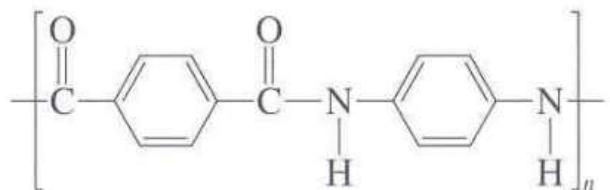
- 1) **Stabilizzazione**: le fibre di PAN vengono stirate per allineare il reticolo all'interno di ogni fibra parallelamente all'asse della fibra stessa, e sono poi ossidate in aria a circa 200°C
- 2) **Carbonizzazione**: Le fibre stabilizzate sono riscaldate in atmosfera inerte a 1000-1500°C portando alla eliminazione di O,H e N aumentando la resistenza a trazione, e si trasformano in fibre di carbonio
- 3) **Grafittizzazione**: Viene aumentato l'orientamento preferenziale dei cristalli grafitici all'interno di ogni fibra

FIBRE ARAMIDICHE

Le fibre aramidiche sono **fibre poliammidiche aromatiche**, ed esistono in commercio sotto il nome di Kevlar 29 e 49

- **Kevlar 29**: bassa densità, alta resistenza meccanica, utilizzata per funi e cavi
- **Kevlar 49**: bassa densità, alta resistenza meccanica ed elevato modulo, usata per applicazioni aerospaziali e automobilistiche

L'unità strutturale ripetitiva della catena polimerica del Kevlar è quella di una poliammide aromatica, in cui il legame a idrogeno lega insieme le catene polimeriche in direzione trasversale. Inoltre la struttura dell'anello aromatico fornisce un'elevata rigidezza alle catene del polimero, fornendo una struttura a barra



Le fibre aramidiche sono utilizzate nei compositi per **applicazioni ad alte prestazioni** in cui sono richiesti basso peso, resistenza meccanica e rigidezza elevate, **resistenza a fatica**

FIBRE DI BORO

Un filo di tungsteno, reso incandescente, viene fatto passare in tubi di vetro dove il gas BCl_3 riscaldato si decompone, e deposita una guaina di boro sul filo, poi avvolto in bobine. La tecnologia delle fibre di boro è molto costosa, fattore che insieme alla sua alta densità, ne ha determinato un sostanziale abbandono.

FIBRE IN CARBURO DI SILICIO

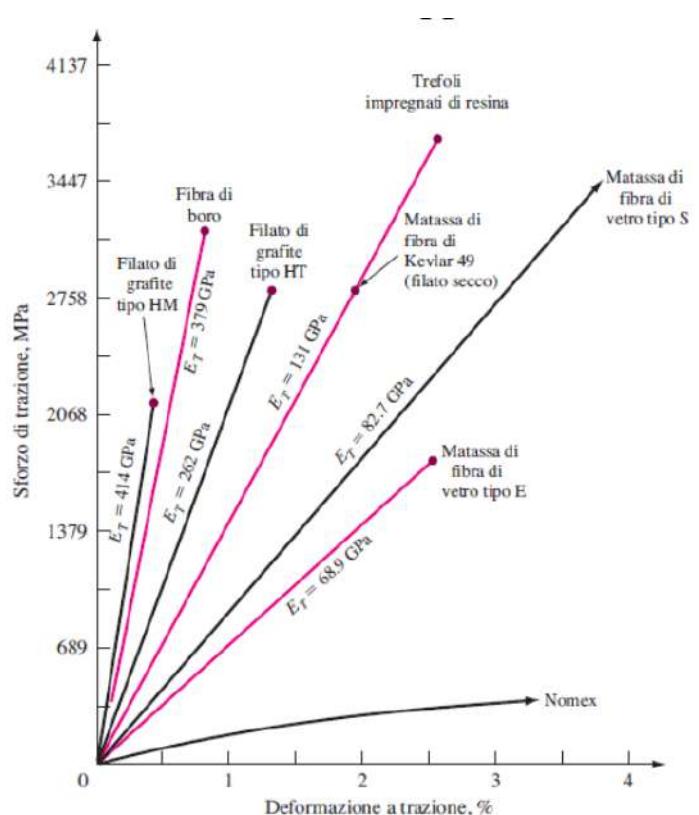
Esse hanno natura ceramica e possiedono, quindi, elevata resistenza meccanica; sono, inoltre, trasparenti alle onde elettromagnetiche nella banda radar. Tali fibre possono essere lunghe ed

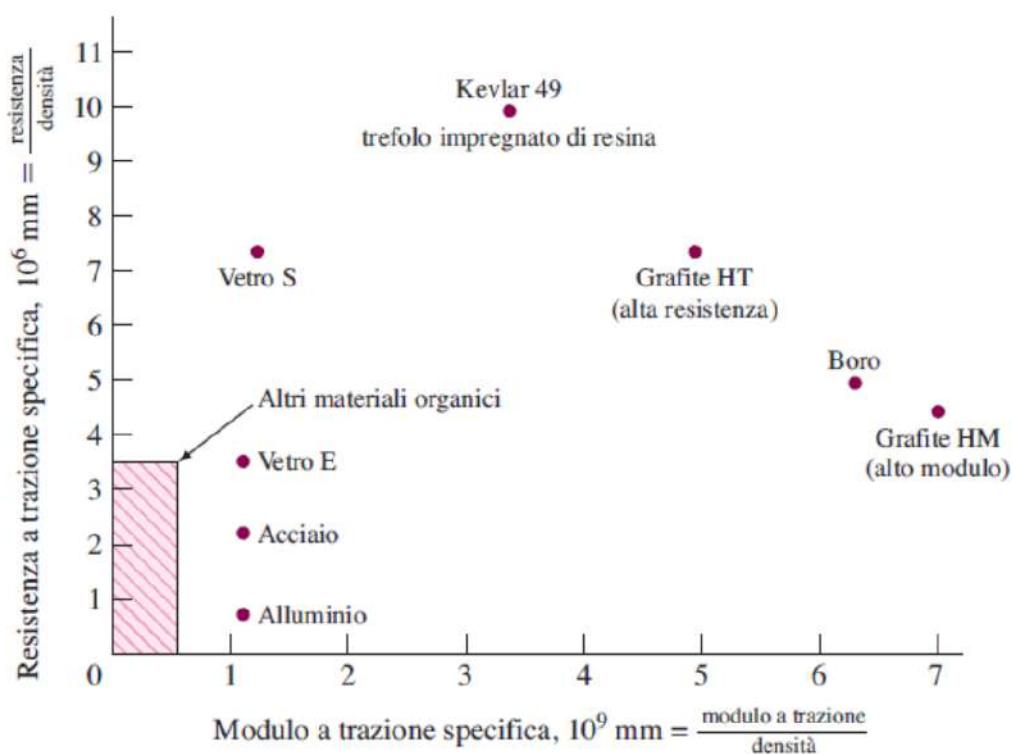
orientate, corte e compatte o sotto forma di Wiskers, distribuite uniformemente in matrici di lega leggera di alluminio, consentendo di ottenere un incremento di rigidezza del 50% rispetto a quella del materiale metallico di base. A tale caratteristica, però, si somma una certa fragilità dovuta ad una bassa deformabilità.

CONFRONTO TRA LE PROPRIETA' MECCANICHE DELLE FIBRE

Dal confronto tra i diagrammi sforzo-deformazione delle varie fibre, si nota che:

- Le fibre di carbonio forniscono la miglior combinazione tra elevata resistenza e rigidezza, bassa densità, ma presentano una bassa capacità di allungamento
- La fibra Kevlar 49 ha una buona combinazione tra alta resistenza a trazione e rigidezza (meno del carbonio), bassa densità e grande allungamento
- Le fibre di vetro S hanno resistenza e allungamento maggiori delle fibre E





3. TIPI DI MATRICI PER COMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE

Le **resine poliesteri insature** e le **resine epossidiche** sono due fra i più importanti materiali utilizzati come matrici per la preparazione di materie plastiche rinforzate con fibre.

Le resine poliestere costano meno di quelle epossidiche, ma non possiedono una serie di vantaggi peculiari tipici di queste ultime, come buone caratteristiche di resistenza meccanica e basso ritiro dopo la reticolazione.

- **Resine poliesteri:** scafi per barche, applicazioni per autoveicoli e aeromobili
- **Resine epossidiche:** utilizzate come matrici per compositi con fibre di carbonio e aramidiche.

Resine poliestere insature rinforzate con fibre di vetro

La resistenza meccanica delle materie plastiche rinforzate con fibre di vetro è soprattutto in diretta relazione con il contenuto in vetro del materiale e con la dispersione delle fibre: maggiore è il contenuto percentuale in peso del vetro, maggiore è la resistenza.

Quando si hanno filamenti di vetro paralleli, il contenuto di fibre può arrivare all'80% e si possono ottenere valori di resistenza molto elevati: ogni deviazione dall'allineamento parallelo delle fibre di vetro riduce la resistenza meccanica.

Se gli stoppini sono spezzettati dando luogo ad una disposizione casuale delle fibre di vetro, la resistenza in una specifica direzione è più bassa, ma essa è uguale in tutte le direzioni.

