

Università degli Studi di Trieste
Dipartimento di Ingegneria e Architettura
A.A. 2019-2020

Corso di Laurea in Ingegneria Civile ed Ambientale
Corso di Chimica e Tecnologia dei Materiali

Modulo 2: Tecnologia dei Materiali

- Lezione 1: Strutture nei Materiali -

Barbara Codan
bcodan@units.it

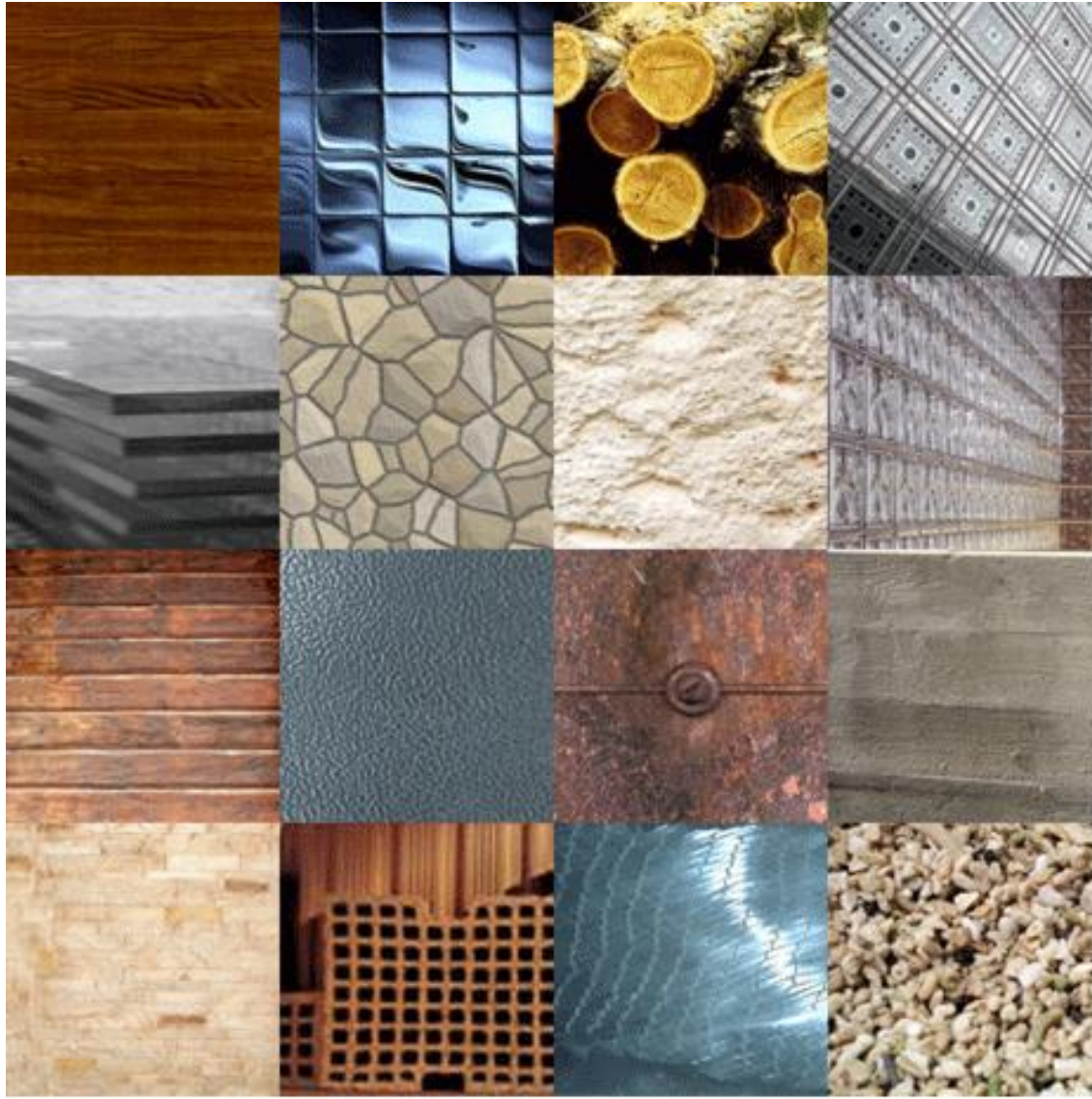
Dipartimento di Ingegneria e Architettura
Università degli Studi di Trieste

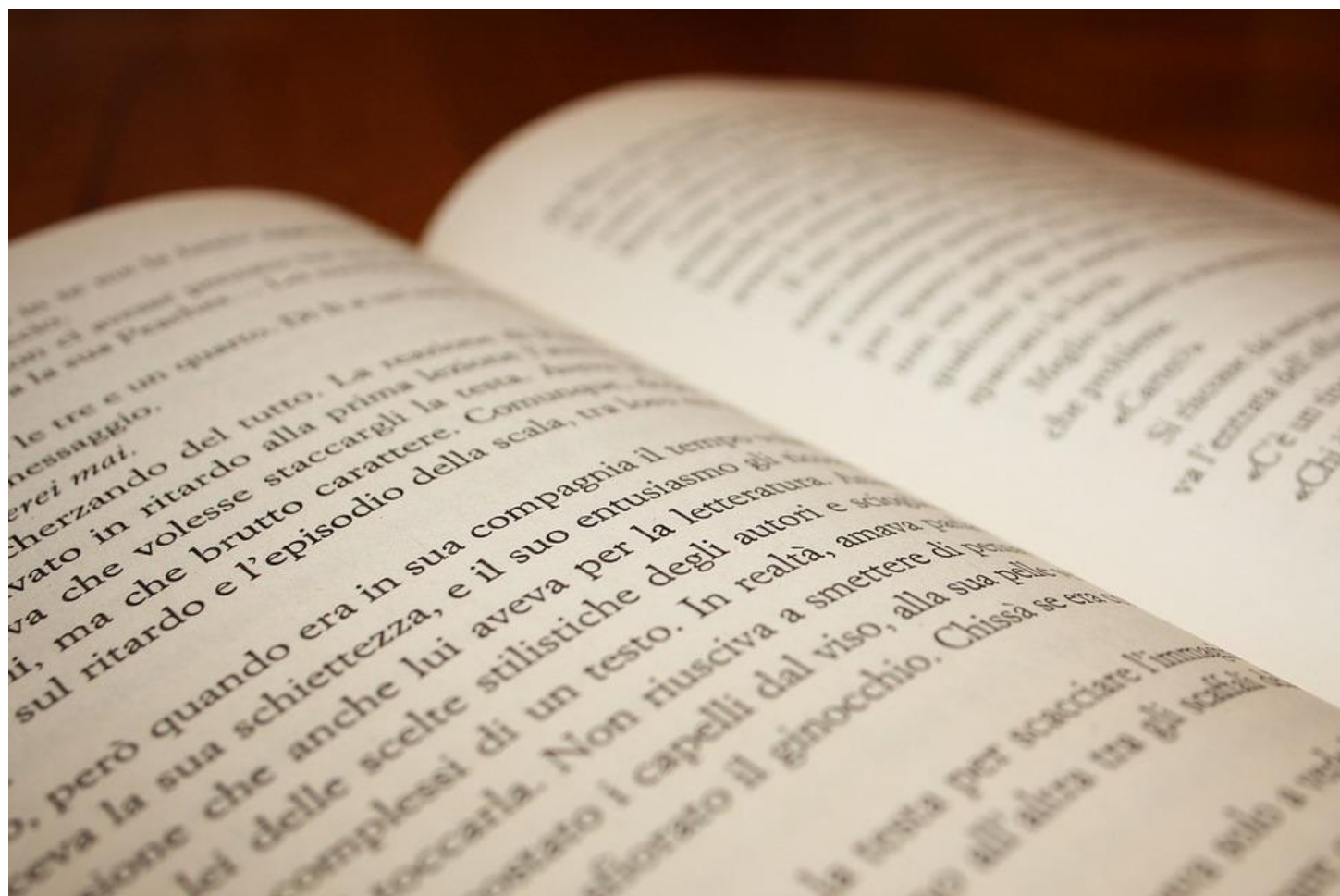
Contenuti

- Introduzione
- Materiali: ruolo delle strutture alle varie scale
- Lo stato solido (rinfrescata su quanto visto in chimica)
- Legami (rinfrescata su quanto visto in chimica)
- Strutture polimeriche
- Difetti di struttura nei materiali

MATERIALI

Il linguaggio dell'ingegneria







Marc Tran



Le parole in un libro...

... i materiali per l'ingegneria



Definizione di materia

La **materia** di cui è formato il mondo è composta da particelle discrete aventi una grandezza submicroscopica, le cui leggi sul comportamento sono definite dalle teorie atomiche.

Gli stati di organizzazione della materia sono vari:

Disordine completo



Ordine parziale (a corto raggio)



Ordine perfetto (quasi)

Stato gassoso



Stato liquido



Stato solido

I materiali possono essere definiti come sostanze dalle quali ogni cosa è composta o fatta

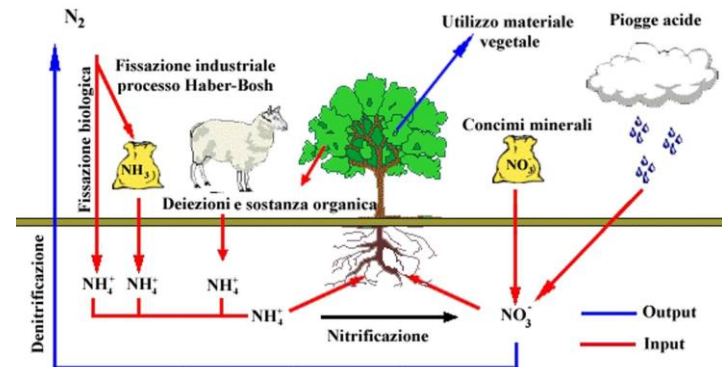
I materiali (o meglio la materia) si ottengono dalla crosta terrestre e dall'atmosfera



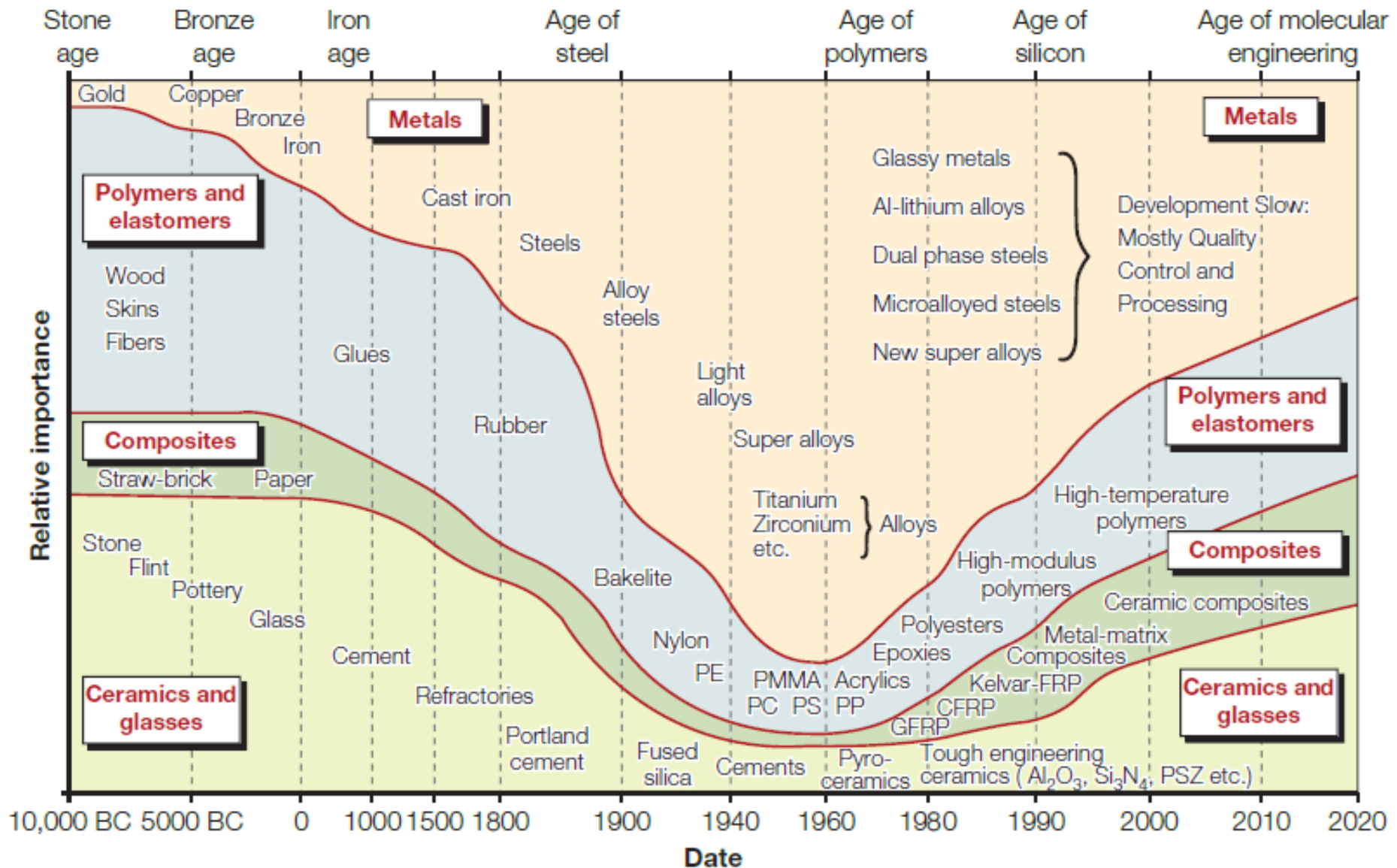
Esempi:

Silicio e Ferro costituiscono rispettivamente il 27,7% ed il 4,75% in peso della crosta terrestre.

Azoto e Ossigeno costituiscono rispettivamente il 78% ed il 21% in volume dell'aria secca.

