

In CCC $h+k+l = \text{pari}$

In CFC h, k, l tutti 'pari' o tutti 'dispari'

vedere tabelle slide. ad esempio di diffrazione.

DIFETTI DI SUPERFICIE (Bordi di grano)

Due cristalli adiacenti non sono orientati nello stesso modo

Le zone a maggiore energia (i bordi di grano) sono instabili e potrebbero evolvere a lungo tempo. Se fornita energia potrebbero esserci dei fenomeni di trasformazione (esempio fenomeni di ricristallizzazione).

Possono avvenire fenomeni migratori; in corrispondenza dei bordi di grano si ha più disordine (diffusione allo stato solido).

I bordi di grano sono un ostacolo alla deformazione plastica.

Se si vuole massimizzare la resistenza bisogna avere tanti grani. ^{Tuttavia} Se si vuole limitare la resistenza al grip non bisogna avere troppi bordi di grano (l'ideale sarebbe non averne).

Come possiamo osservare dei bordi di grano?

Con un microscopio ottico non distinguiamo nulla se il polino è lucidato.

deposito quindi sulle superficie ^{qualche poco e da} ~~in~~ in ~~vece~~ vece -
 la superficie diventa rugosa e m' ~~mitigazione~~ e
 notare zone come in corrispondenza dei bordi
 di grano - Se insisto con la corrosione della
 superficie potrei notare diversi comportamenti di
 grani orientati diversamente.

Si può stabilire se il grano cristallino è
 più o meno fine. Si osserva la superficie
 dove compare un bordo di grano - Si
 conta il numero di grani all'interno di un
 quadrato $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ad ingrandimento $100\times$
 N è il numero di grani nel quadrato

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

n è l'indice di finezza del grano.

Se i bordi di grano sono a piccolo angolo
 più sono facili da ricordare

$\theta < 20$ piccolo angolo

$\theta > 20$ altro angolo.

Per ricordare n' possono usare dei semipiani di
 atomi (di fetti) o dislocazioni.

FORMAZIONE dei GRANI CRISTALLINI

Si possono formare durante

- solidificazioni
- se materiale è allo stato solido si possono formare cristalli nuovi o possono precipitare cristalli allo stato solido.

La formazione è divisa in 3 stati:

- diffusione allo stato liquido o solido
- nucleazione
- crescita.

Solidificazioni e

Allo stato liquido gli atomi sono liberi di muoversi. Si possono presentare tantissime combinazioni di atomi. Si può formare una combinazione ordinata caratteristica dello stato solido. Questa configurazione può essere persa (edac è embrion) oppure gli atomi possono rimanere in quella configurazione (nucleo). In questo caso ci saranno atomi che lasceranno lo stato liquido per unirsi alla configurazione. Si ha la crescita del nucleo. Una volta che tutto pare allo stato solido si hanno i bordi di grano perché i nuclei sono nati tra loro.

Embrione stabile o instabile? Ragionare su grandezze termodinamiche.

- A temperature $< T_f$ (fusione) il solido è più stabile del liquido. Si ha una diminuzione della energia libera del sistema. ($\Delta G_V < 0$)

ΔG_V variazione energia libero di volume.

- Tra nucleo e liquido si crea una superficie di separazione e bisogna fare lavoro ($\gamma > 0$).

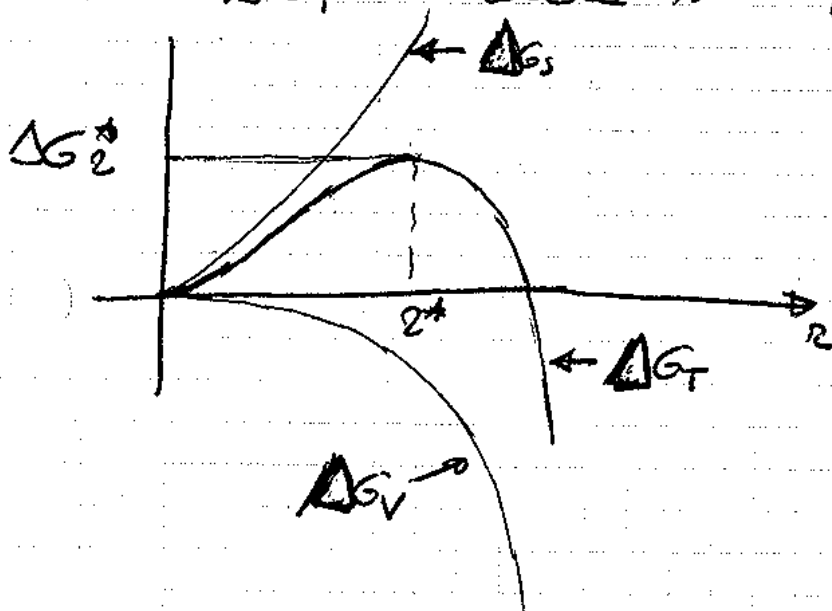
γ tensione superficiale.