Tabella 12.3 Alcune proprietà meccaniche dei compositi fibra di vetro-poliestere

	Tessuto intrecciato	Matassa spezzettata	Composito in foglio da stampaggio
Resistenza a trazione, MPa	206-344	103-206	55-138
Modulo di elasticità a trazione, GPa	103-310	55-138	
Resistenza all'impatto (prova Izod con barra intagliata), J/m	267-1600	107-1070	374-1175
Densità, g/cm ³	1.5-2.1	1.35-2.30	1.65-2.0

Resine epossidiche rinforzate con fibre di carbonio

Le resine epossidiche sono di gran lunga le matrici più utilizzate per le fibre di carbonio, che sappiamo avere resistenza a trazione e modulo di elasticità molto alti, combinati con una bassa densità. Nelle strutture a progettazione tecnologica il materiale epossidico con fibre di carbonio viene ottenuto per stratificazione (**laminazione**), in modo da raggiungere volutamente differenti caratteristiche di resistenza meccanica (compositi strutturali, vedi dopo)

Tabella 12.4 Alcune tipiche proprietà meccaniche di un composito commerciale laminato con fibre di carbonio unidirezionali (62% in volume) e resina epossidica

Proprietà	Longitudinale, 0°	Trasversale, 90°
Resistenza a trazione, GPa	1860	65
Modulo di elasticità a trazione, MPa	145	9.4
Allungamento a rottura a trazione, %	1.2	0.70

PROCESSI DI PRODUZIONE DEI COMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE

I processi di produzione dei compositi rinforzati con fibre si dividono in due categorie:

- **Processi a stampo aperto**

- Processo manuale di laminazione
- Processo di applicazione a spruzzo
- Processo sacco a vuoto-autoclave
- Filament winding

- **Processi a stampo chiuso**

- Stampaggio per compressione e iniezione
- Processo di formatura in foglio da stampaggio (SMC)
- Processo di poltrusione

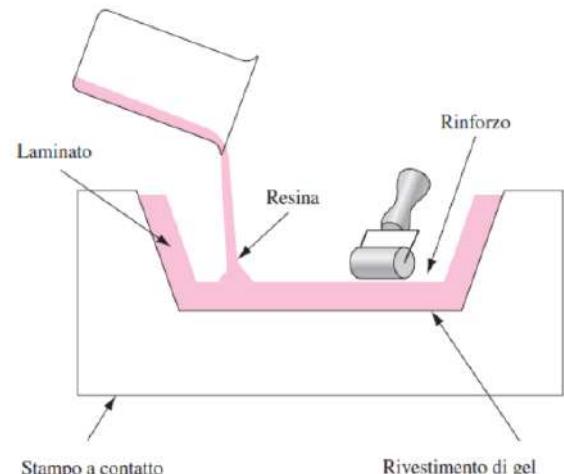
Processo manuale di laminazione

Con questo processo si fabbricano pezzi con fibre di vetro e resina poliestere.

Inizialmente si applica una mano di **gel** nello stampo aperto; Le **fibre di vetro** del rinforzo, sotto forma di tessuto o tappetino, sono poi poste nello stampo, e successivamente si cola la **resina di base**, mescolata con catalizzatori.

Per impregnare di resina il materiale di rinforzo vengono usati dei **rulli** o raschiatoi.

Al fine di aumentare lo spessore del pezzo che si sta fabbricando, vengono aggiunti **strati di tessuto** di fibre di vetro e resina

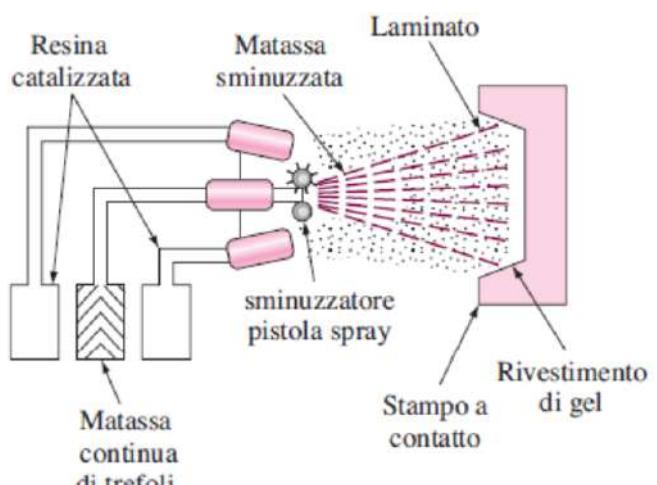


Processo di applicazione a spruzzo

In questo processo, se viene utilizzata la fibra di vetro, un filo **continuo attorcigliato** viene fatto passare attraverso una **pistola che taglia e spruzza** nello stesso tempo, e che deposita simultaneamente fibre tritate e resina all'interno dello stampo.

Come nel processo di laminazione, lo strato depositato viene quindi addensato con **rulli/raschiatoi**, e se necessario si possono applicare stati multipli di fibre per raggiungere lo spessore desiderato.

L'indurimento avviene solitamente a temperatura ambiente oppure può essere accelerato attraverso l'applicazione di una moderata quantità di calore



Processo sacco a vuoto-autoclave

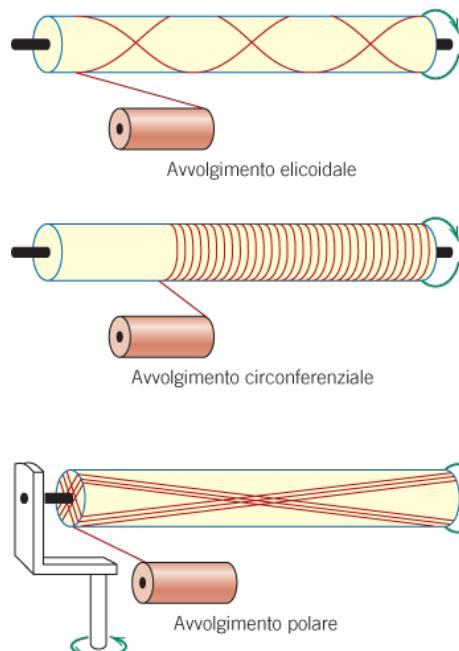
Questo processo si usa solitamente per fabbricare compositi di resina epossidica.

Inizialmente viene posto su un banco un foglio lungo e sottile di materiale preimpregnato epossidico con fibre di carbonio. In seguito il foglio è tagliato in pezzi che vengono impilati gli uni sugli altri per preparare un laminato (gli strati, chiamati "lamine" o "ply", possono essere posti in diverse direzioni per ottenere la resistenza meccanica desiderata).

In genere i laminati vengono posti su di uno stampo con la desiderata forma del contorno della struttura.

Dopo che il laminato è stato costruito, viene posto in un sacco a vuoto per rimuovere l'aria intrappolata, e infine viene trattato per in un'autoclave per indurire definitivamente la resina epossidica (190°C , $P = 0,7 \text{ MPa}$).

I materiali compositi grafite-epossidica sono principalmente usati nell'industria aerospaziale.



Processo per avvolgimento di filamenti (filament winding)

E' un processo a stampo aperto per produrre cilindri cavi a elevata resistenza meccanica.

La fibra di rinforzo viene dapprima impregnata facendola passare attraverso un bagno di resina e quindi viene avvolta su un mandrino rotante. Quando sono stati applicati un numero sufficiente di strati, si procede all'indurimento della resina, per poi rimuovere il mandrino.

Per ottenere determinate proprietà meccaniche si adottano modalità di avvolgimento diverse (elicoideale, circonferenziale, polare).

Il vantaggio principale di questa tecnica risiede nella grande capacità di controllo dell'uniformità e dell'orientazione dell'avvolgimento delle fibre

Stampaggio per compressione e iniezione

Entrambi i processi ricalcano gli omoniimi utilizzati per la produzione dei materiali polimerici, eccetto il fatto che qui il materiale di rinforzo viene mescolato alla resina prima dello stampaggio.

Sheet-Molding Compound (SMC)

Si tratta di un processo di formatura a flusso continuo altamente automatizzato.

Un trefolo continuo di fibre di vetro viene sminuzzato e depositato su uno strato di pasta di

resina, la quale a sua volta è trasportata su di un film di polietilene, che funge da foglio di supporto. Successivamente, vi si pone sopra un foglio antiaderente il cui strato interno è stato precedentemente ricoperto con un sottile strato di resina. I due fogli formano quindi un sandwich che viene compattato e rullato su rulli, e avvolto in una bobina, dove il foglio antiaderente viene rimosso.