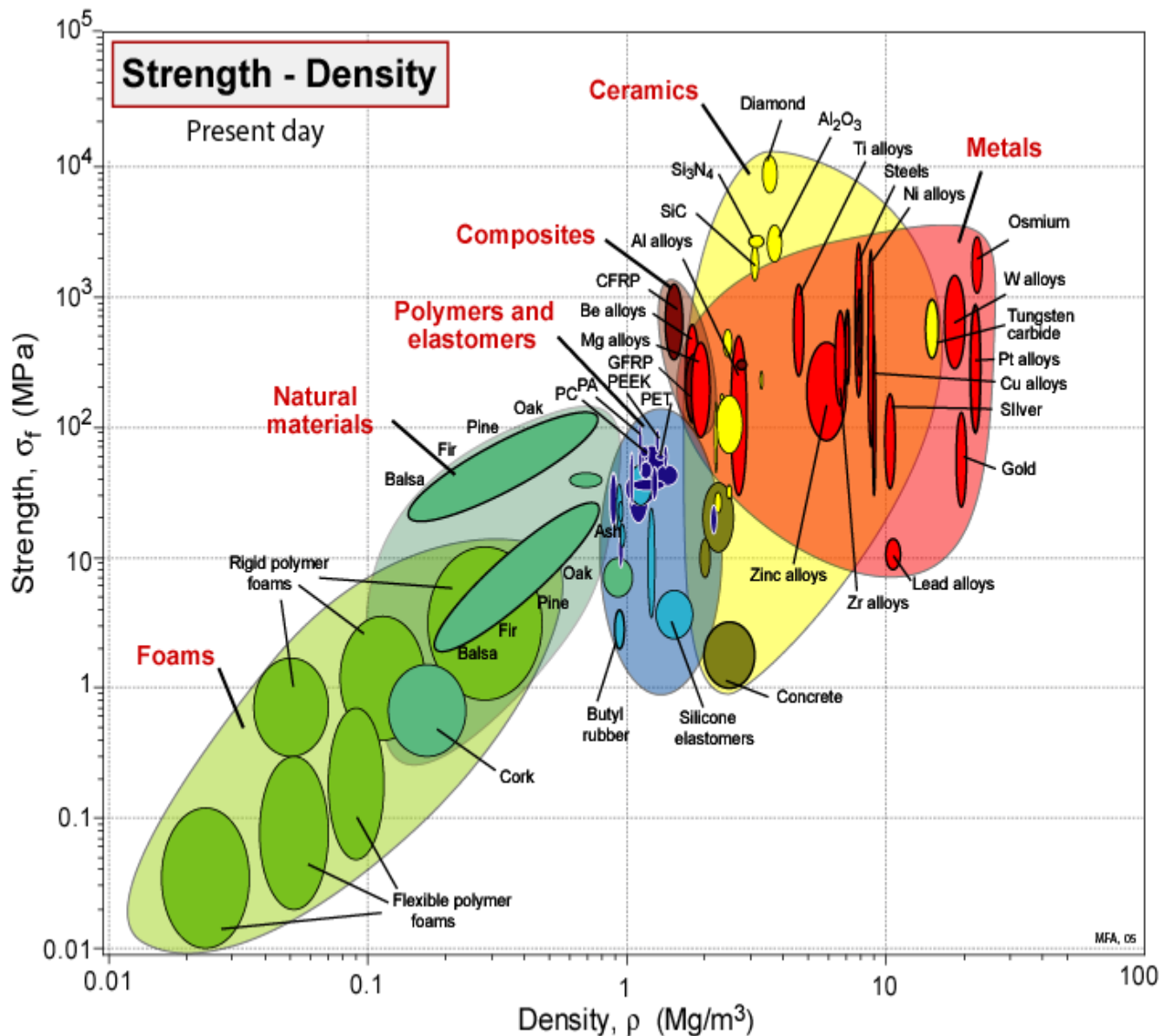


Evoluzione dei Materiali



Evoluzione dei Materiali

- sempre più materiali a disposizione -



21st Century

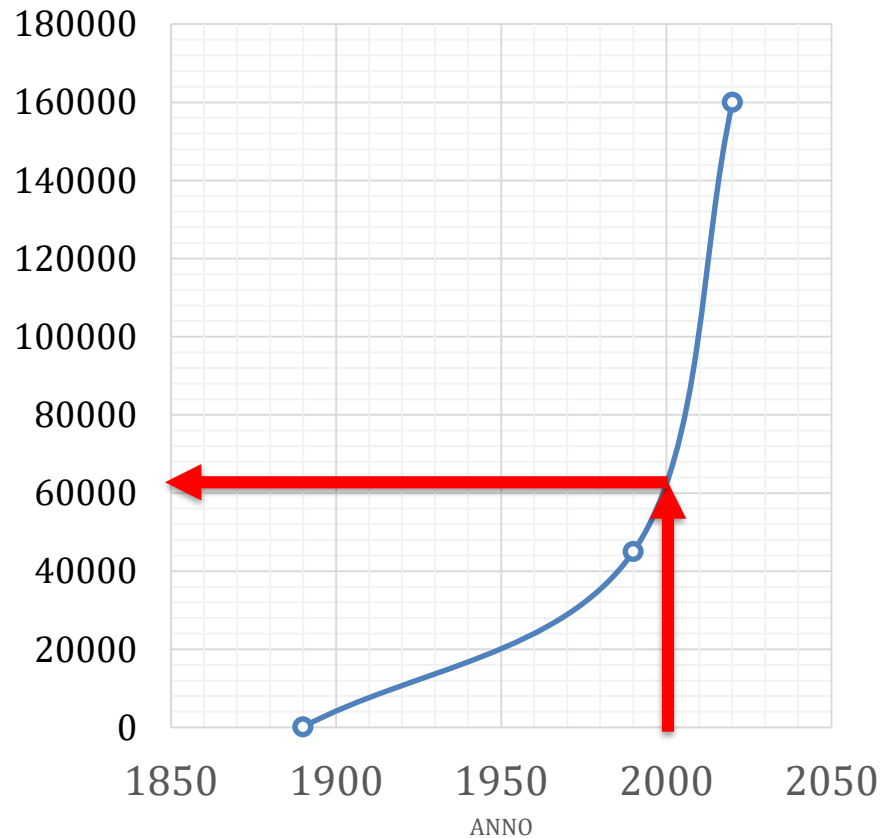
Tipologie di materiali

Il numero dei
**materiali a disposizione
dei progettisti**
è ampio e in espansione:

1890: 100 circa

1990: 45.000 circa

2020: 160.000 circa

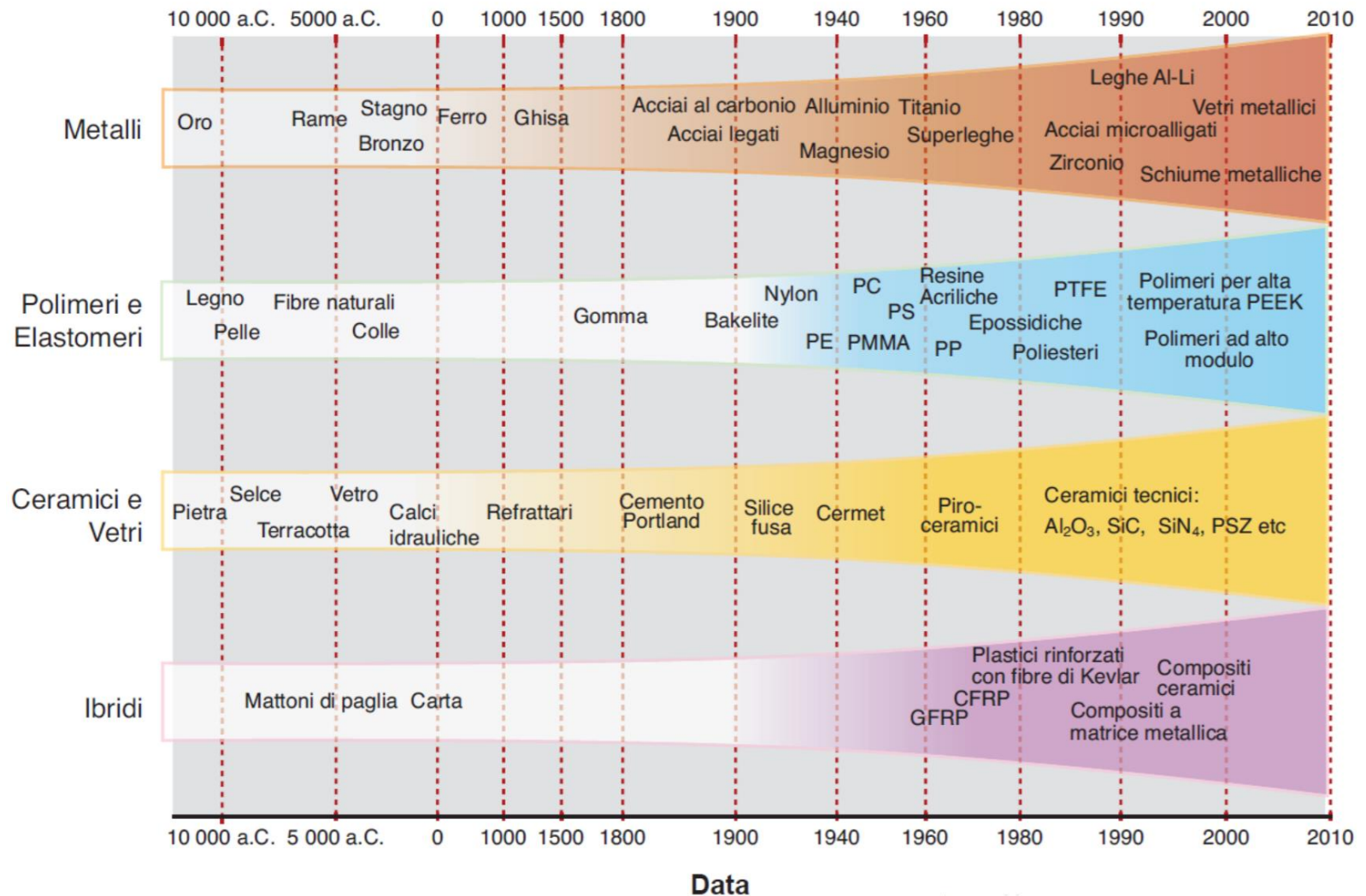


“...al progettista e al produttore si presenta infatti un campo di possibilità enorme e crescente, in cui scelta dei materiali e scelta dei processi di trasformazione possono combinarsi, dando luogo a quella che è stata definita „iperscelta“: per un dato prodotto non c'è più un solo materiale che si impone con piena evidenza, come scelta quasi obbligata; esistono invece diversi materiali in concorrenza tra loro.”

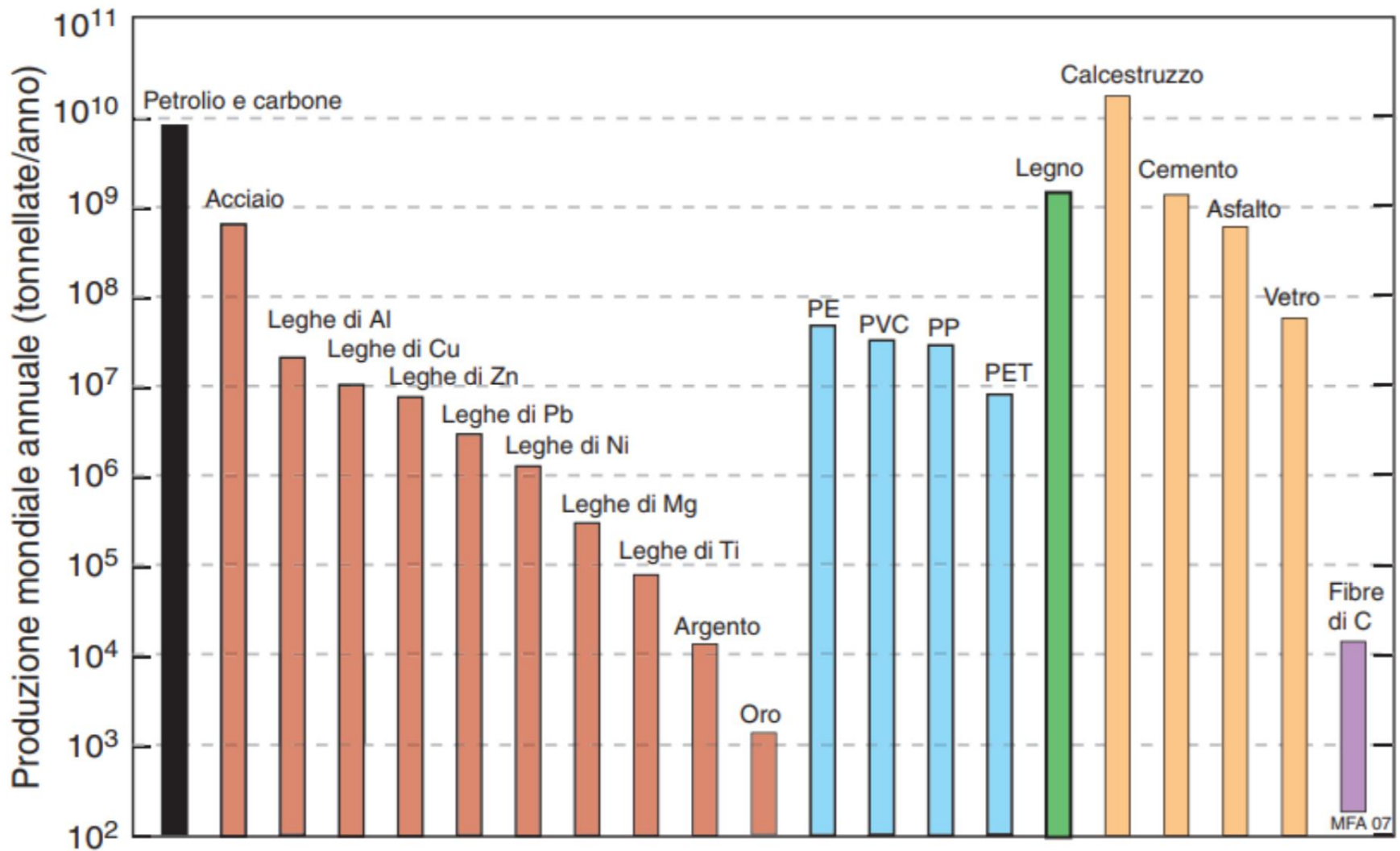
E. Manzini, La materia dell'invenzione



Evoluzione dei materiali nel tempo



Produzione annuale di materiali



Ashby, Shercliff, Cebon (2013)



Stati della materia

Disordine completo



Ordine parziale (a corto raggio)



Ordine perfetto (quasi)