$$\Delta G_T = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma$$

ΔG_T variaz. di energia libera totale

Se $\Delta G_T < 0$ allora si ha formazione del nucleo

Se $\Delta G_T > 0$ allora si ha formazione dell'embrione.



$$\Delta G_S = 4 \pi r^2 \gamma$$

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V$$

Sono possibili tantissimi raggi. la stabilità sta in base al raggio. Se $r < r^*$ instabile, invece se $r > r^*$ un aumento del raggio comporta una diminuzione di G_T e quindi quell'aggregato è stabile ed è destinato a crescere.

Teorema r^* (raggio critico).

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = \frac{4}{3} \cdot 2\pi r^2 \Delta G_v + 4 \cdot 2\pi \cdot r \cdot \gamma =$$

$$= 4\pi r (r\Delta G_v + 2\gamma) = 0$$

$r=0 \rightarrow$ soluzione impossibile

$$r = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = r^*$$

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \leftarrow \text{energia di attivazione per la nucleazione}$$

ΔG_v è influenzata dalla temperatura.

$\Delta T = T_f - T$ sottoraffreddamento: cioè quanto mi allontano dalla temperatura di equilibrio solid-liquido.

$$\Delta G_v = \Delta H_s - T \Delta S_s$$

$$\Delta H_s = H_s - H_l$$

$$\Delta S_s = S_s - S_l$$

entalpie
solidific.

entropie
solidific.

Se $T = T_f$ si ha che $G_{vs} - G_{vl} = 0 \rightarrow \Delta G_v = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta H_s - T_f \Delta S_s = 0 \Rightarrow \Delta S_s = \frac{\Delta H_s}{T_f}$$

Supponiamo che ΔS_s venga cost. al variare della temperatura.

$$\Delta G_v = \Delta H_s - T \frac{\Delta H_s}{T_f} = \Delta H_s \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) = \Delta H_s \frac{T_f - T}{T_f} =$$

$$= \Delta H_s \frac{\Delta T}{T_f}$$

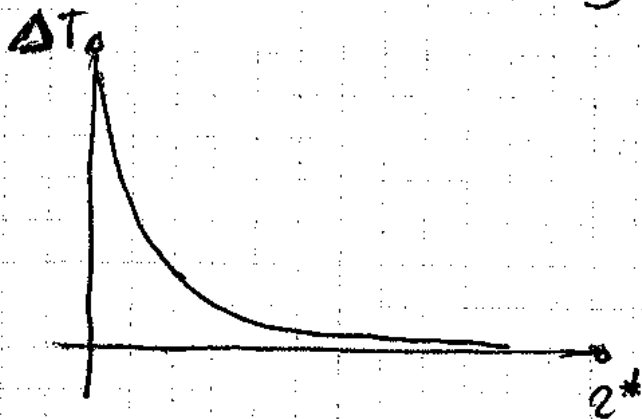
ΔH_s è minore di zero, anche ΔG_v è minore di zero. Di conseguenza $\Delta G_v = \frac{\Delta H_s}{T_f} \cdot \Delta T$.

Tanto ΔT è maggiore tanto $\frac{\Delta H_s}{T_f}$ più ΔG_v assume valori negativi.