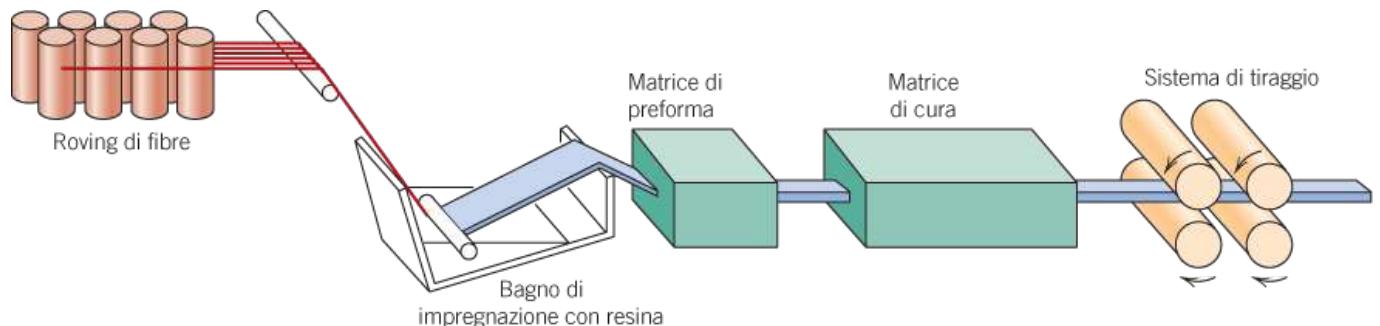
Il rotolo di SMC viene poi mantenuto per un periodo compreso tra 1 e 4 giorni in un locale di maturazione, e poi viene tagliato

Come matrici si possono utilizzare sia resine termoplastiche che resine termoindurenti e come rinforzo le comuni fibre di carbonio, di vetro o aramidiche.

Processo di poltrusione

Viene utilizzato per la fabbricazione di materie plastiche rinforzate con fibre di sezione trasversale costante quali profilati strutturali, travi, canali, tubi e condotti.

In questo processo, dei trefoli di fibre continue vengono impregnati di resina termoindurente e poi tirate, forzandole a passare attraverso uno stampo di matrice d'acciaio che le preforma nella configurazione desiderata. Il composito passa quindi attraverso un'altra matrice di dimensioni più precise, che ha lo scopo di conferire la forma definitiva; questa matrice, inoltre, è riscaldata per far iniziare l'indurimento della matrice di resina.



MATERIALI COMPOSITI STRUTTURALI

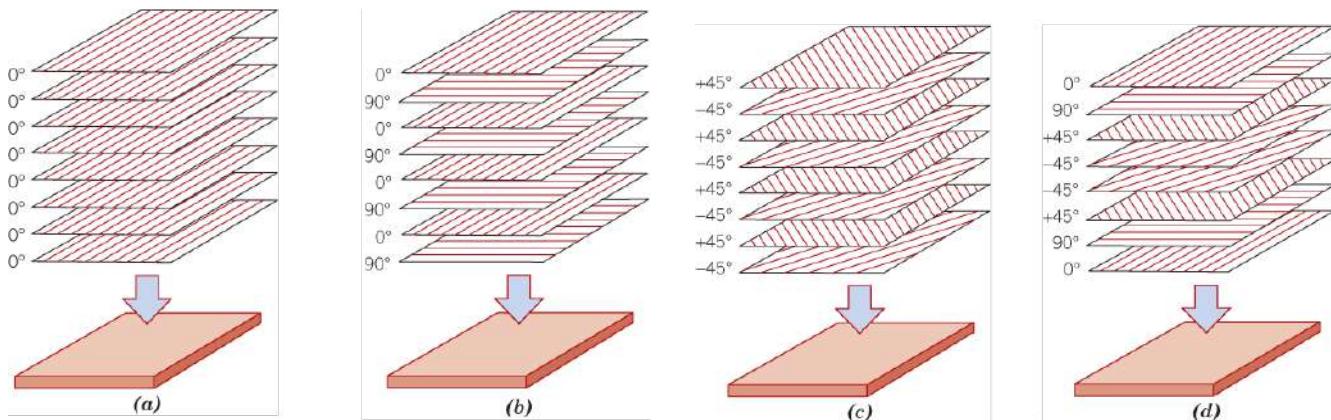
- **Compositi strutturali:** Sono materiali composti multistrato le cui proprietà dipendono non solo dalle proprietà dei singoli costituenti, ma anche dalla configurazione geometrica dei vari elementi strutturali.
- ◆ Laminati
 - ◆ Pannelli sandwich

COMPOSITI LAMINATI

Un composto laminato è composto da strati o pannelli bidimensionali (detti anche “lamine” o “plies”) uniti tra loro: ogni elemento presenta una direzione preferenziale di maggior resistenza.

Esistono quattro tipologie di laminati:

- Unidirezionali (a)
- Cross-ply (b)
- Angle-ply (c)
- Multidirezionali (d)



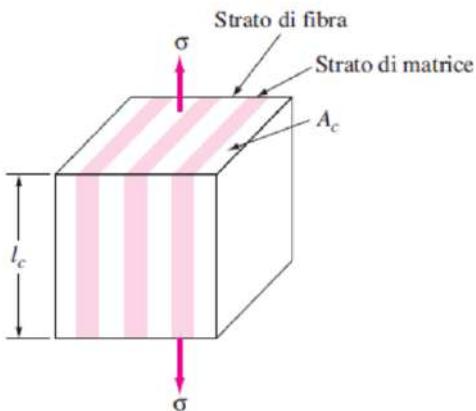
Come determinare il modulo di elasticità dei laminati?

I composti laminati possono essere sottoposti a due diverse condizioni di sforzo

- **Condizioni di isodeformazione:** Lo sforzo agisce in direzione parallela agli strati di fibre e di matrice, e pertanto determina una deformazione uniforme su tutti gli strati di composito
- **Condizioni di isosforzo:** Lo sforzo applicato è perpendicolare agli strati di fibre e matrice, e ciò genera una uguale condizione di sforzo su tutti gli strati

Per entrambe le condizioni di lavoro, possiamo trovare un’equazione che metta in relazione il modulo di elasticità del composito in termini di moduli di elasticità della fibra e della matrice con la loro percentuale in volume.

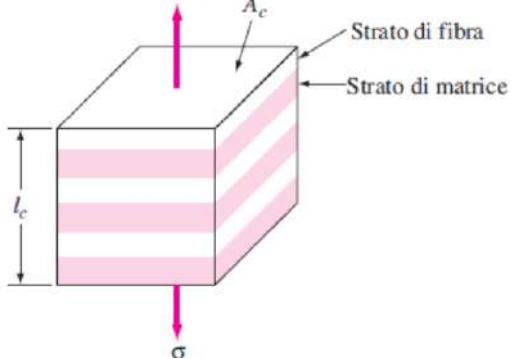
Condizioni di isodeformazione



Modulo elastico del composito: $E_c = E_f V_f + E_m V_m$

Rapporto dei carichi sulle regioni delle fibre e della matrice di un composito binario: $\frac{P_f}{P_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m}$

La dimostrazione è sullo Smith



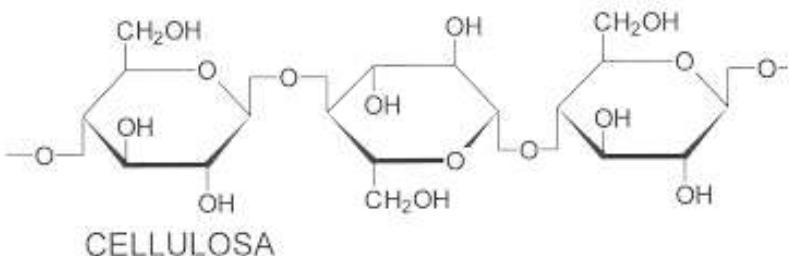
Modulo elastico del composito: $E_c = \frac{E_f E_m}{E_m V_f + E_f V_m}$

LEGNO

Il **legno** è un tessuto naturale formato da cellule, disposte longitudinalmente rispetto al tronco e composte da carboidrati complessi.

Si può definire un composito naturale composto principalmente da:

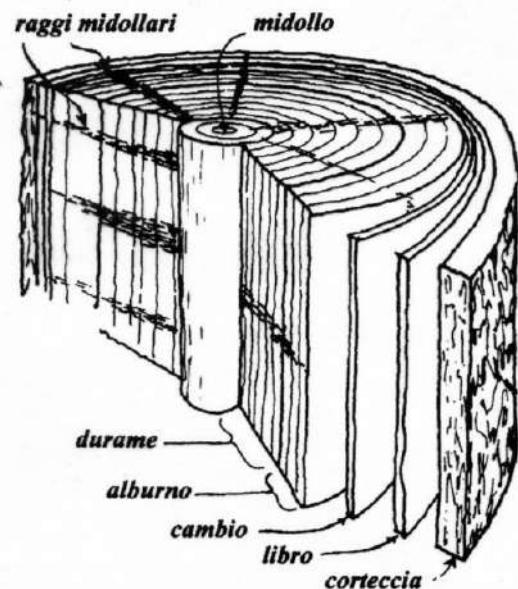
- **Lignina**: matrice elastoplastica sostanzialmente amorfica che conferisce al materiale una buona resistenza alla compressione
- **Cellulosa**: struttura di tipo cristallino e fibroso, che assicura una buona resistenza a trazione



La **cellulosa**, le cui molecole cristalline costituiscono il 45/50% del materiale solido del legno, è un polimero lineare costituito da unità elementari di glucosio con un grado di polimerizzazione compreso tra 5 e 10 mila.