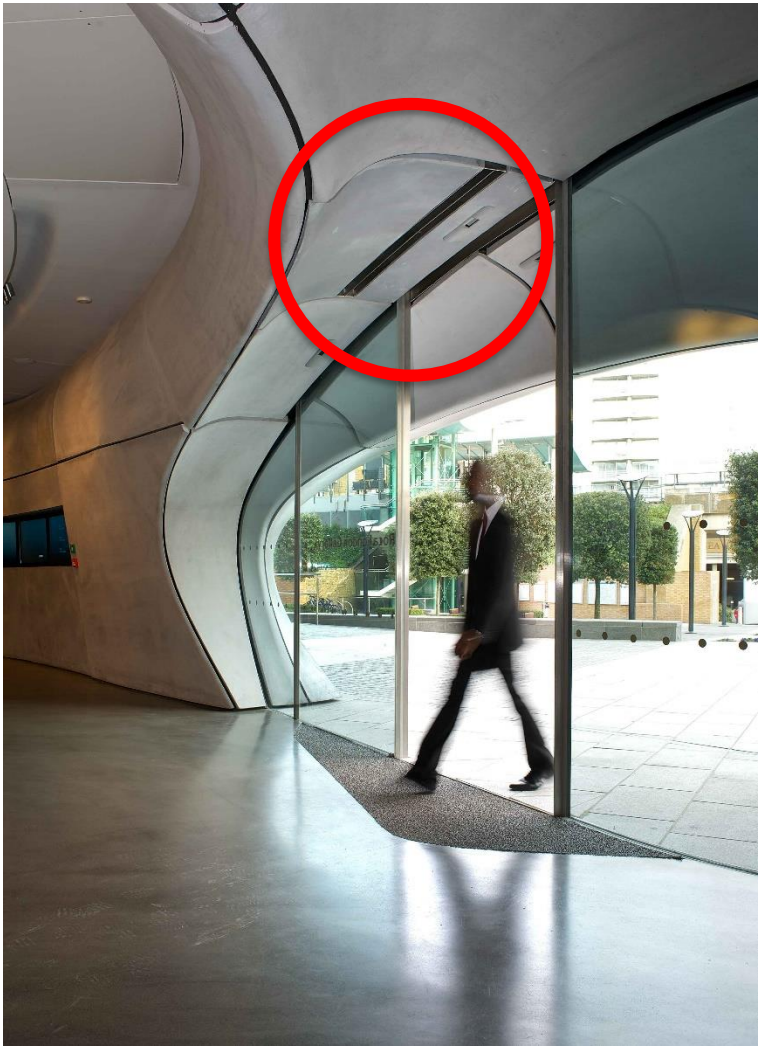
Stato gassoso



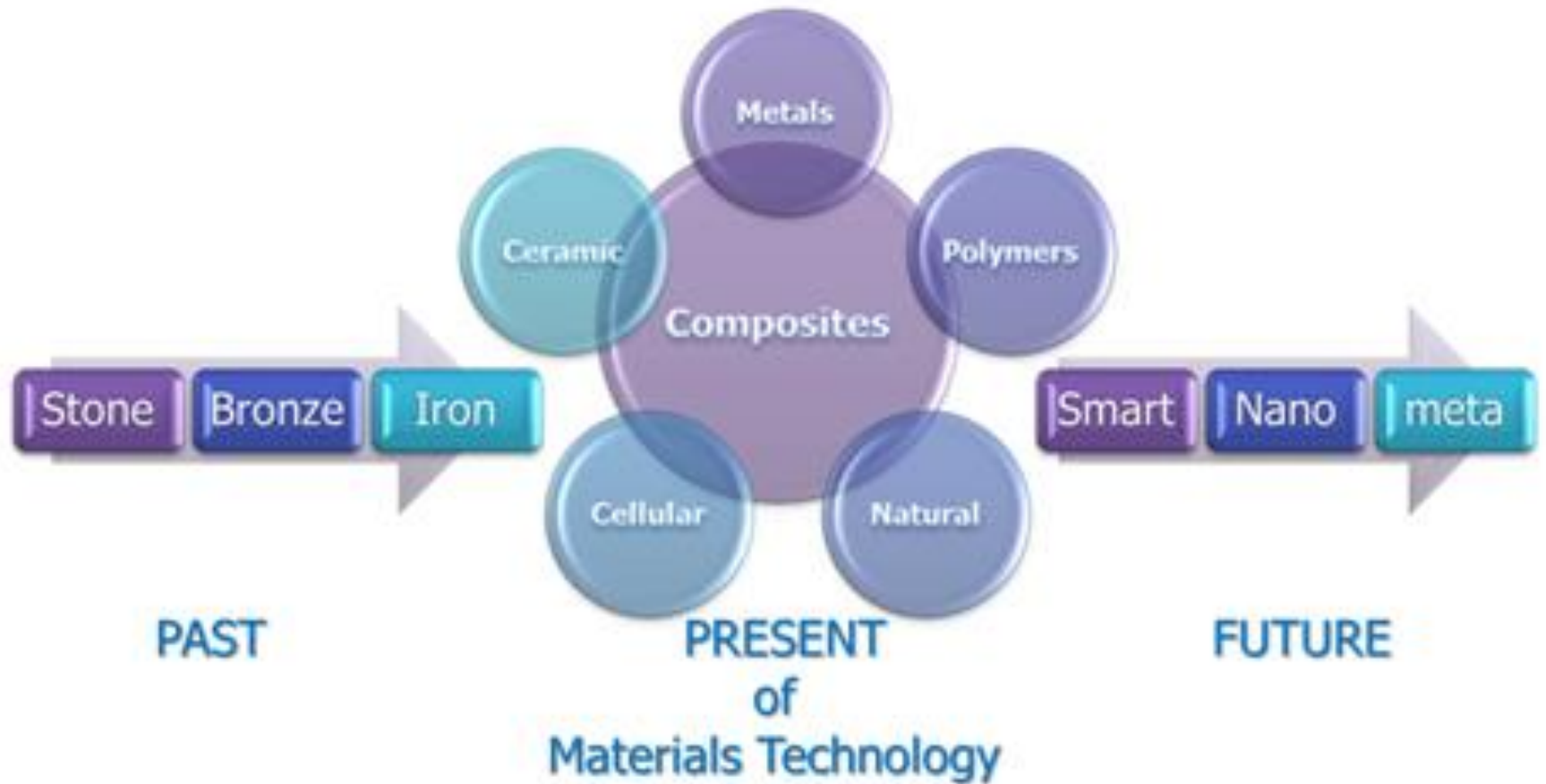
Stato liquido



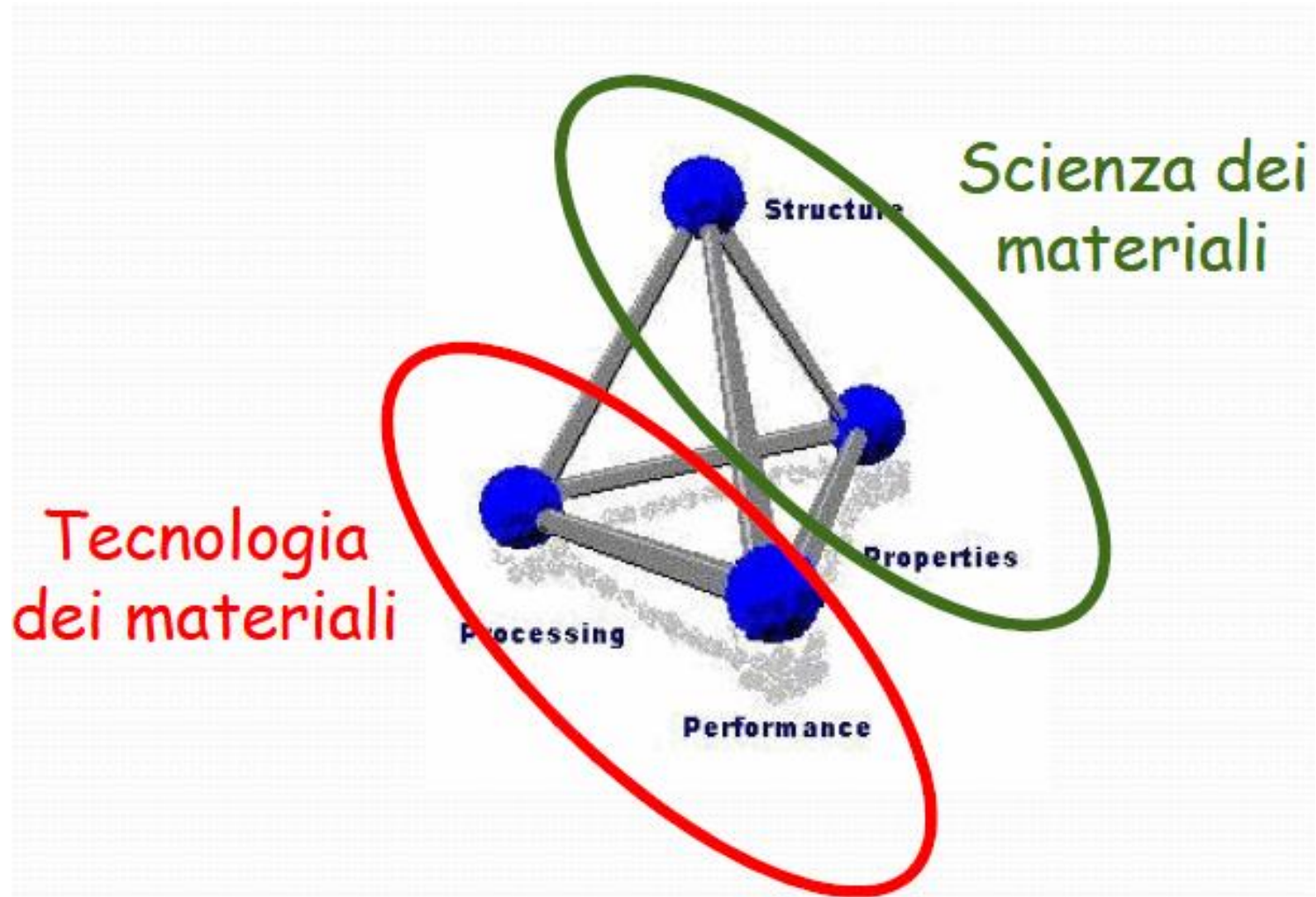
Stato solido



Evoluzione dei Materiali

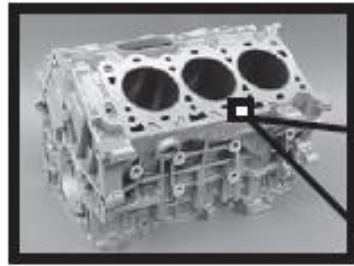


Scienza e Tecnologia dei Materiali



Scienza e Tecnologia dei Materiali

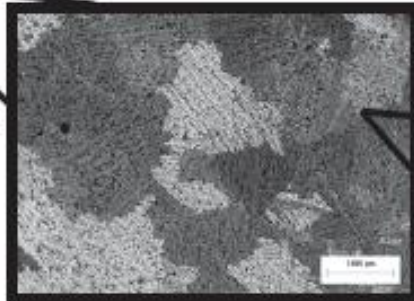
Rapporto tra struttura e proprietà - una visione «classica»



Macro-Scale Structure
Engine Block
≅ upto 1 meter

Performance Criteria

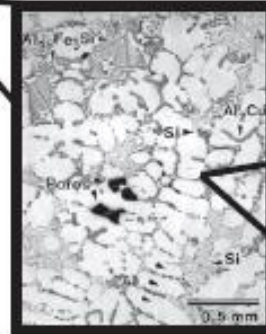
- Power generated
- Efficiency
- Durability
- Cost



Microstructure
- Grains
≅ 1 – 10 millimeters

Properties affected

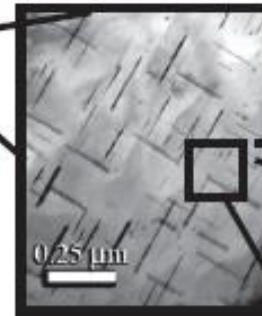
- High cycle fatigue
- Ductility



Microstructure
- Dendrites & Phases
≅ 50 – 500 micrometers

Properties affected

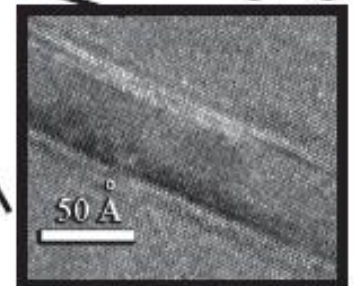
- Yield strength
- Ultimate tensile strength
- High cycle fatigue
- Low cycle fatigue
- Thermal Growth
- Ductility



Nano-structure
- Precipitates
≅ 3-100 nanometers

Properties affected

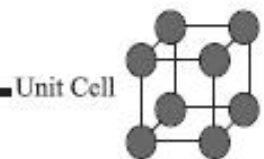
- Yield strength
- Ultimate tensile strength
- Low cycle fatigue
- Ductility



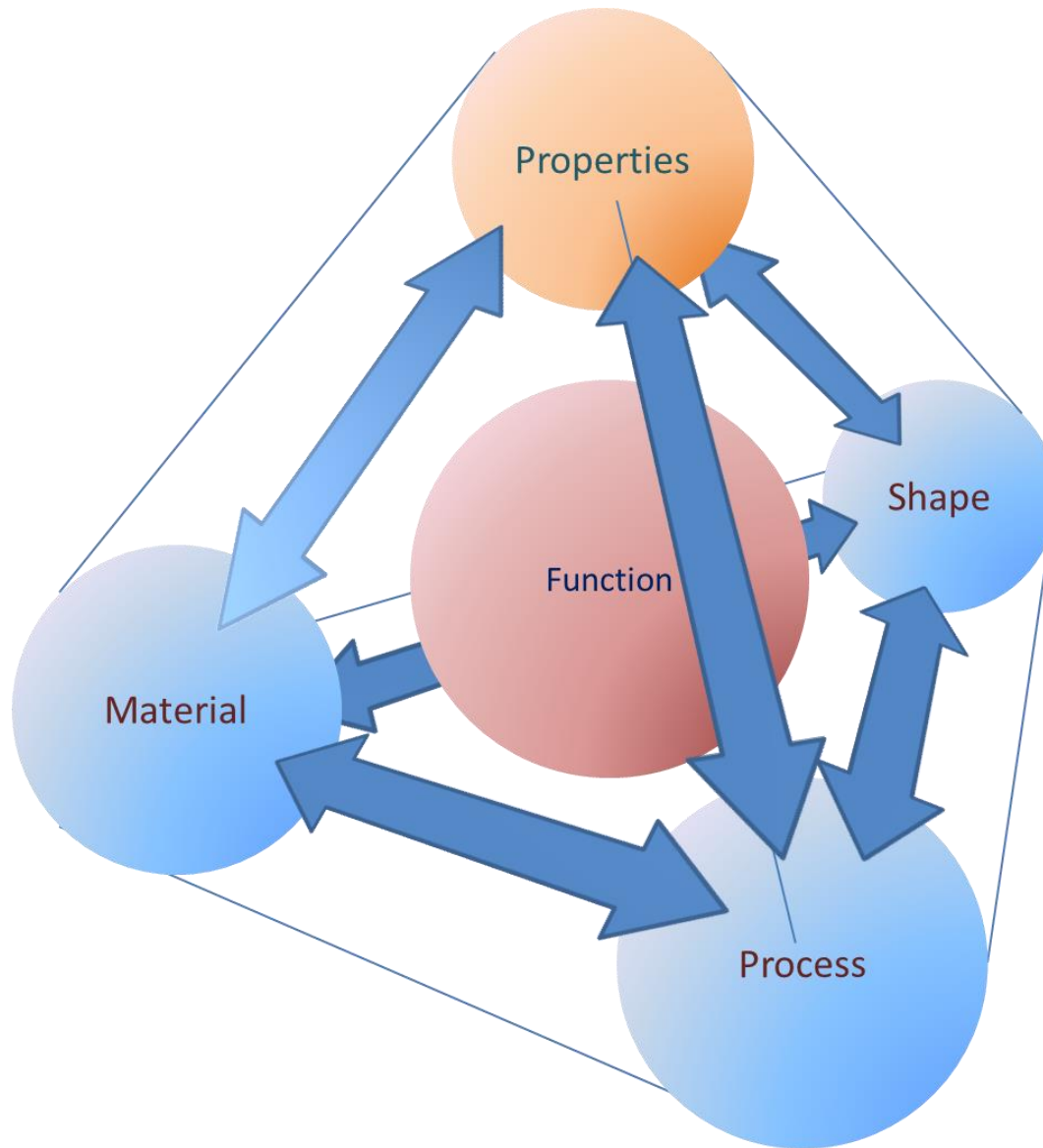
Atomic-scale structure
≅ 1-100 Angstroms

Properties affected

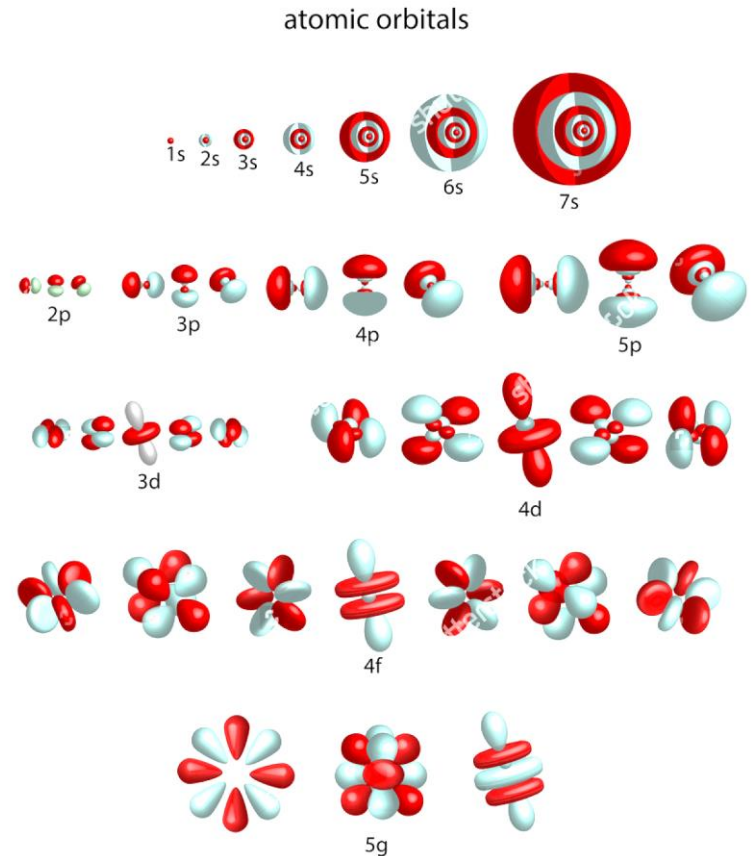
- Young's modulus
- Thermal Growth



Funzione – Materiali – Forma - Processo



*Le **proprietà dei materiali**
sono definite dalla
natura dei legami chimici,
dalla disposizione degli
atomi e
dalla microstruttura.*