Di conseguenza si ha

$$r^* = \frac{2\gamma T_f}{\Delta H_s \Delta T}$$

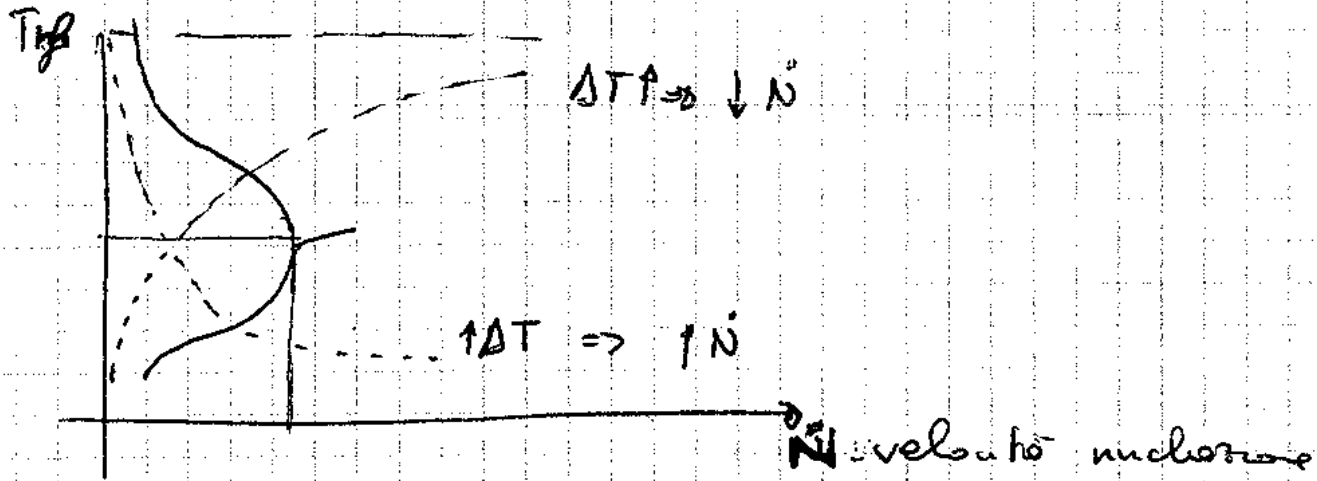
$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^2 T_f^2}{\Delta H_s^2 \Delta T^2}$$



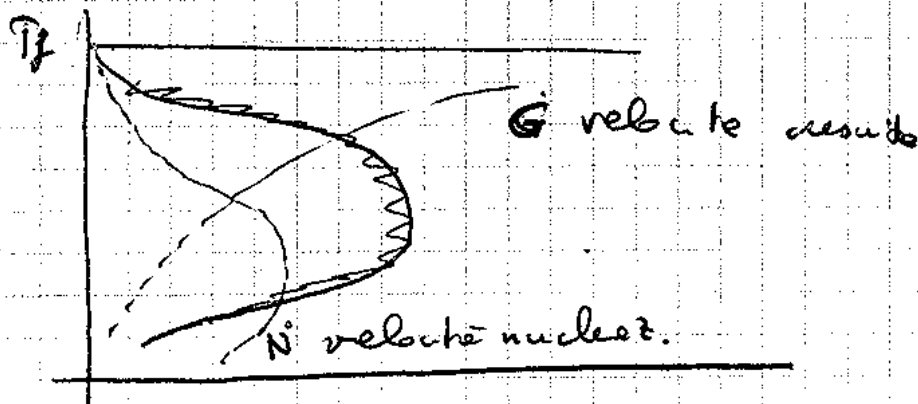
I nuclei crescono a spese del liquido, finché la solidificazione non è completa. Il processo di crescita non è favorito dal sottoraffreddamento (Sottoraff. favorisce nuclei, ma non crescita).

Aspetti cinetici:

Se $\Delta T \uparrow \Rightarrow \Delta G \downarrow$ si formano più nuclei ^{facilmente} stabili; ma $\Delta T \uparrow \Rightarrow$ i nuclei si formano più lentamente



Influenza della temperatura sulla velocità di crescita.



Se ΔT piccolo \rightarrow cristalli grandi \rightarrow pochi grani

Se ΔT grande \rightarrow cristalli piccoli \rightarrow tanti grani

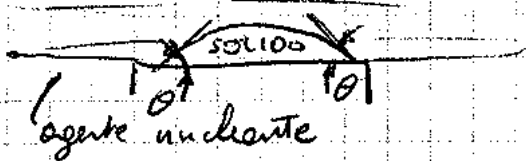
Questo è il caso di nucleazione OMOGENEA.