Strati nella sezione trasversale di un albero

- ★ **Corteccia esterna:** tessuto secco e morto
- ★ **Libro:** Strato umido e tenero che trasporta il nutrimento
- ★ **Cambio:** Strato di tessuto tra il libro e il legno che produce le cellule della corteccia
- ★ **Alburno:** legno di colore chiaro che forma la parte esterna del tronco: contiene cellule viventi che immagazzinano il nutrimento.
- ★ **Durame:** regione più interna e vecchia che non contiene cellule viventi. Garantisce la resistenza dell'albero
- ★ **Midollo:** attorno ad esso ha origine la prima crescita dell'albero



La sostanza legnosa è costituita nel suo insieme da:

- lignina (30 ÷ 33 % nelle conifere, 20 ÷ 25 % nelle latifoglie),
- cellulosa (40 ÷ 60 %),
- emicellulosa e acqua;
- estrattivi (1 ÷ 8 %) che influenzano alcune caratteristiche del legno (peso specifico, resistenza ai funghi, ritiro ecc.)

- **Legno dolce** (*gimnosperme*): *Conifere*, dette anche Aghifoglie
 - Il seme dell'albero è esposto, e non contenuto in un frutto chiuso
 - Alberi sempreverdi
 - Frutti di forma conica
 - Abete bianco, Abete rosso, Pino, Larice, Cipresso, Dougiasia
- **Legno duro** (*angiosperme*): *Latifoglie*, hanno foglie larghe e piatte
 - Alberi decidui (con poche eccezioni sempreverdi)
 - Comprendono alberi con fiori e frutti
 - Seme contenuto nel frutto chiuso
 - Castagno, Rovere, Farnia, Gattice, Pioppo bianco

Il **legno dolce** è formato principalmente da cellule tubolari a parete sottile chiamate **tracheidi**.

L'ampia apertura al centro della cella, chiamata **lume**, ha la funzione di condurre i liquidi.

Le tracheidi longitudinali costituiscono circa il 90% del volume del legno dolce.

I raggi midollari che corrono in direzione radiale dalla corteccia al centro dell'albero sono formati da un aggregato di piccole **cellule parenchima** con una forma tozza

Il **legno duro** ha vasi di ampio diametro per la conduzione del nutrimento.

I **vasi** hanno una struttura a parete sottile formata da singole cellule, allineate nella direzione longitudinale del tronco dell'albero. Le cellule longitudinali responsabili del sostentamento del tronco di un albero con legno duro sono le fibre, che sono allungate, affusolate alle estremità e

di solito con pareti spesse. Le cellule del legno che conservano il nutrimenti sono le cellule parenchima radiali e longitudinali, che hanno forma tozza

Legno compensato

Per compensato si intende un pannello formato da più fogli sottili incollati tra loro, disposti con le fibre incrociate. Nel commercio, vengono definiti **compensati** quei pannelli formati da tre fogli (con spessore 3-6mm) e **multistrati** quelli formati da più di tre strati (spesso più di 8 mm)

I compensati hanno molti vantaggi rispetto al legname (ad esempio leggerezza e migliore resistenza), grazie ai quali vengono impiegati in molti lavori.



I legnami utilizzati per la fabbricazione dei compensati sono: il piotto, il faggio e la betulla, fra quelli comuni e il mogano, il noce, il rovere e il palissandro per le troncherie preggiate

Pannelli truciolari



Sono in continua espansione perché costano poco e sono buoni.

Sono costruiti con legni comuni e scarti di segheria: per fabbricarli vengono prodotte delle piccole scaglie (i trucioli), che vengono poi impregnate con resine sintetiche che le induriscono e pressate all'alta temperatura. Il loro spessore varia da 3 a 25mm. Sono rivestiti da trame di impiallacciatura di legni pregiati oppure di laminati plastici.

Vengono utilizzati per fabbricare mobili e serramenti interni.

OSSO

L'osso è un materiale strutturale che si trova nel corpo umano ed è un esempio di un materiale composito naturale complesso, formato da una miscela di materiali organici e inorganici.

- **Parte organica:** Il componente organico è composto da una proteina detta **collagene** (tipo I) e una minima quantità di proteine non collageniche (lipidi)
 - Il collagene risulta essere fibroso, tenace e flessibile.
 - Fornisce all'osso doti di flessibilità e resilienza (resistenza agli urti).
 - Costituisce il 25-30% del peso a secco dell'osso.
- **Parte inorganica:** È costituita da idrossiapatite (HA) con composizione: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.
 - L'idrossiapatite è formata da piccole lamine lunghe 20-80 nm e spesse 2-5 nm.
 - Questo componente fornisce all'osso consistenza, solidità e durezza.

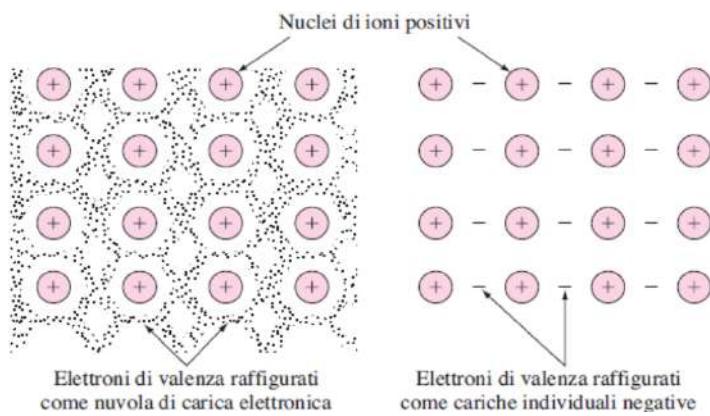
- Determina il 60-70% del peso a secco dell'osso.

PROPRIETA' ELETTRICHE

Si inizia con la descrizione del fenomeno della conduzione elettrica: i parametri con cui è espressa, i meccanismi di conduzione da parte degli elettroni e come la struttura a bande di un materiale influenzi la capacità di conduzione.

In base a questi principi, si valuterà il comportamento dei materiali conduttori, semiconduttori e isolanti.

CONDUZIONE ELETTRICA NEI METALLI



Nei solidi metallici gli atomi sono disposti in un reticolo cristallino e sono legati tra loro dagli elettroni di valenza più esterni attraverso il legame metallico.

Gli elettroni possono muoversi liberamente tra i nuclei costituiti dagli ioni positivi nel reticolo cristallino: essi vibrano attorno alle proprie posizioni reticolari e con l'aumento della temperatura aumenta l'ampiezza delle loro oscillazioni.

LEGGE DI OHM

→ Il flusso di corrente elettrica è proporzionale al potenziale applicato e inversamente proporzionale alla resistenza del filo.

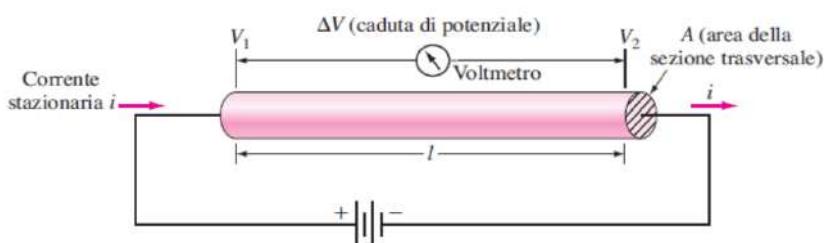
$$V = I \cdot R$$

Resistività elettrica: $\rho = R \cdot \frac{A}{l}$

Conducibilità elettrica: $\sigma = \frac{l}{\rho}$

Legge di Ohm in forma

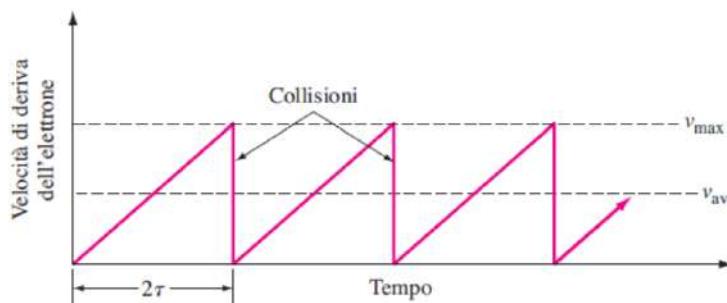
microscopica: $J = \frac{E}{\rho} = \sigma E$



Velocità di deriva degli elettroni

A temperatura ambiente, i nuclei ionici positivi del reticolo cristallino vibrano attorno alle posizioni neutre e pertanto possiedono un'energia cinetica. Gli elettroni liberi scambiano continuamente energia con gli ioni del reticolo mediante urti elastici e anelastici, ma poiché non esiste un campo elettrico esterno, il moto degli elettroni è casuale e non si ha un flusso netto di corrente. Se invece viene applicato al conduttore un campo elettrico E , gli elettroni vengono accelerati con una determinata velocità, iniziano ad urtare periodicamente i nuclei ionici nel reticolo e perdono la loro energia cinetica.