Lo studio delle relazioni tra l'organizzazione a livello atomico, la microstruttura e le proprietà dei materiali, costituisce il campo della **scienza dei materiali**

Classi di materiali

I diversi materiali possono essere classificati secondo:

1. la composizione
2. le proprietà
3. la microstruttura



Classi di materiali: la struttura

- I materiali possono essere esaminati a **tre diversi livelli di dettaglio** per studiarne la struttura:
 1. Macroscopico (macrostruttura)
 2. Microscopico (microstruttura)
 3. Atomico o molecolare (struttura atomica o molecolare)

Macrostruttura

*Lo studio macroscopico prevede un approccio di studio che parte dalle seguenti **ipotesi**:*

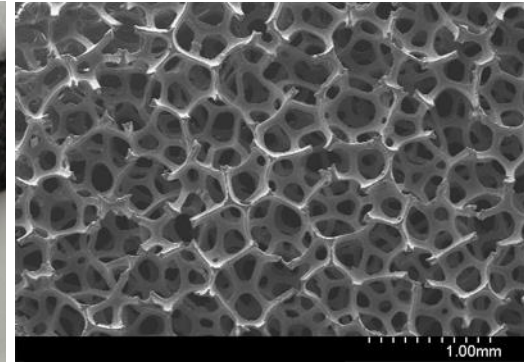
1. Il materiale è supposto continuo e omogeneo
2. Si considerano le sue proprietà medie, valide in tutto il volume.
3. Il materiale è isotropo se le sue proprietà sono le medesime in tutte le direzioni, altrimenti è anisotropo
4. Le proprietà vengono studiate con prove sperimentali su appositi provini rappresentativi dell'insieme del materiale

“MACRO” STRUTTURA

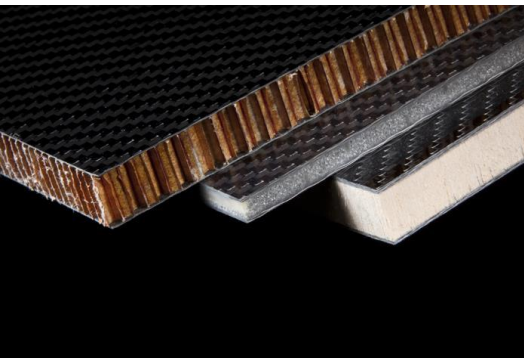
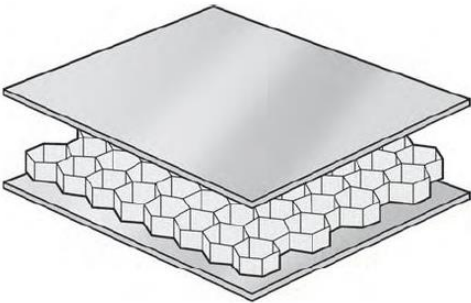


“MESO”STRUTTURA

Schiume



Struttura a Sandwich



Cartone



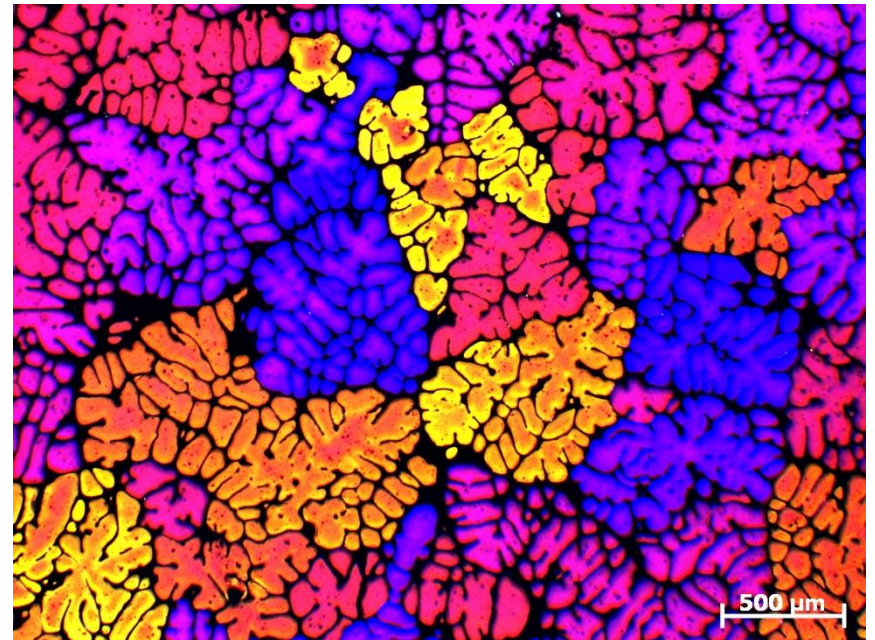
“MESO”STRUTTURE



Microstruttura

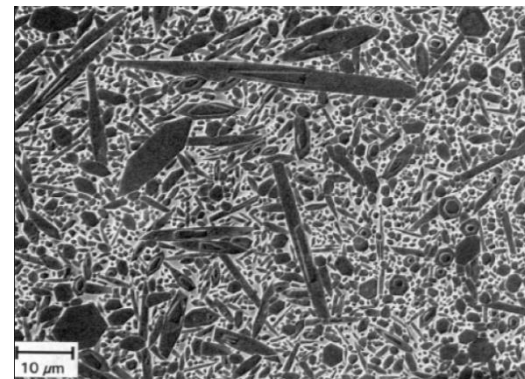
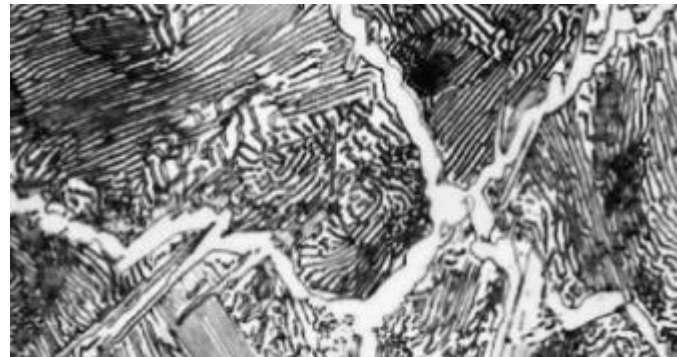
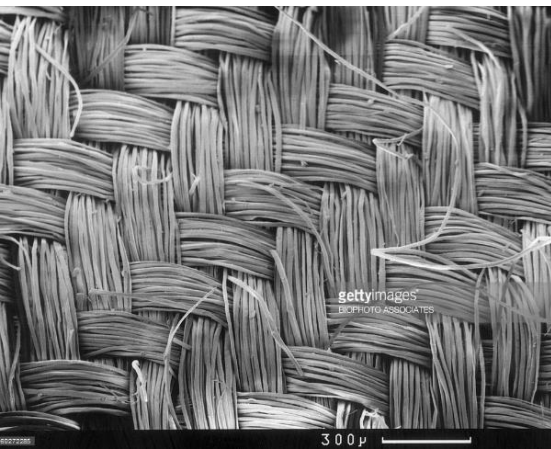
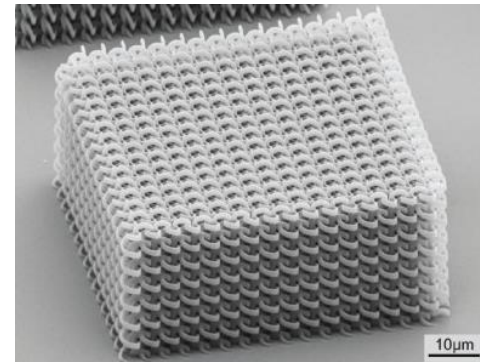
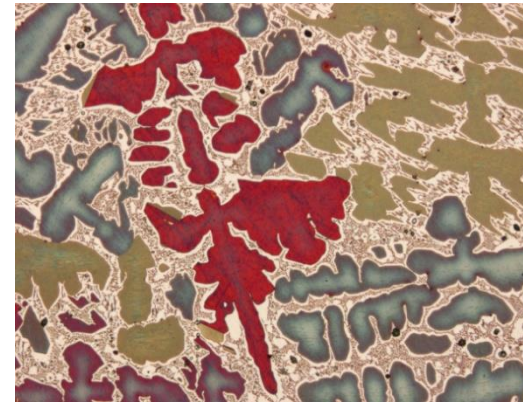
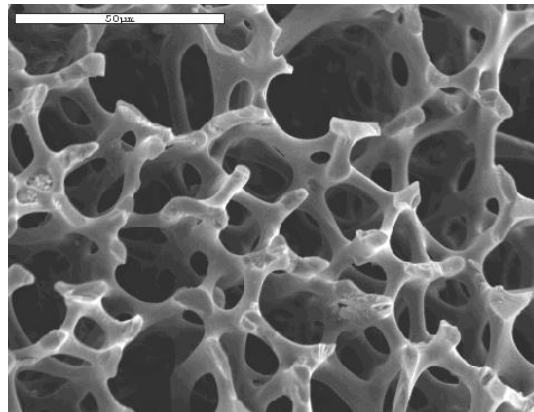
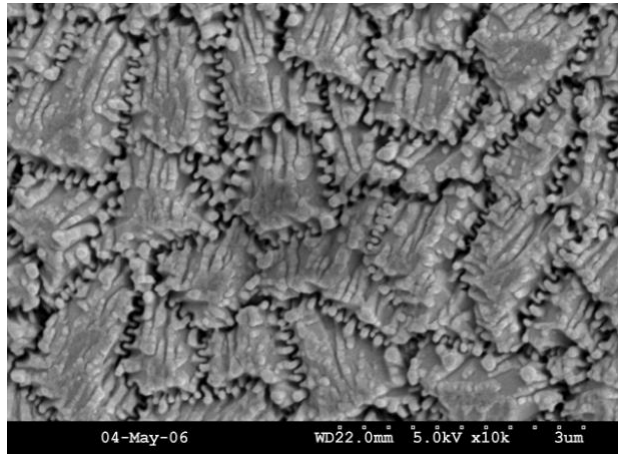
E' la struttura del materiale osservata **utilizzando un microscopio**.

In questo modo si possono individuare le singole fasi o particelle che costituiscono il materiale ed interagiscono fra loro per determinare il comportamento del materiale nel suo insieme.



MICROSTRUTTURE

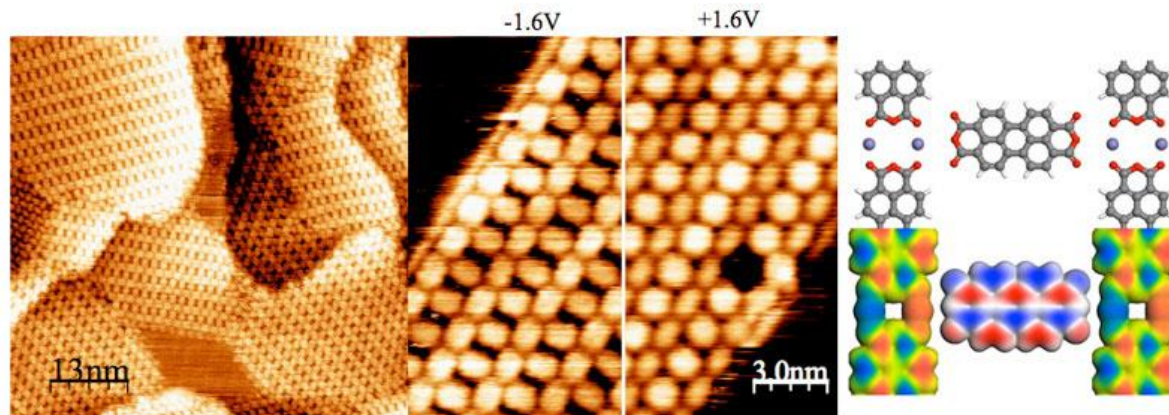
(scienza dei materiali “classica”)



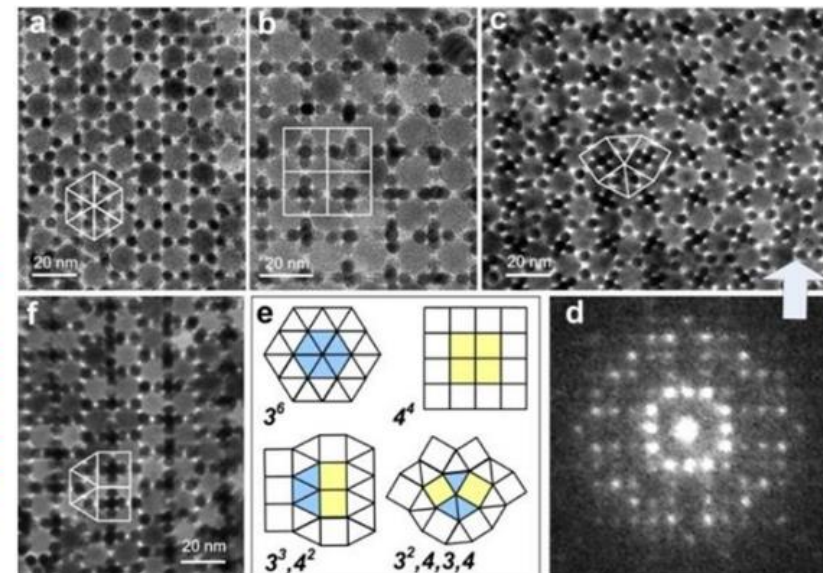
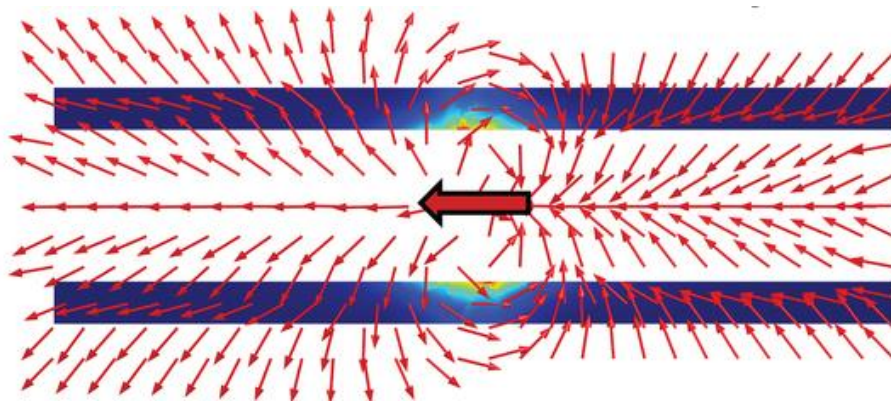
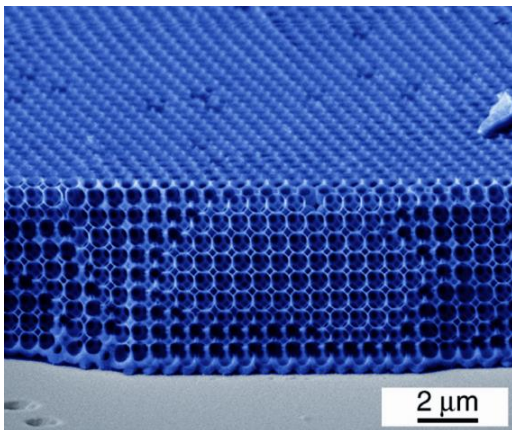
Struttura atomica o molecolare

*Il materiale viene studiato come **aggregato di atomi o molecole**; in tal modo è possibile correlare le proprietà dei materiali in base a:*