NUCLEAZIONE ETEROGENEA

Si ha un agente nucleante che favorisce la nucleazione

— Liquido —

Se agente nucleante è efficace



si ha che $\theta < 90^\circ$

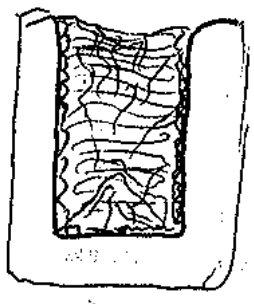
$$\gamma_{no/s} + \gamma_{sl} \cdot \cos \theta = \gamma_{no/l} \Rightarrow \gamma_{sl} \cos \theta > 0$$

Se $\theta < 90^\circ$ $\gamma_{no/s} < \gamma_{no/l}$

$\gamma_{n/s}$ tensione superficiale tra solido e agente nucl.
 $\gamma_{n/l}$ " " " " " liquido e " "
 $\gamma_{s/l}$ " " " " " solido e liquido

La nucl. eterogenea è favorita dal fatto che scompare la tensione superf. S/L per lasciare posto alle tens. sup. n/s e n/l compatte una energia.

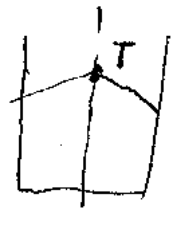
Cosa succede se si cola un metallo nello stampo?



Dimensioni diverse in zone diverse e forme diverse.

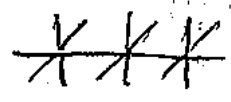
Vario allo stampo: grani equi-orientati

Si scaldano le pareti, mentre il cuore della colata è ancora liquido. Si crea così un gradiente di T. -



Meno a mano che si avvicina all'interno crescono i cristalli. Questi sono orientati perpendicolarmente alle pareti dello stampo (con "struttura colonnare").

I cristalli colonnari hanno una funzione strutturale



I cristalli colonnari possono da pezzi che hanno piani cristallografici

idonei

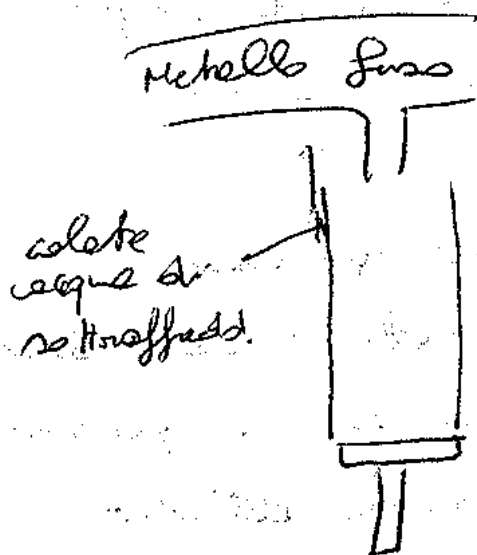
Se nel liquido si sono impresse queste saranno polarizzate nei bordi del grano, bisognerà fare dei

trattamenti termici sulla superficie.

Di solito è preferibile avere grani cristallini piccoli, ma deformazione plastica è più difficile (cioè il materiale è più resistente).

A loro tecnologia che costringono il materiale a raffreddarsi continuamente.

Colate semicontinue

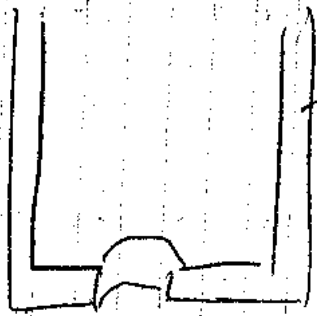


Quando il materiale è solidificato si abbassa il pistone e il solido scende lasciando posto ad altro liquido.

Colate continue: vedi slide

In alcuni casi è preferibile avere materiale solido monocristallino. Ad alte temperature si hanno meccanismi di scorrimento sui grani cristallini su altri grani. Se i cristalli si muovono si ha deformazione del materiale. Quindi ad alte temperature si preferisce avere pochi bordi di grano (il meglio è solo cristallo).

Per avere pochi cristalli bisogna avere poco raffreddamento



Lo stampo è in un forno ad una temperatura di poco $<$ rispetto a quella di fusione. Sulla base si ha una lamina di rame

raffreddatore da acqua. La solidificazione inizia dalla base e prosegue verticalmente. Si fanno pochi cristalli diretti lungo l'asse. Come fare ad avere un solo cristallo?

Si usa la tecnologia precedente e si regola lo stampo in modo cilindrico in alto e fuso elicoidale. Con questa fuso si fa un singolo cristallo.

MONO CRISTALLO di SILICIO

C'è un bagno di silicio fuso a T eppure $>$ a T_f . sulla superficie viene appoggiato un monocristallo di Si e viene mantenuto in rotazione, il liquido è in contatto con il seme diverte a $T < T_f$ e inizia a solidificare.