Questo processo viene ripetuto continuamente: un elettrone accelera, acquista energia cinetica, urta uno ione positivo o un altro elettrone e la perde. Poi ricomincia, e pertanto la velocità degli elettroni varia nel tempo con andamento “a dente di sega”



- Velocità di deriva: $v_d = \mu E$
- μ = mobilità elettrica dell'elettrone
- Densità di corrente: $J = nev_d$

Resistività elettrica dei metalli

La resistività elettrica di un metallo può essere approssimata alla somma di due termini: una componente termica ρ_T e una componente residua ρ_r , per cui $\rho_{Tot} = \rho_T + \rho_r$

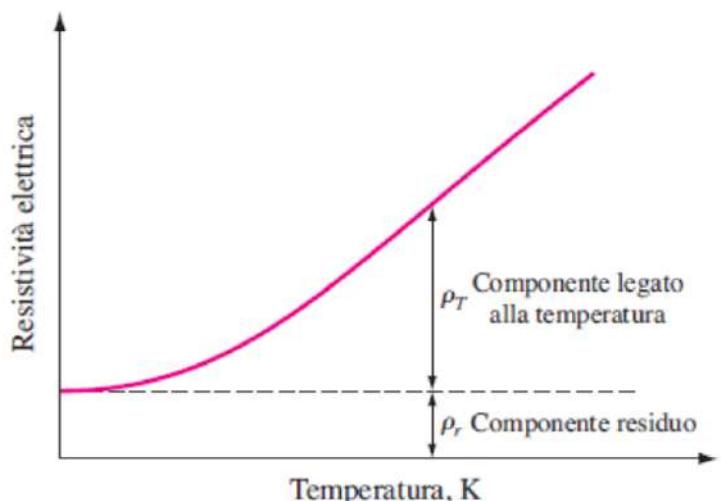
- **Componente termica:** deriva dalle vibrazioni dei nuclei ionici positivi attorno alle loro posizioni di reticolo.
 - **Fononi:** onde elastiche eccitate termicamente che si creano con l'aumento della temperatura; provocano la dispersione degli elettroni di conduzione e diminuiscono i percorsi medi liberi e i tempi di rilassamento tra le collisioni
 - Aumentando T aumenta la resistività elettrica dei metalli puri
- **Componente residua:** deriva dalle imperfezioni strutturali come dislocazioni, bordi di grano e gli atomi di impurezze che provocano la dispersione degli elettroni.
 - È più bassa della componente termica
 - Diviene significativa solo a basse temperature

Poiché per la maggior parte dei metalli, a temperature sopra i -200°C la resistività elettrica varia quasi linearmente con la temperatura, essa può essere approssimata con l'equazione:

$$\rho_T = \rho_{0^\circ C} \cdot (1 + \alpha_T T)$$

αT = coefficiente di resistività

$\rho_{0^\circ C}$ = resistività a 0°C

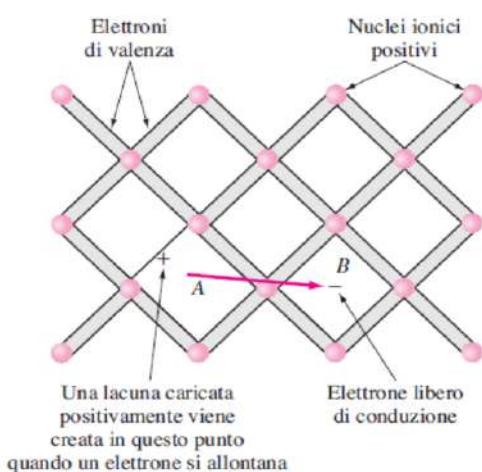


TEORIA DELLE BANDE

[INSERIRE]

SEMICONDUTTORI INTRINSECI

- **Semiconduttori:** materiali la cui conducibilità elettrica è compresa tra quella dei metalli buoni conduttori e quella degli isolanti cattivi conduttori.
- **Semiconduttori intrinseci:** Semiconduttori puri la cui conducibilità elettrica è determinata dalle loro proprietà conduttive intrinseche (Si, Ge)



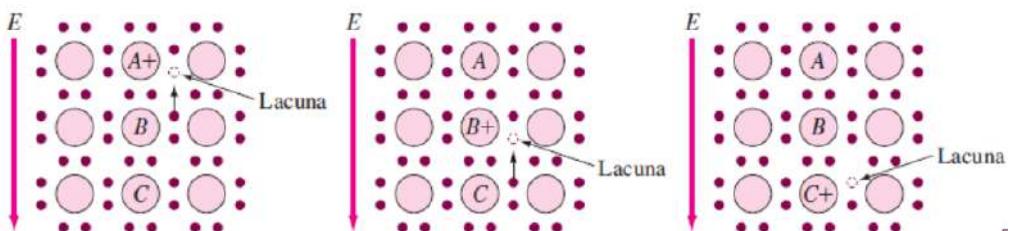
Trasporto di cariche elettriche

La conducibilità elettrica nei semiconduttori come Si e Ge può essere descritta grazie alla rappresentazione bidimensionale del reticolo: i cerchi rappresentano i nuclei di ioni positivi di Silicio o Germanio mentre le linee di collegamento gli elettroni di valenza.

Quando viene fornita una quantità critica di energia ad un elettrone di valenza per eccitarlo e allontanarlo dalla sua posizione di legame, questo diventa un elettrone libero di conduzione e lascia una “**lacuna**” con carica + nel reticolo cristallino.

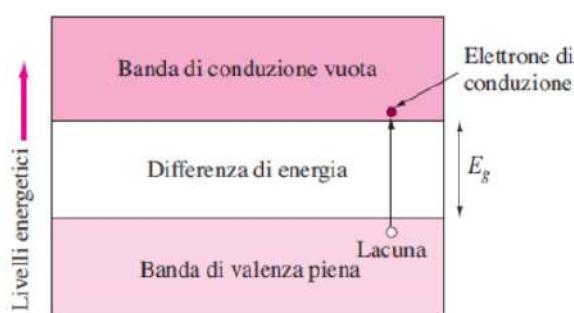
- Elettroni: Sono attratti dal polo positivo del circuito elettrico
- Lacune: Sono attratte dal polo negativo del circuito elettrico

Supponiamo che ci sia una lacuna nell’atomo A (gli manca un elettrone di valenza). Quando viene applicato un campo E , viene esercitata una forza sugli



elettroni di valenza dell’atomo B e uno di questi elettroni si separa dal suo orbitale di legame e si sposta nella lacuna dell’orbitale di legame dell’atomo A: adesso la lacuna è in B. Con lo stesso meccanismo la lacuna si sposta in C e così via, verso il polo negativo del circuito.

- ★ Il movimento degli elettroni è in direzione opposta al campo elettrico



In alternativa, per descrivere l’eccitazione di elettroni di valenza per diventare elettroni di conduzione nei semiconduttori si usano i **diagrammi a banda di energia**.

Gli elettroni di valenza occupano i livelli di energia nella banda di valenza più bassa.

Al di sopra della banda di valenza c'è un intervallo di energia proibito, in cui non ci sono stati di energia possibili. Al di sopra del gap c'è una banda quasi vuota.

A temperatura ambiente l'energia termica è sufficiente per eccitare alcuni elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando nella banda di valenza siti vacanti o lacune.

- **Relazione quantitativa per la conduzione:** $\sigma = n_i q(\mu_n + \mu_p)$

- σ : conducibilità elettrica
- n_i : numero degli elettroni di conduzione
- μ_n : mobilità degli elettroni
- μ_p : mobilità delle lacune

Effetto della temperatura sulla semiconducibilità intrinseca

A 0K le bande di valenza dei semiconduttori intrinseci come il silicio e il germanio sono completamente riempite, mentre le bande di conduzione sono totalmente vuote. A temperature superiori, alcuni degli elettroni di valenza sono attivati termicamente e passano nella banda di conduzione, creando una coppia elettrone-lacuna.

➤ La conducibilità dei semiconduttori aumenta con l'aumentare di T

→ La concentrazione di elettroni con energia termica sufficiente ad entrare nella banda di conduzione varia secondo l'espressione:

$$\blacklozenge \quad n_i \propto \exp\left(\frac{-(Eg - E_{av})}{kT}\right)$$

→ Per i semiconduttori intrinseci E_{av} è a metà strada dell'intervallo di energia $Eg/2$, quindi

$$\blacklozenge \quad n_i \propto \exp\left(\frac{-Eg}{2kT}\right)$$

→ Dal momento che la conducibilità elettrica di un semiconduttore intrinseco è proporzionale alla concentrazione dei portatori di carica elettrica

◆ L'equazione $\sigma = n_i q(\mu_n + \mu_p)$ diventa

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-Eg}{2kT}\right)$$

$$\bullet \quad \ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{Eg}{2kT}$$

n_i = concentrazioni degli elettroni che hanno energia per entrare nella banda di conduzione