1. Natura dei legami
2. Dimensione delle molecole
3. Disposizione spaziale delle molecole
4. Presenza di difetti



NANOSTRUTTURE





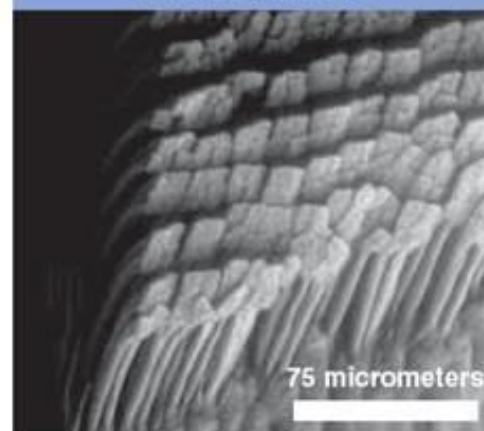
macrostructure



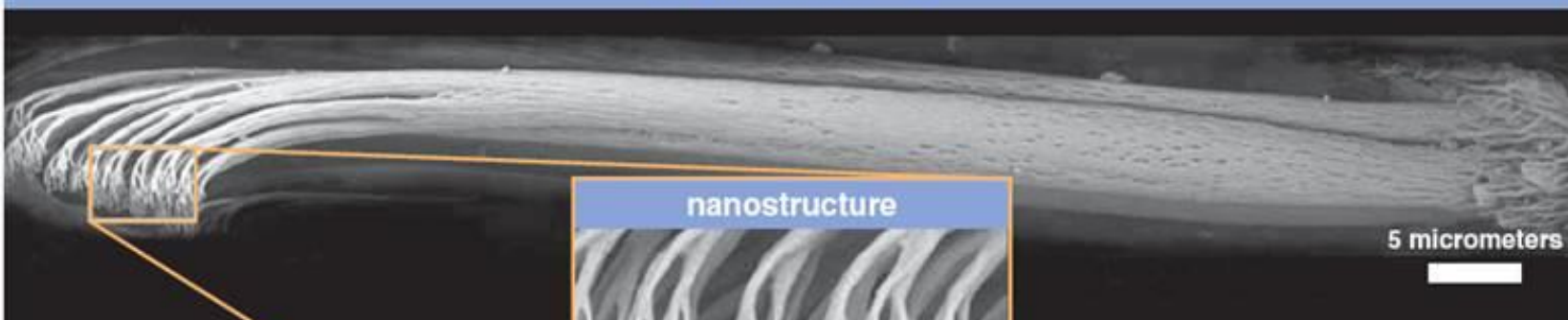
mesostructure



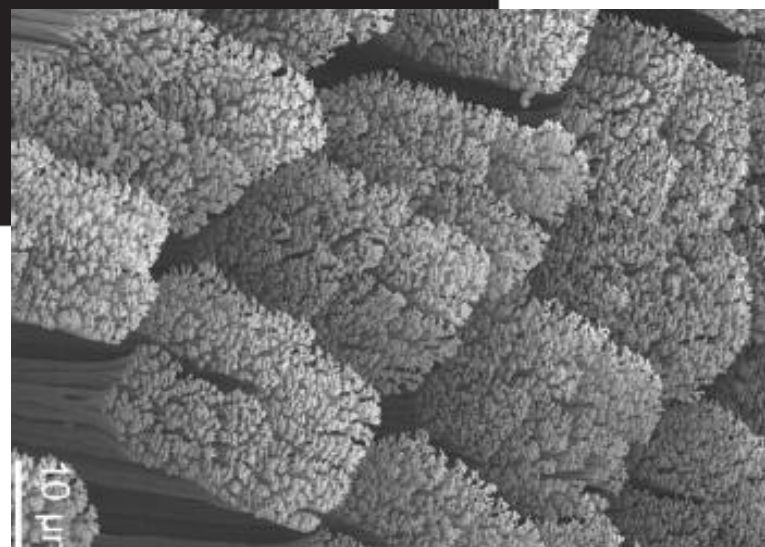
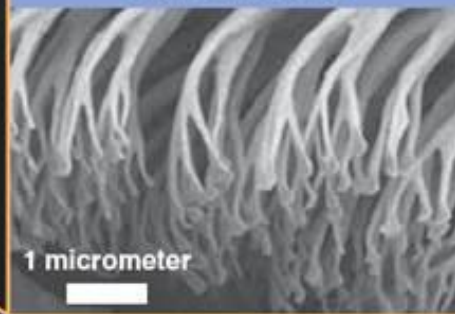
microstructure



fine microstructure



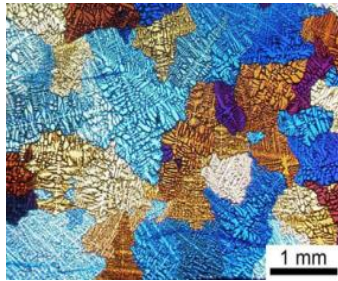
nanoscale



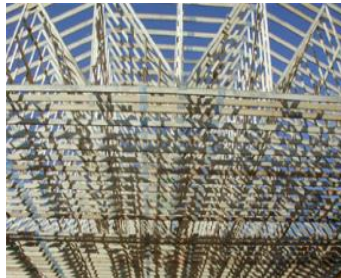
Funzione – Materiali – Forma - Processo

MATERIALI IBRIDI

Combining:



- **Materials** – relate properties to microstructure: controlled nature, scale through alloy design and processing.



- **Mechanics** – accept properties as “given”, optimise the geometry

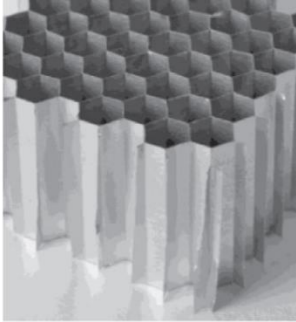
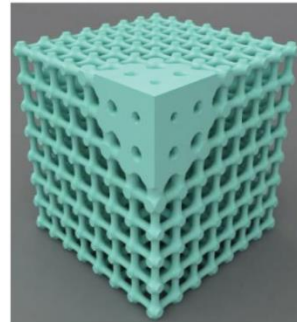


- **Textile technology** – exploit unique strength and blending properties of fibers

Funzione – Materiali – Forma - Processo

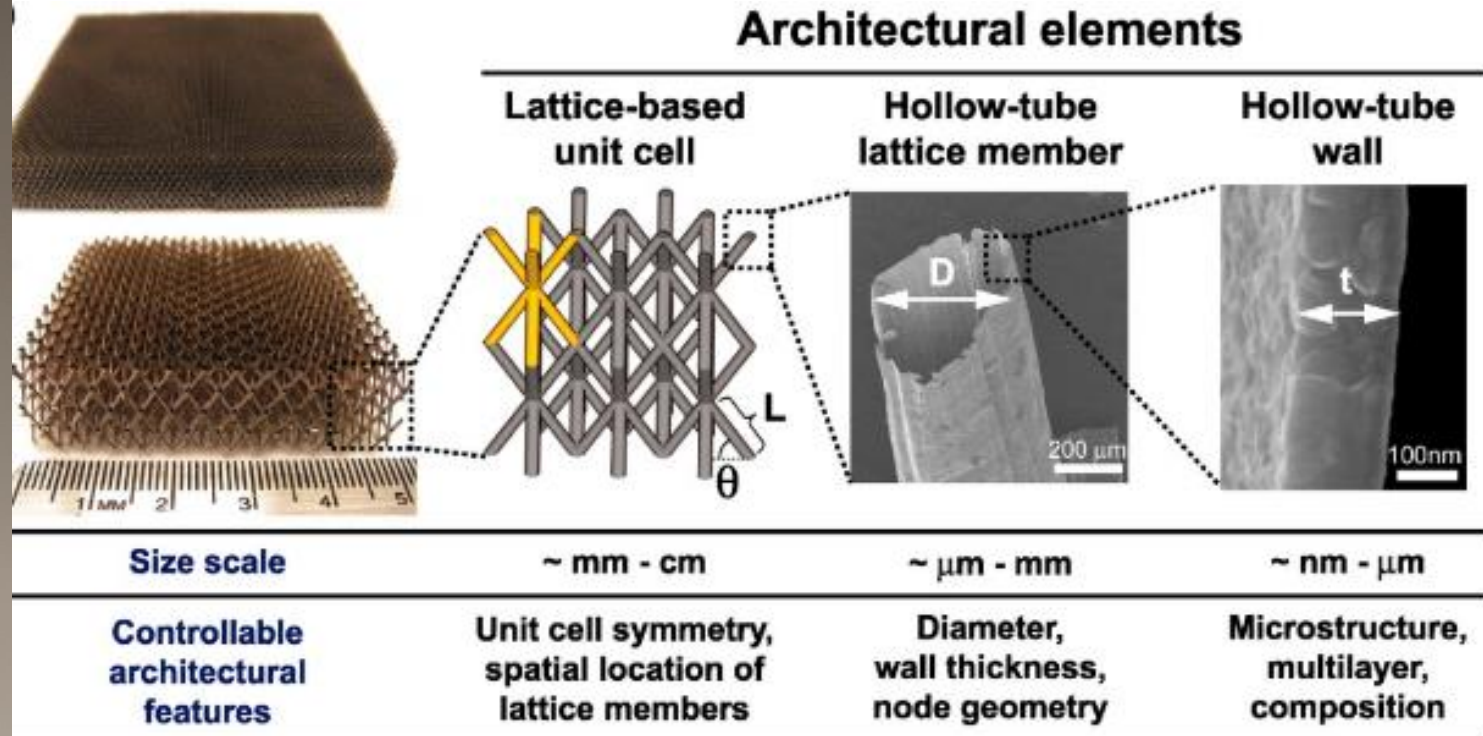
MESOSCALA, “RIVISITATA”

Architected Cellular Materials

				
Cellular architecture	None	Random	Ordered	Ordered and location specific
Properties	Continuous and homogeneous	Homogeneous at scales > cell	Homogeneous and highly anisotropic	Inhomogeneous and highly anisotropic
Design degrees of freedom	Solid constituent	Solid constituent, cell size	Solid constituent, cell size, and orientation	Cell size/shape, node topology, ligament shape, material...

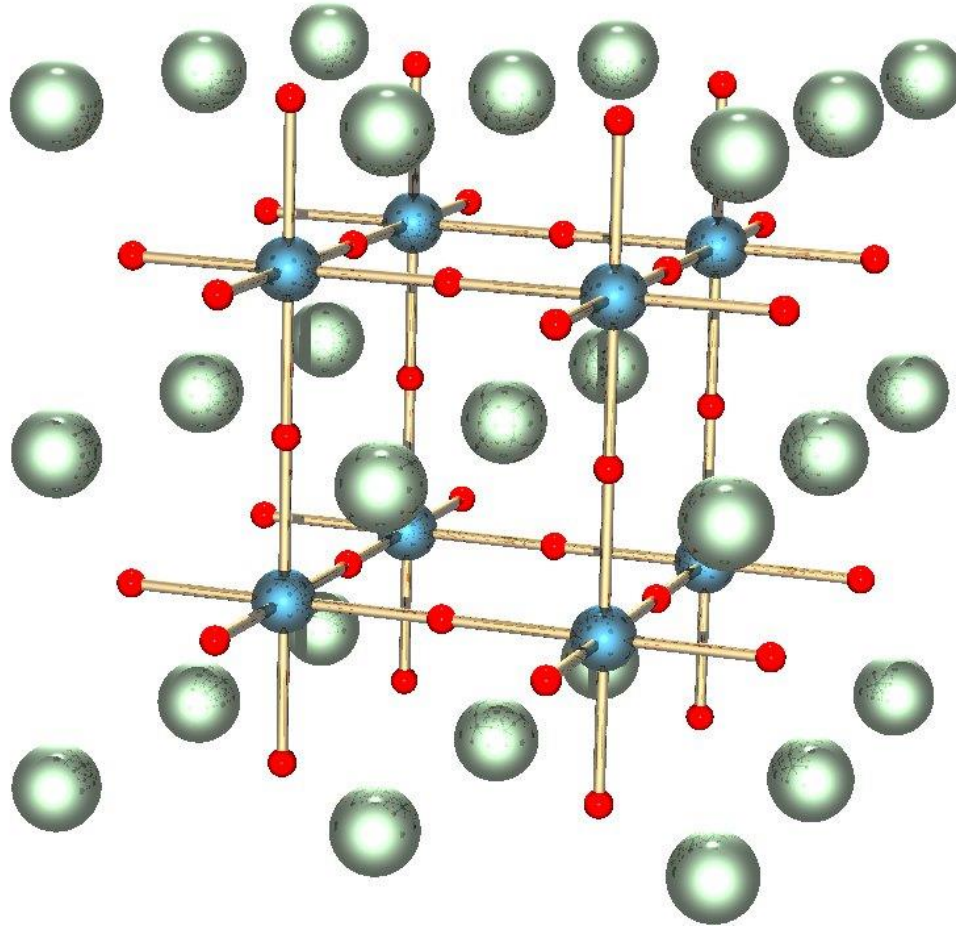
Funzione – Materiali – Forma – Processo

MULTISCALE



Funzione – Materiali – Forma - Processo

SCALA ATOMICA



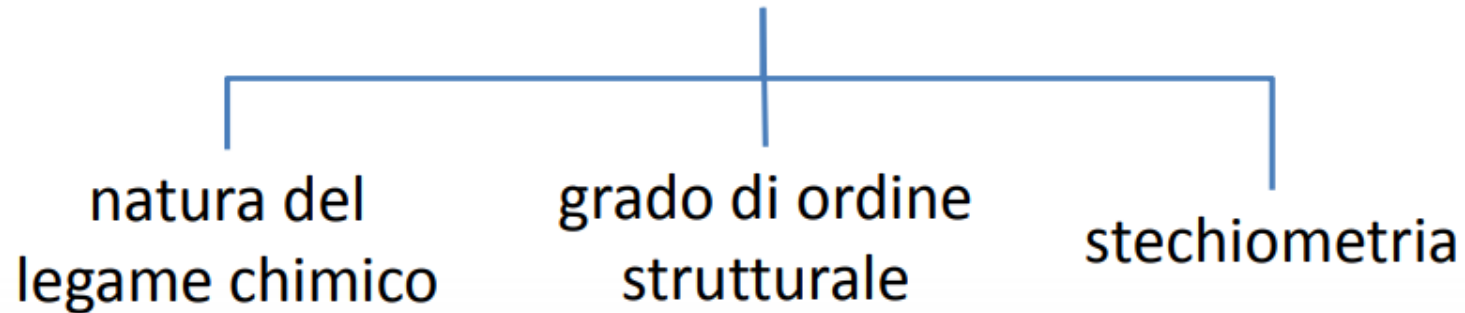
...segue ripetizione dell'organizzazione atomica allo stato solido...

stato solido

*stato della materia nella quale i corpi hanno
forma e volume propri*

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

solidi classificabili in base a **3 criteri**



Università di Trieste
2017 - 87
A.A.

Legame chimico (ripasso)

Legami Primari (tra atomi)

forze intramolecolari

- si manifestano all'interno di una molecola (o insieme atomi/ioni)
- più forti ($150-4000 \text{ kJ/mol}$)
- fortemente direzionali
- a corto raggio
- determinano le proprietà CHIMICHE della materia

interazione tra **atomi**



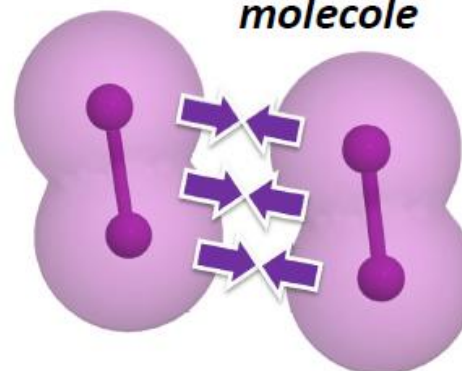
Importanti per i solidi inorganici

Legami Secondari (tra molecole)

forze intermolecolari

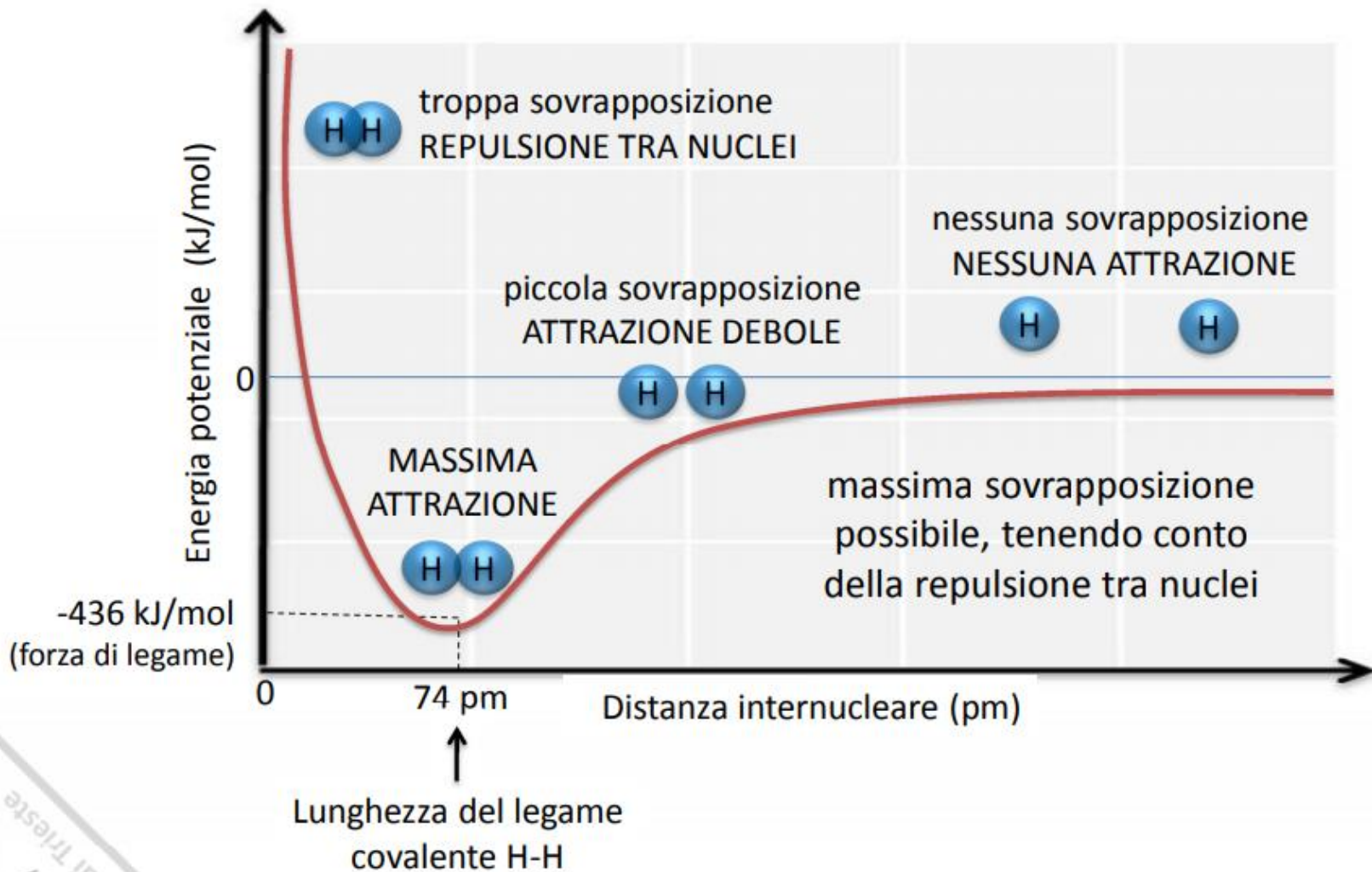
- forze che si manifestano tra entità molecolari (uguali o diverse tra loro)
- più deboli ($0.05-30 \text{ kJ/mol}$)
- meno (non-) direzionali
- ad ampio raggio
- determinano le proprietà FISICHE della materia

interazione tra
molecole

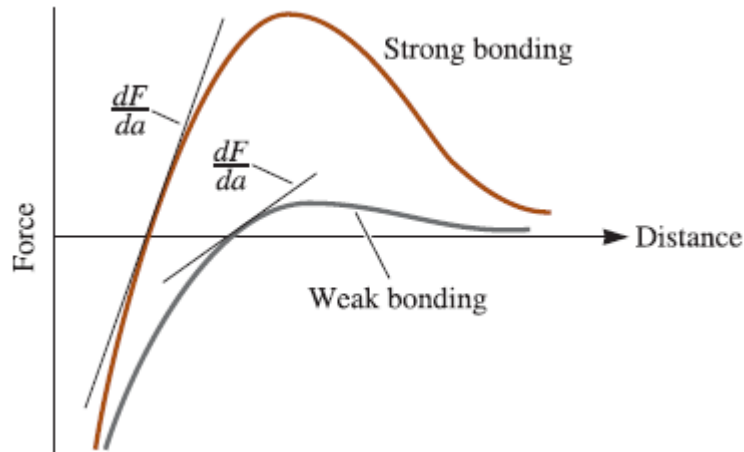


Importanti nei polimeri

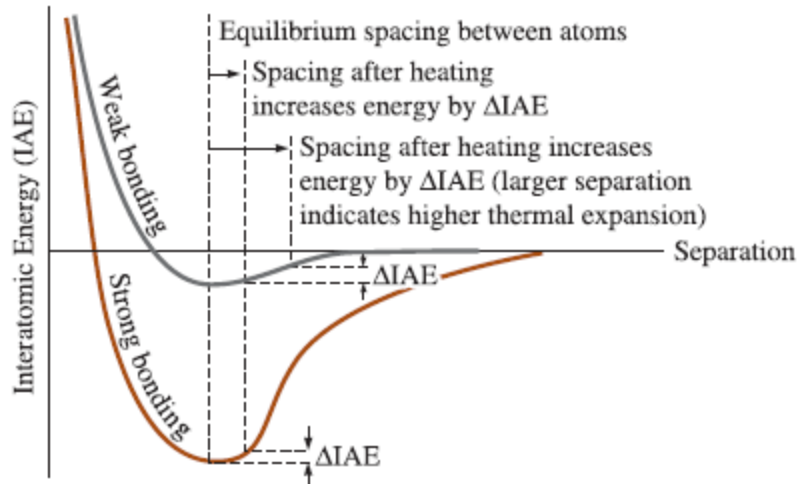
Energia potenziale per coppie di atomi interagenti



Correlazione con le proprietà dei materiali



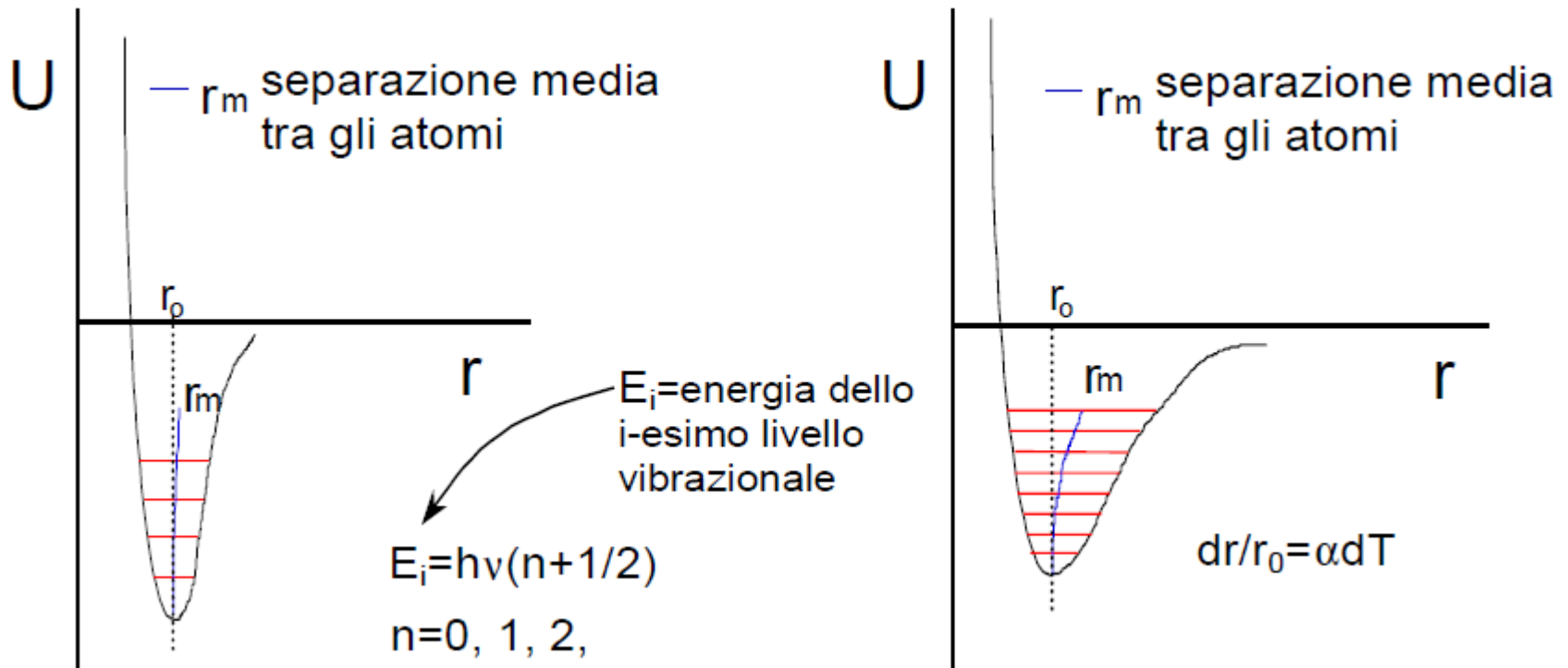
- Pendenza elevata ad r_0 : elevata **rigidità** (modulo di Young)
- Rigidità dipende poco da altri parametri del materiale



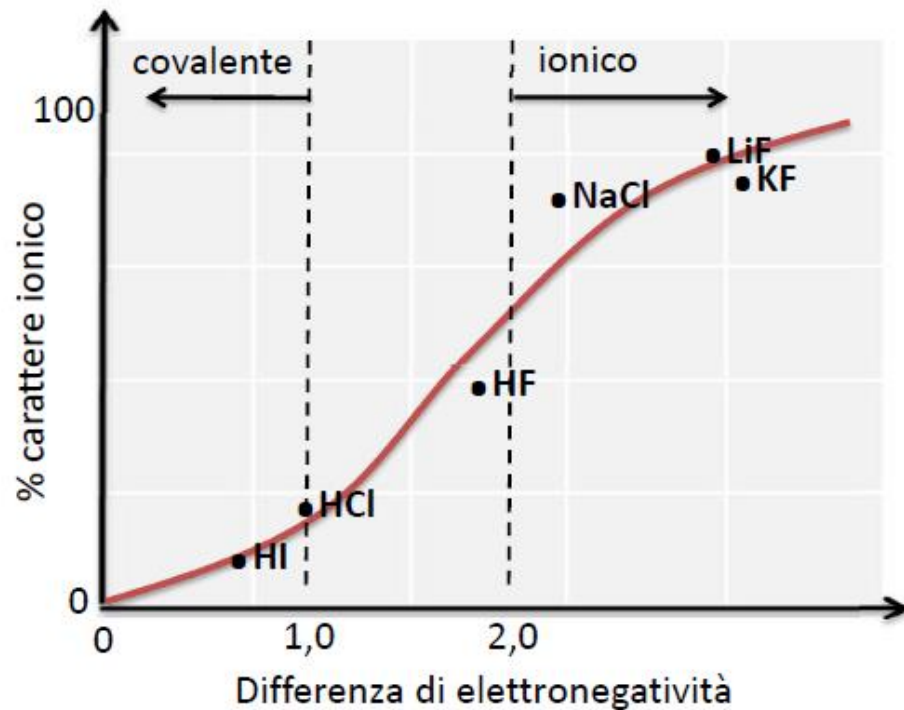
- Elevata energia di legame E_0 : elevata **temperatura di fusione**
- Curva dell'energia profonda e stretta: bassa **espansione termica**

Correlazione con le proprietà dei materiali

- Curva dell'energia profonda e stretta: bassa **espansione termica**
- L'espansione termica è dovuta alla asimmetria della gola nella curva dell'energia



Legami: covalente puro, covalente polare, ionico



$$\% \text{ ionic character} = \{1 - \exp[-(0.25)(X_A - X_B)^2]\} \times 100$$

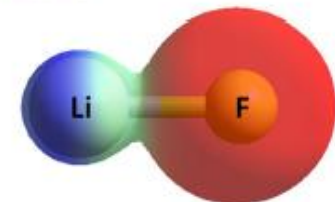
$$\mu = Qr$$

se conosco momento
dipolare e distanza di
legame posso ricavare Q
(frazione di carica)

legame ionico
catione anione



LiF ionico
 $\Delta\chi = 3.0$



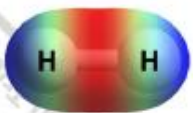
H₂ covalente puro

$$\Delta\chi = 0$$

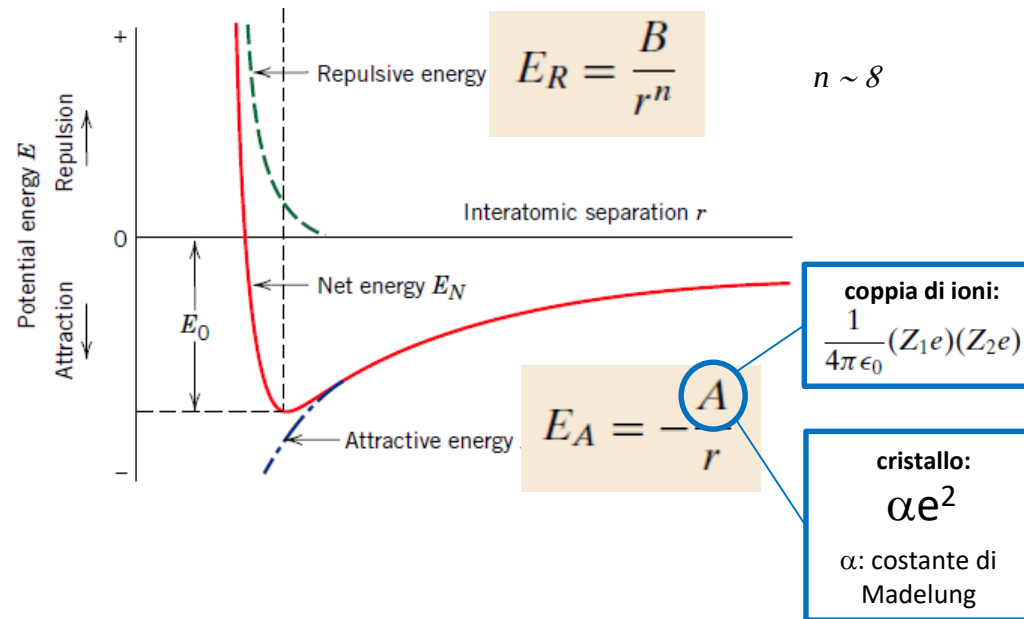
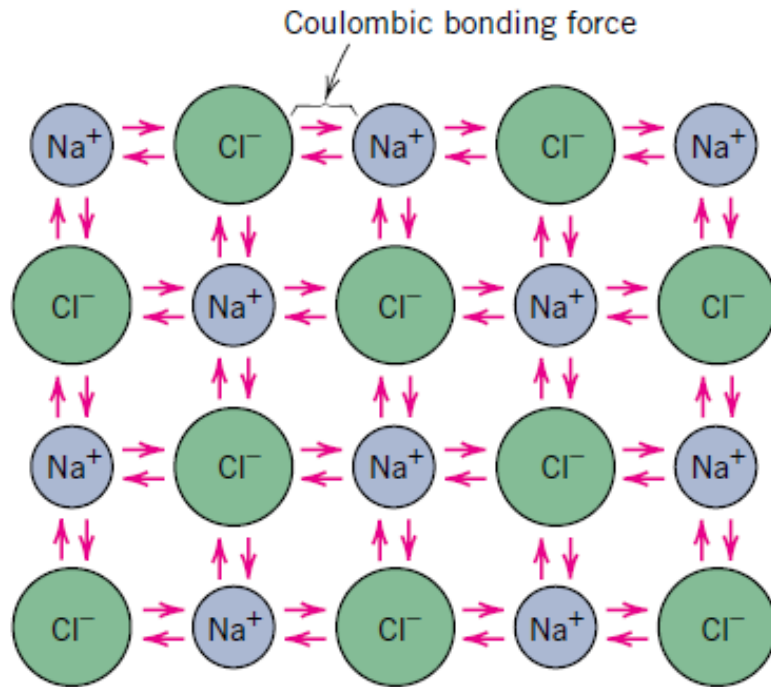
HF covalente polare