Eg = intervallo di energia

E_{av} = energia media

nell'intervallo della banda

K = costante di Boltzman

T = temperatura, K

σ_0 = costante che dipende dalla mobilità

SEMICONDUTTORI ESTRINSECI

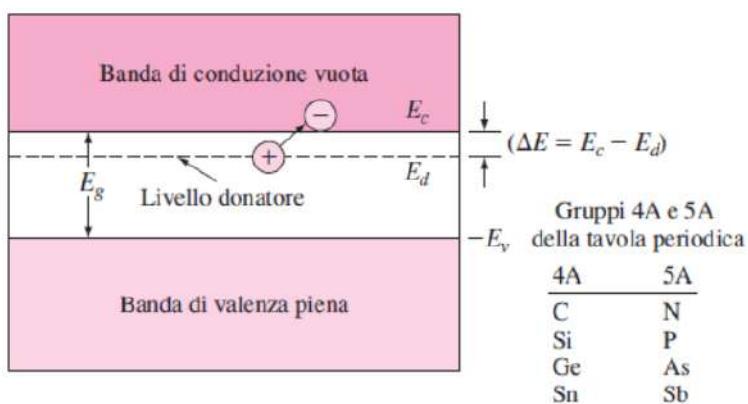
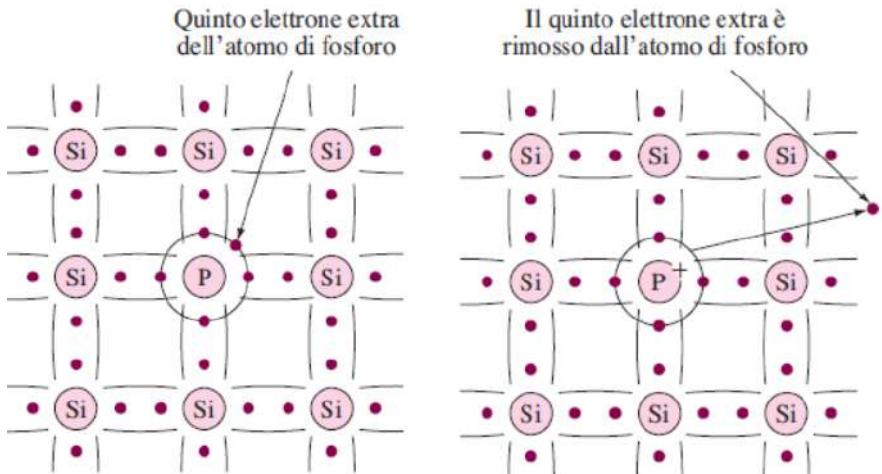
→ **Semiconduttori estrinseci:** soluzioni solide sostituzionali molto diluite nelle quali gli atomi di impurezze del soluto hanno caratteristiche di valenza differenti dal reticolo atomico del solvente

Semiconduttori estrinseci “n”

Se un atomo di impurezza di fosforo (gruppo 5A) sostituisce un atomo di silicio (4A), ci sarà un elettrone in eccesso oltre ai quattro richiesti dal legame covalente tetraedrico del reticolo di silicio.

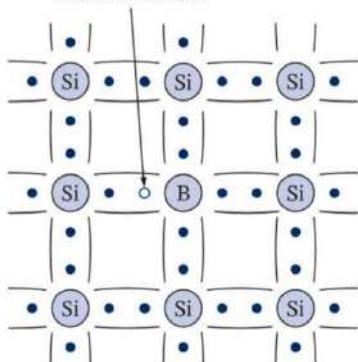
Questo elettrone è legato debolmente al nucleo di fosforo, e pertanto sotto azione di un campo elettrico esso diventa un elettrone libero disponibile per la conduzione: l'atomo di fosforo ionizza e acquista una carica positiva.

I semiconduttori di silicio o germanio che contengono atomi di impurezze del gruppo 5, sono detti “**semiconduttori estrinseci di tipo n (negativo)**”, poiché la maggior parte dei portatori di carica sono elettroni



L'elettrone in eccesso dell'atomo di impurezza occupa un livello energetico nell'intervallo proibito appena sotto la banda di conduzione vuota: questo livello di energia è detto “**livello donatore**”.

Il quarto elettrone di legame del boro manca e crea una lacuna

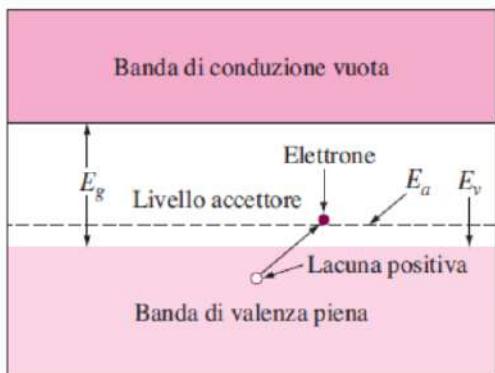


Una nuova lacuna viene creata in questo punto

Semiconduttori estrinseci “p”

Quando un elemento del gruppo 3A come il boro viene introdotto sostituzionalmente nel reticolo tetraedrico del silicio, viene a mancare uno degli orbitali di legame e si forma una lacuna nella struttura di legame del silicio. Se si applica un campo elettrico esterno, uno degli elettroni vicini di un altro legame tetraedrico può avere sufficiente energia per staccarsi da questo legame e muoversi verso il legame mancante.

Dal momento che la maggior parte dei portatori di carica in questi semiconduttori estrinseci sono le lacune nella banda di valenza, vengono chiamati **semiconduttori estrinseci di tipo p (positivo)**.



Gruppi 3A e 4A della tavola periodica

3A	4A
B	C
Al	Si
Ga	Ge
In	Sn

L'atomo di boro fornisce un livello di energia detto "livello accettore che è leggermente più alto del livello più elevato della banda di valenza piena del silicio. Quando un elettrone di valenza di un atomo di silicio vicino riempie la lacuna dell'elettrone mancante, questo elettrone viene elevato al livello accettore e crea uno ione di boro negativo. In questo processo si crea una lacuna elettronica nel reticolo cristallino del silicio che agisce come portatore di carica positivo.

DISPOSITIVI A SEMICONDUTTORE

Per le loro peculiari proprietà elettriche, i semiconduttori vengono impiegati in dispositivi che assolvono a specifiche funzioni elettroniche.

I *principali vantaggi dei dispositivi a semiconduttore* sono:

- Le piccole dimensioni
- Il basso consumo di energia
- L'assenza di tempo di riscaldamento.
 - Un piccolo chip di silicio può incorporare un gran numero di circuiti, di dimensioni estremamente ridotte, che forniscono molteplici funzioni elettroniche.

Giunzione raddrizzatrice p-n

→ **Diodo** (raddrizzatore): dispositivo elettronico che consente alla corrente di fluire solo in una direzione

La giunzione raddrizzatrice p-n è realizzata su di un unico semiconduttore, che viene drogato in modo tale da essere da un lato di tipo n e dall'altro lato di tipo p. Si devono usare materiali semiconduttori monocristallini perché ai bordi dei grani si verificherebbero fenomeni elettrici che risulterebbero deleteri per il funzionamento.

In assenza di un potenziale sulla giunzione p-n, le lacune costituiscono i portatori dominanti nel lato p, mentre gli elettroni in quello n. Alla giunzione p-n si può applicare un potenziale elettrico esterno con due differenti polarità tramite una batteria

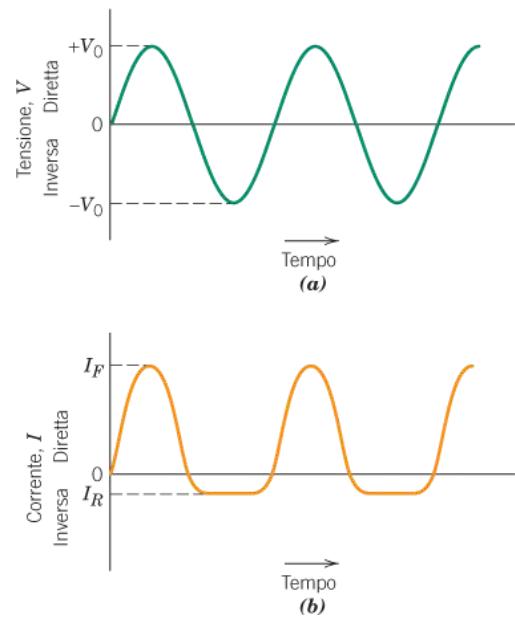
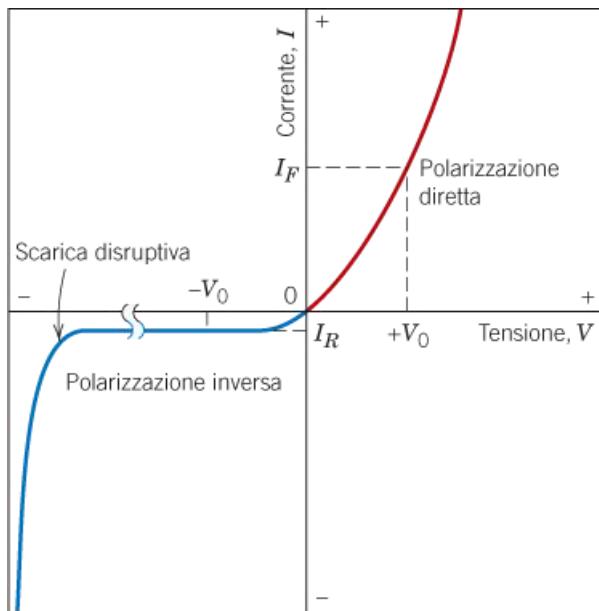
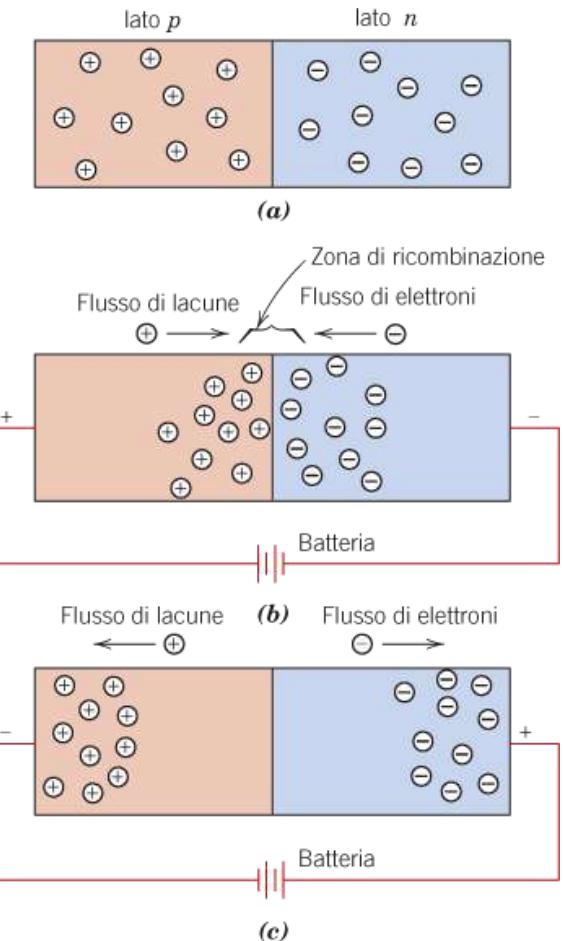
- **Polarizzazione diretta:** Il polo positivo della batteria viene connesso al lato p e quello negativo al lato n
- **Polarizzazione inversa:** il polo positivo della batteria viene connesso al lato n e quello negativo al lato p