$$\Delta\chi = 1.8$$

Aumento del carattere ionico



Legame ionico → Cristallo Ionico



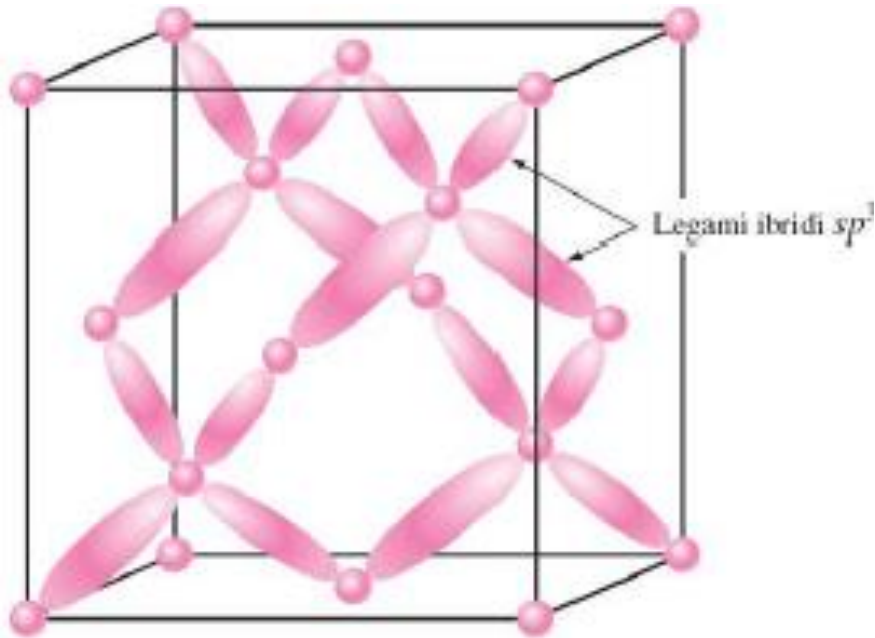
- Il legame non è direzionale
- Elevati punti di fusione
- Scarsa deformabilità
- Scarsa conducibilità elettrica

Costante di Madelung:

tiene conto di tutte le interazione ione-ione nell'intero cristallo

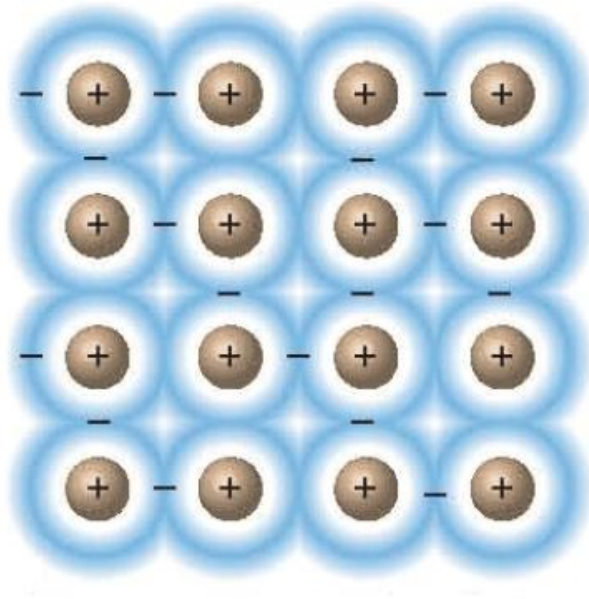
CsCl	1,7627
NaCl	1,7476
ZnS	1,6381

Legame covalente → Cristallo Covalente



- Forza di legame può variare molto
- Legami direzionali
- Scarsa deformabilità
- Elevata durezza
- Spesso degradano piuttosto che fondere

Legame metallico → Cristallo metallico



legame metallico

legame tra elementi poco
elettronegativi (metalli)
caratterizzato dalla
delocalizzazione degli elettroni
di legame su più nuclei
("mare di elettroni")

- Elevata conducibilità elettrica
- Elevata conducibilità termica
- Elevata deformabilità
- Temperatura di fusione dipende da struttura elettronica

Metalli: confronto energia di legame

Tabella 2.9 Energie di legame, temperature di fusione e configurazioni elettroniche dei metalli del quarto periodo della tavola periodica degli elementi

Elemento	Configurazione elettronica	Energia di legame		Temperatura di fusione (°C)
		kJ/mol	kcal/mol	
K → Z=19	4s ¹	89.6	21.4	63.5
Ca	4s ²	177	42.2	851
Sc	3d ¹ 4s ²	342	82	1397
Ti	3d ² 4s ²	473	113	1660
V	3d ³ 4s ²	515	123	1730
Cr	3d ⁵ 4s ¹	398	95	1903
Mn	3d ⁵ 4s ²	279	66.7	1244
Fe	3d ⁶ 4s ²	418	99.8	1535
Co	3d ⁷ 4s ²	383	91.4	1490
Ni	3d ⁸ 4s ²	423	101	1455
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	339	81.1	1083
Zn	4s ²	131	31.2	419
Ga	4s ² 4p ¹	272	65	29.8
Ge → Z=32	4s ² 4p ²	377	90	960

Energie di legame a confronto

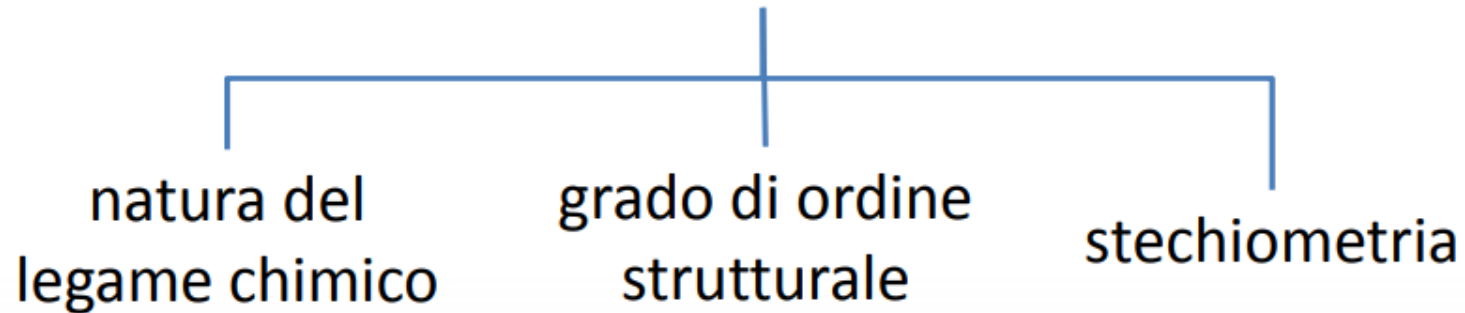
<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature (°C)</i>
		<i>kJ/mol</i>	<i>eV/Atom, Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640	3.3	801
	MgO	1000	5.2	2800
Covalent	Si	450	4.7	1410
	C (diamond)	713	7.4	>3550
Metallic	Hg	68	0.7	−39
	Al	324	3.4	660
	Fe	406	4.2	1538
	W	849	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7	0.08	−189
	Cl ₂	31	0.32	−101
Hydrogen	NH ₃	35	0.36	−78
	H ₂ O	51	0.52	0

stato solido

*stato della materia nella quale i corpi hanno
forma e volume propri*

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

solidi classificabili in base a **3 criteri**

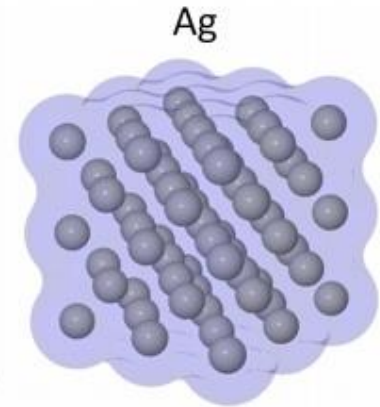
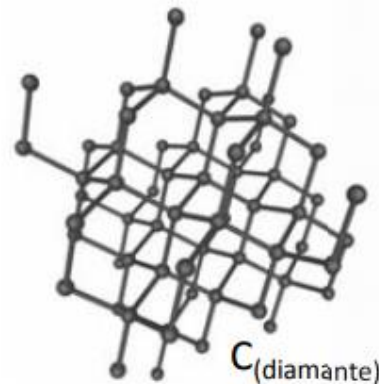
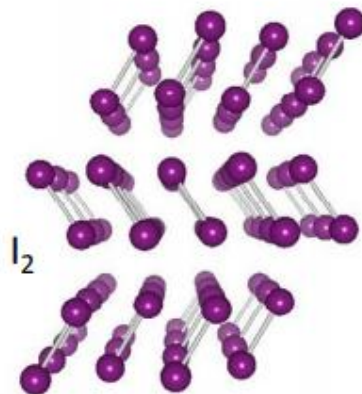


Università di Trieste
2017 - 87
A.A.

(1) natura del legame chimico

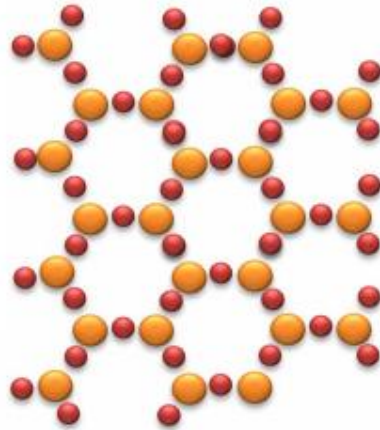
slides
delle lezioni
A. BONI

Tipo di solido	Particelle in un solido	Forze tra le particelle	Proprietà fisiche	Esempi
Ionico	Cationi e anioni	Attrazioni elettrostatiche	Duri e lucenti, alto punto di fusione, bassa conducibilità di calore ed elettricità	NaCl, CaO, MgBr ₂
Molecolare	Atomi o molecole	Forze di London, dipolo-dipolo, e/o legame idrogeno	Leggermente teneri, punto di fusione basso o medio, bassa conducibilità di calore ed elettricità	CH ₄ , C ₆ H ₁₂ O ₆ (glucosio), H ₂ O, Kr
Struttura covalente	Atomi	Legame covalente	Molto duri, punto di fusione elevato, bassa conducibilità di calore ed elettricità	C (diamante), SiO ₂ (quarzo), SiC, BN
Metallico	Atomi	Legame metallico	Teneri o duri, da basso ad alto punto di fusione, buona conducibilità del calore ed elettrica	Na, Fe, Au, Ag, Al



(2) grado di ordine strutturale

Quarzo
(struttura ordinata)



SiO_2 cristallino

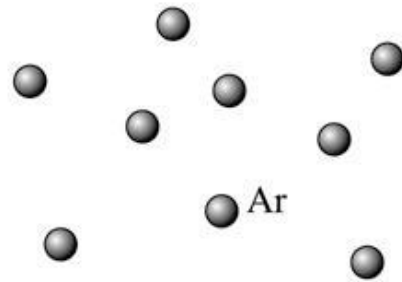
Vetro
(struttura disordinata)



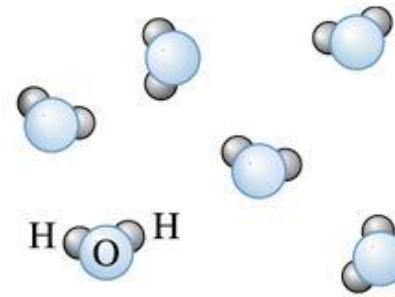
SiO_2 amorfo

SOLIDI CRISTALLINI e AMORFI

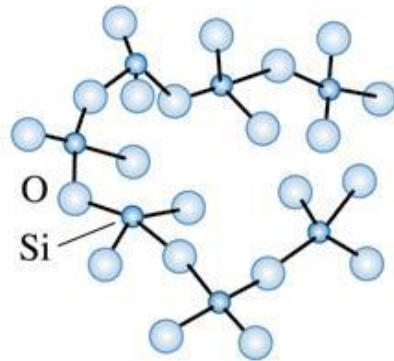
Gradi di Ordine Strutturale



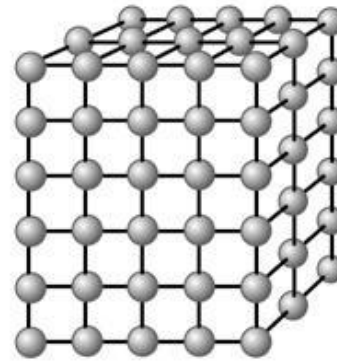
nessun ordine (gas)



ordine a breve raggio



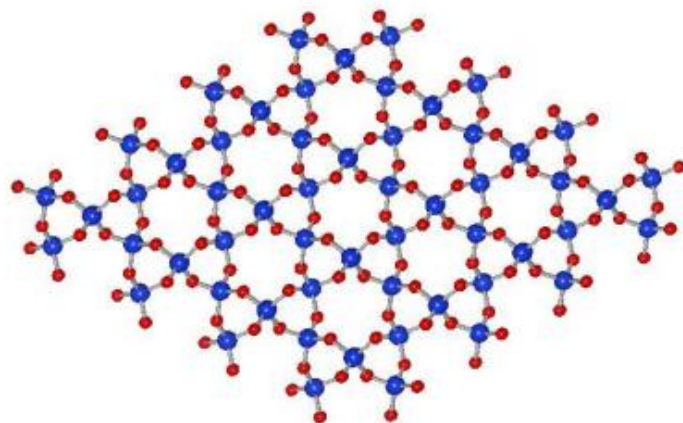
ordine a breve raggio



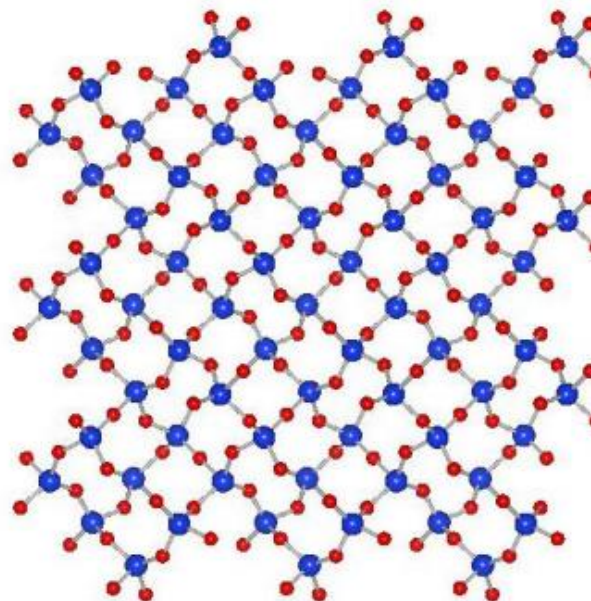
ordine a lungo raggio

polimorfismo

*abilità di un composto di poter assumere
più di una forma cristallina*



quarzo



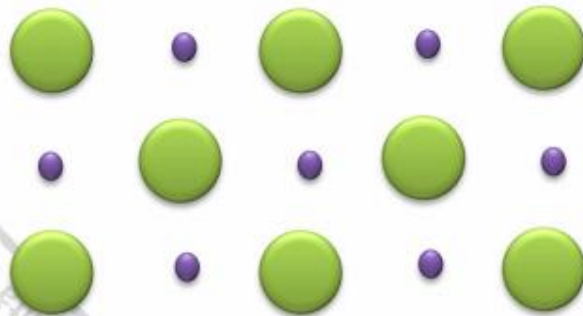
cristobalite

(3) stechiometria

composti stechiometrici

*composizione elementare rispetta le
leggi delle proporzioni definite e
multiple,*