Diretta (b):

Nell'esempio in figura si ha una polarizzazione diretta: le lacune nel lato p e gli elettroni nel lato n vengono attratti verso la giunzione. Man mano che gli elettroni e le lacune si incontrano in prossimità della giunzione, si combinano e si annullano reciprocamente (elettrone + lacuna = energia). Pertanto, con questo tipo di polarizzazione, fluiscono attraverso il semiconduttore e verso la giunzione un gran numero di portatori di carica, fornendo un'apprezzabile corrente, con bassa resistività.

Inversa (c):

Sia le lacune che gli elettroni, come portatori dominanti, vengono allontanati rapidamente dalla giunzione; questa separazione delle cariche positive e negative (o polarizzazione) lascia sguarnita la regione della giunzione da portatori mobili di cariche. In tal caso non avviene alcun apprezzabile fenomeno di ricombinazione e la giunzione diviene, in queste condizioni, estremamente isolante.



Osserviamo l'andamento della corrente, prodotta da una tensione applicata. Se la tensione varia nel tempo in modo sinusoidale, si ottiene, per la polarizzazione inversa un flusso di corrente molto piccolo I_R , mentre, per la polarizzazione diretta, un flusso molto più grande I_F .

Transistor

I transistor sono in grado di effettuare due tipi di funzioni basilari:

- ★ Amplificare un segnale elettrico
- ★ Funzione di interruttori nei computer

I due tipi principali di transistor sono:

- Transistor a giunzione (o bimodali)
- Transistor semiconduttori a effetto di campo a ossidi metallici (MOSFET)

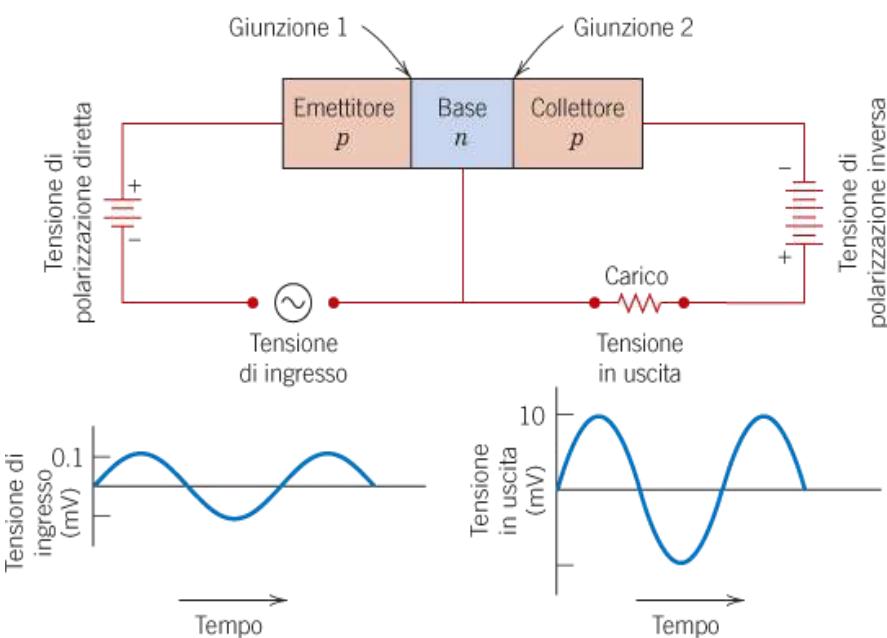
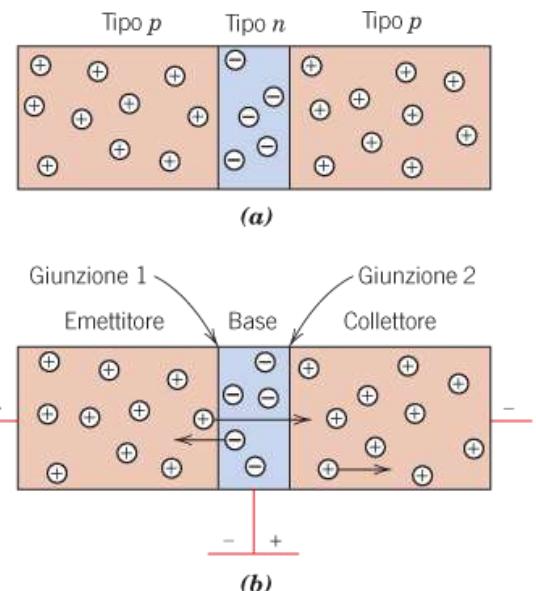
Transistor a giunzione

Il transistor a giunzione è formato da due giunzioni p-n in serie in modo da dar luogo a una configurazione tipo p-n-p.

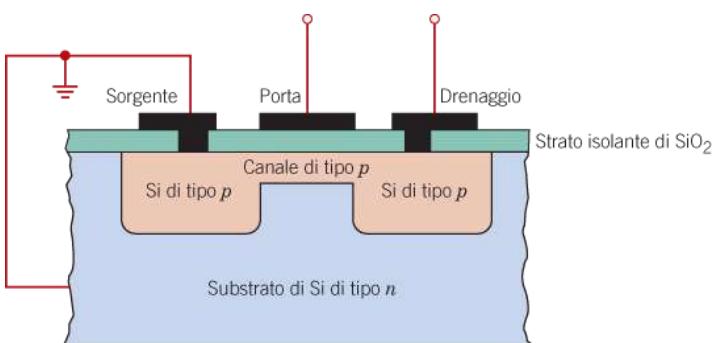
- Base: Regione molto sottile centrale di tipo n
- Collettore ed emettitore: Regioni laterali di tipo p.

Il circuito che comprende la giunzione emettitore-base (giunzione 1) è posto in polarizzazione diretta, mentre la giunzione base-collettore (giunzione 2) è posta in polarizzazione inversa.

Dal momento che l'emettitore è di tipo p e che la giunzione 1 ha polarizzazione diretta, un gran numero di lacune entra nella base. Essendo la base estremamente sottile, molte di queste lacune vengono trascinate via attraverso la base senza ricombinarsi con gli elettroni nella base, passano attraverso la giunzione 2 e infine raggiungono il collettore di tipo p. Le lacune a questo punto diventano parte del circuito emettitore-collettore.



Un piccolo incremento della tensione di ingresso nel circuito emettitore-base produce un grande incremento di corrente attraverso la giunzione 2. Questo grande incremento della corrente nel collettore si riflette anche in un grande incremento di tensione ai capi della resistenza di carico, che è anch'essa presente nel circuito. In tal modo è possibile amplificare un segnale di tensione facendolo passare attraverso un transistor a giunzione.



Mosfet

Un **MOSFET** è formato da due piccole isole di semiconduttore di tipo p, collegate da un canale di tipo p, create all'interno di un substrato di silicio di tipo n.

Su queste isole vengono realizzate appropriate connessioni metalliche (per la sorgente e il drenaggio); le isole vengono poi isolate dall'esterno mediante uno strato di

SiO_2 ottenuto per ossidazione superficiale. Sullo strato isolante viene quindi posto un ultimo connettore (**porta**).

Imponendo un campo elettrico sulla porta si modifica la conduttività del canale. Se, per esempio, si applica un campo positivo alla porta, i portatori di carica (in questo caso lacune) vengono spinti fuori dal canale e quindi la conduttività elettrica si riduce. Pertanto, piccole alterazioni del campo applicato alla porta produrranno variazioni relativamente ampie di corrente tra la sorgente e il drenaggio.

La differenza principale con i transistor a giunzione consiste nel fatto che la corrente di gate del MOSFET è di gran lunga minore della corrente di base di un transistor a giunzione.

→ I **MOSFET**, pertanto, vengono impiegati quando le sorgenti di segnale da amplificare hanno correnti abbastanza basse.

CONDUZIONE ELETTRICA NEI CERAMICI

Molti materiali ceramici sono usati come isolanti elettrici per correnti elettriche a bassa ed alta tensione → “**dielettrici**”

PROPRIETA' DEI DIELETTRICI

- **Costante dielettrica (k)**: Quando lo spazio tra le armature di un condensatore viene riempito con un dielettrico, la capacità del condensatore aumenta di un fattore k
 - $$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d}$$
- **Resistenza dielettrica**: Misura della capacità di un materiale di mantenere energia a tensione (voltaggio) elevata.
 - È definita dalla *tensione per unità di lunghezza* alla quale avviene la rottura del dielettrico e rappresenta il massimo campo elettrico che un dielettrico sopporta. Se si supera la resistenza dielettrica il dielettrico si rompe e la corrente fluisce.
- **Fattore di perdita dielettrica**: Se la tensione usata per mantenere una carica su un condensatore è sinusoidale, la corrente e la tensione sono sfasate di $90^\circ - \delta$, dove δ è l'angolo di perdita dielettrica
 - *Fattore di perdita dielettrica*: $k \cdot \tan(\delta)$
 - Rappresenta la misura della perdita di energia elettrica sotto forma di calore

MATERIALI CERAMICI ISOLANTI

I legami ionici e covalenti dei ceramici limitano la mobilità degli elettroni e degli ioni e quindi rendono questi materiali dei buoni isolanti elettrici

Porcellane elettriche: 50% argilla + 25 % feldspato

- Buona plasticità prima della cottura, ampio intervallo di temperatura di cottura, economico
- Alto fattore di perdita di potenza dovuto all'alta mobilità degli ioni alcalini

Steatite: 90% talco + 10 % argilla

- Buon isolante, basso fattore di perdita di potenza, resistenza all'impatto, basso assorbimento di umidità
- Dopo cottura la microstruttura sono cristalli di $MgSiO_3$ legati da una matrice vetrosa

Fosterite: Mg_3SiO_4 , non ha ioni alcalini nella fase vetrosa

- Maggiore resistività, bassa perdita dielettrica

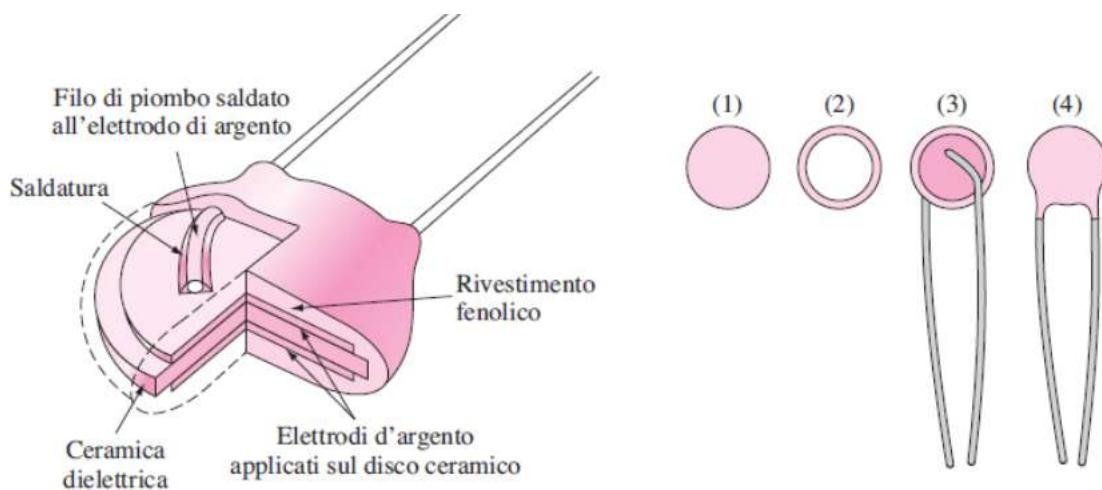
Allumina: Al_2O_3 , fase cristallina legata alla matrice vetrosa

- Alta resistenza dielettrica, bassa perdita dielettrica, alta resistenza meccanica
- La fase vetrosa è formata da una miscela di argilla, talco e fondenti alcalino-terrosi

MATERIALI CERAMICI PER CONDENSATORI

I ceramici sono usati come materiali dielettrici per condensatori, di cui i più diffusi sono i condensatori in disco ceramico

- Realizzati in titanato di bario ($BaTiO_3$) grazie alla sua costante dielettrica molto alta + additivi per aumentare la costante dielettrica ancora di più
- Uno strato di argento sulla superficie superiore e inferiore costituisce le armature
- Usati per circuiti elettronici ibridi ceramici con film spessi



SEMICONDUTTORI CERAMICI

molti composti ceramici hanno importanti proprietà di semiconduzione, sfruttate per il funzionamento di alcuni dispositivi elettrici.

→ **Termistore:** Resistore termicamente sensibile usato per la misura ed il controllo della temperatura

Il **termistore NTC** (con *coefficiente di temperatura negativo*) possiede la caratteristica per cui la conducibilità aumenta con la temperatura.

I materiali semiconduttori ceramici più comunemente utilizzati per il termistore NTC sono ossidi di soluzioni solide di Mn, Ni, Fe, Co e Cu, le cui combinazioni sono usate per ottenere l'intervallo richiesto di conducibilità elettrica in funzione della variazione di temperatura.

La conducibilità elettrica dei composti semiconduttori di ossidi metallici per termistori può essere controllata mediante la formazione di soluzioni solide di diversi composti di ossidi metallici. Combinando ossido metallici a bassa conducibilità con ossidi a alta conducibilità si ottengono proprietà intermedie

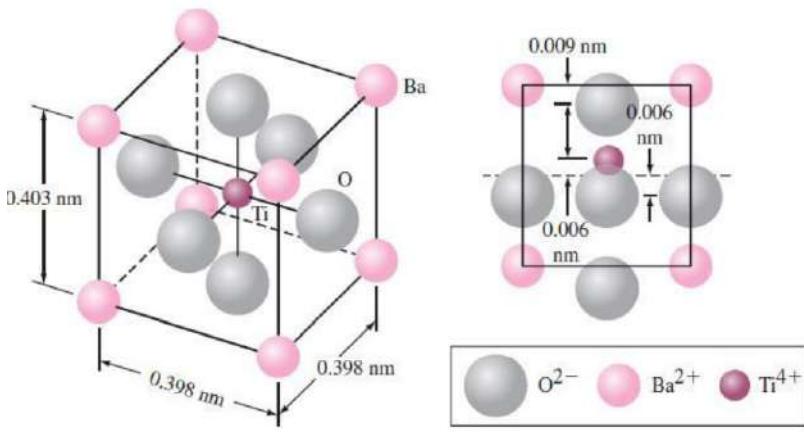
→ **Esempio:** la conducibilità di Fe_3O_4 è gradualmente ridotta aggiungendo gradualmente quantità crescenti di MgCr_2O_4 in soluzione solida.

CERAMICI FERROELETTRICI

Molti materiali ceramici cristallini ionici hanno celle elementari senza un centro di simmetria e, così, le loro celle elementari contengono piccoli dipoli elettrici

• **Esempio: Titanato di Bario (BaTiO_3)**

- Al di sopra dei 120°C ha una struttura cristallina cubica regolare simmetrica
- Al di sotto dei 120°C lo ione centrale Ti^{4+} e gli ioni O^{2-} si spostano in direzione opposta e creano un piccolo dipolo
 - La struttura cambia da *cubica* a leggermente *tetragonale*
 - La temperatura di 120°C è detta "**temperatura di Curie**"



Su scala maggiore, il momento di dipolo risultante in un volume unitario di titanato di bario è dato dalla somma dei piccoli momenti di dipolo. Se il materiale subisce raffreddamento lento passando attraverso la temperatura di Curie in presenza di un campo elettrico, i dipoli si allineano nella direzione del campo e generano un forte momento di dipolo.

Effetto piezoelettrico

- **Effetto piezoelettrico:** effetto elettromeccanico mediante il quale le forze meccaniche possono produrre su un materiale ferroelettrico una risposta elettrica, oppure le forze elettriche possono produrre una risposta meccanica

Consideriamo un materiale ferroelettrico che ha un momento di dipolo risultante dovuto all'allineamento dei piccoli dipoli: avrà un eccesso di carica positiva su un lato e carica negativa sull'altro lato.

- *Applico sforzi di compressione* (forza meccanica): gli sforzi riducono la lunghezza del campione e quindi la distanza tra i dipoli, e quindi di riduce anche l'intero momento di dipolo. La variazione del momento di dipolo cambia la densità di carica agli estremi del campione e quindi la differenza di potenziale tra i lati del campione (risposta elettrica)
- *Applico un campo elettrico ai lati del campione* (forza elettrica): la variazione della densità di carica provocherà nel campione una variazione dimensionale nella direzione del campo applicato (risposta meccanica)