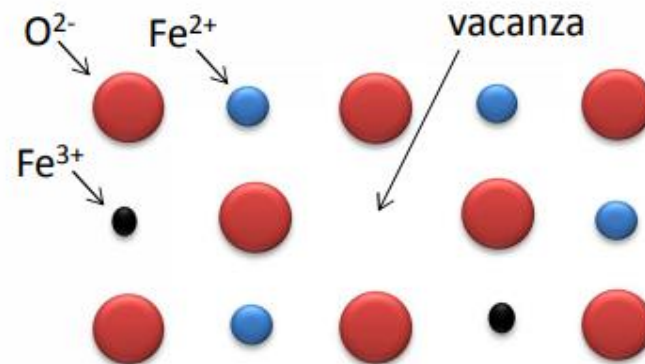
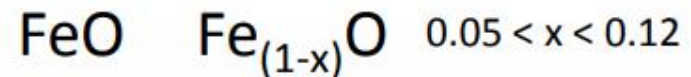
*formula chimica in termini di rapporti
tra numeri interi*



composti non-stechiometrici

*composizione elementare NON
rispetta le leggi delle proporzioni
definite e multiple,*

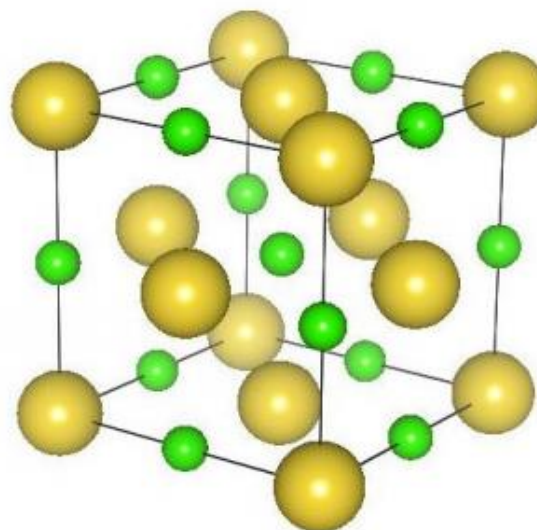
*formula chimica NON può essere
rappresentata in termini di rapporti tra
numeri interi*



cristallo o solido cristallino

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*porzioni di materia solida ed
omogenea di forma poliedrica
regolare a cui corrisponde una
struttura atomico-molecolare
regolare*

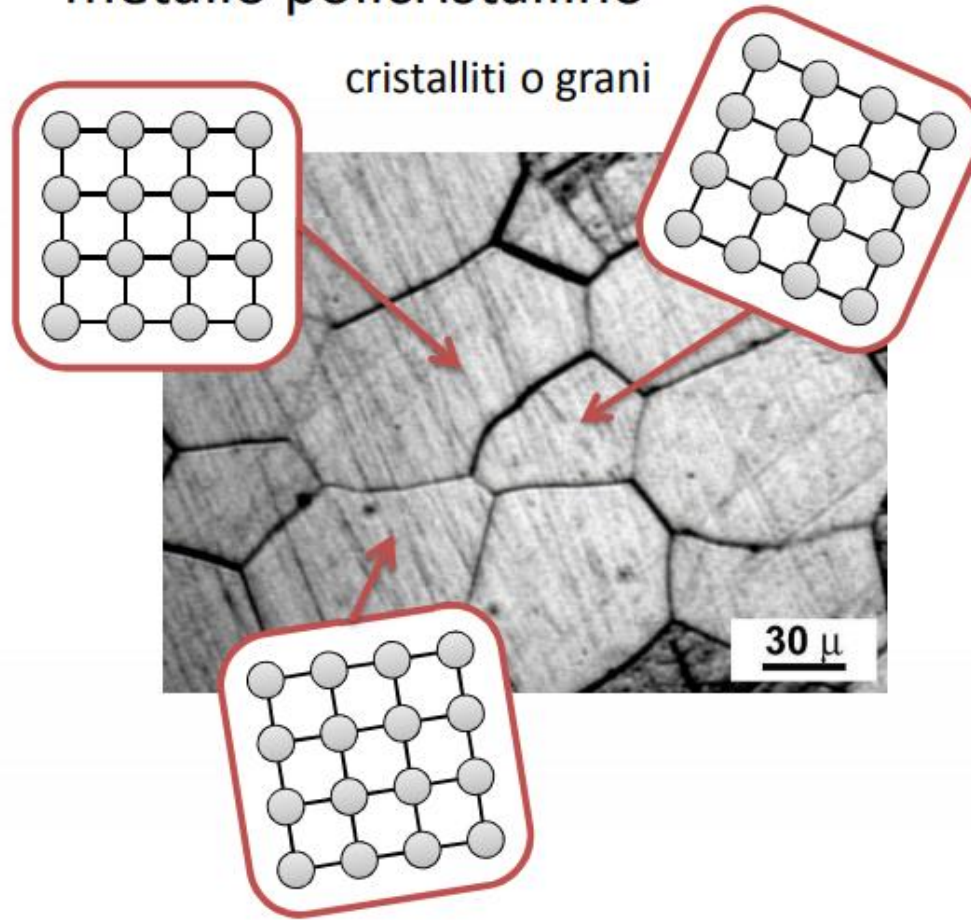


Università di Trieste
2017-87
A.A.

solidi policristallini

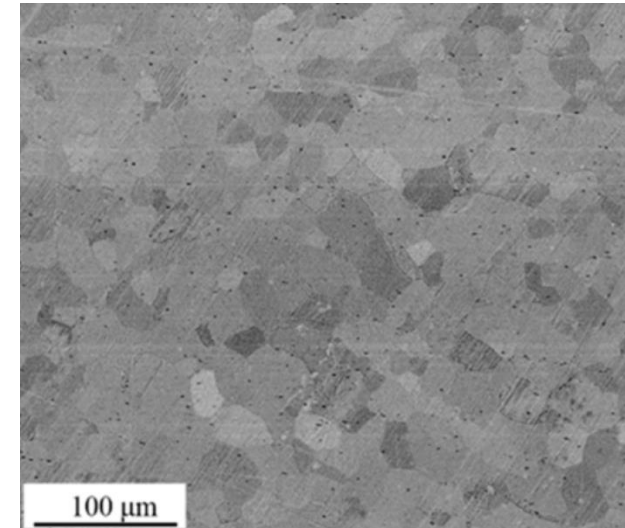
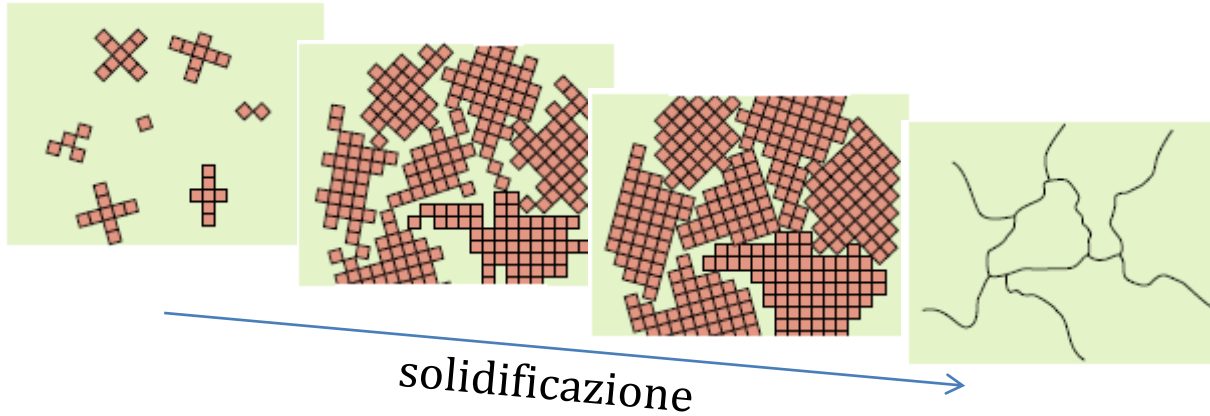
metallo policristallino

cristalliti o grani



Materiali Monocristallini e Policristallini

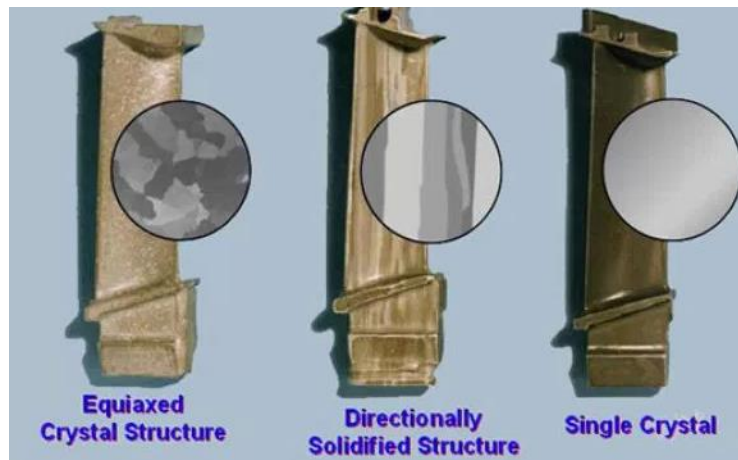
La maggior parte dei materiali tecnici è policristallina



Alcuni rari esempi di materiali monocristallini utilizzati:

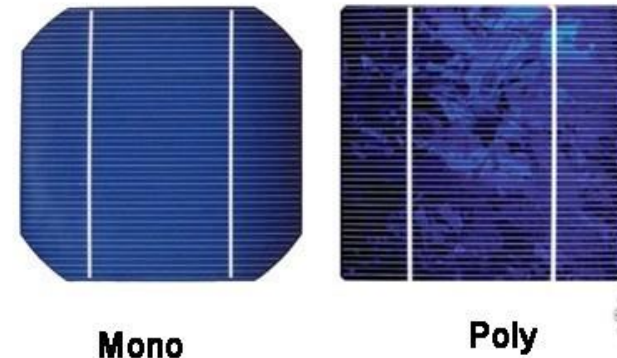


Gioielli



Palette di turbina

Celle solari

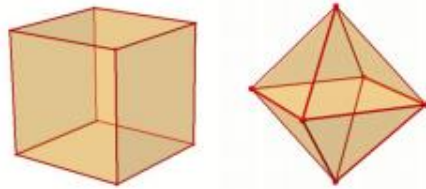


solidi cristallini

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

descrizione macroscopica

*aspetto esterno (macroscopico) del
cristallo → ABITO CRISTALLINO*



*uno stesso composto può presentare
diversi abiti cristallini
ma gli angoli tra le facce del cristallo
rimangono uguali*

descrizione microscopica



*l'abito cristallino dipende
dalla disposizione spaziale
degli atomi o molecole nella
struttura cristallina*

Università di Trieste
2017 - 87
A. A.

elementi ed operazioni di simmetria

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



asse binario



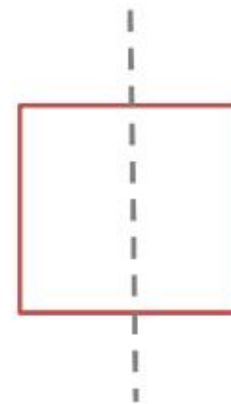
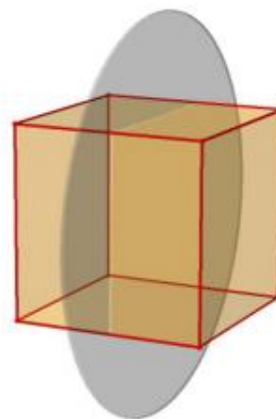
asse ternario



asse quaternario



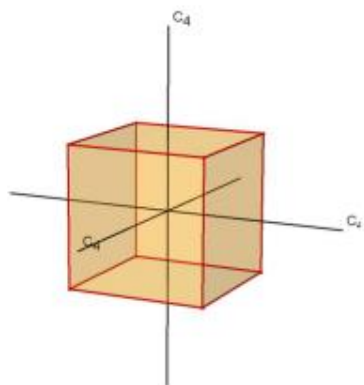
asse senario



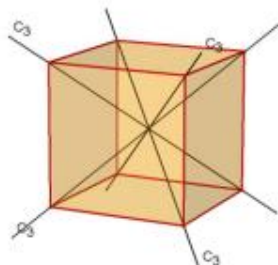
piano di riflessione

*la “regolarità” della forma dei solidi
cristallini si può descrivere con la teoria
matematica della simmetria*

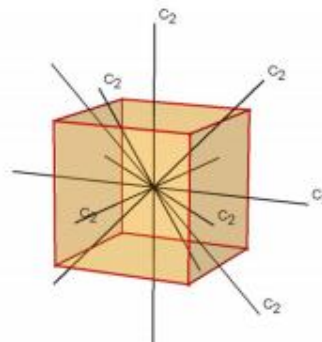
elementi di simmetria



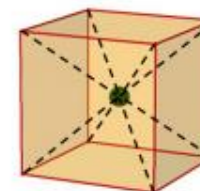
3 assi quaternari



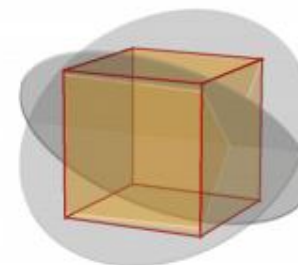
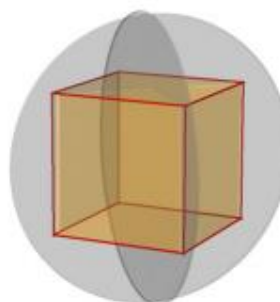
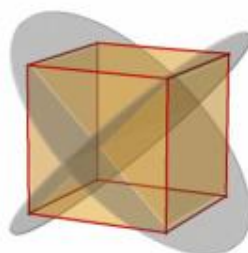
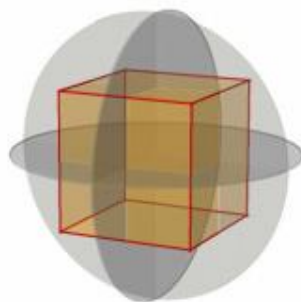
4 assi ternari



6 assi binari



1 centro di
inversione

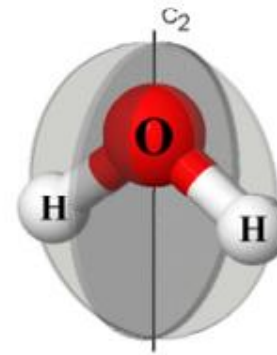
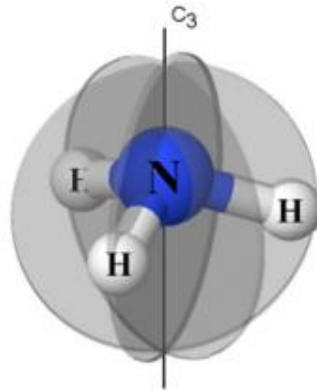


9 piani di riflessione

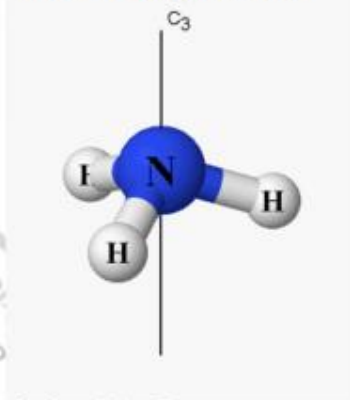
elementi ed operazioni di simmetria

*la teoria della simmetria si può applicare
anche alle strutture molecolari*

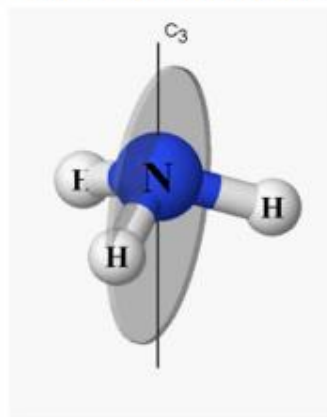
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



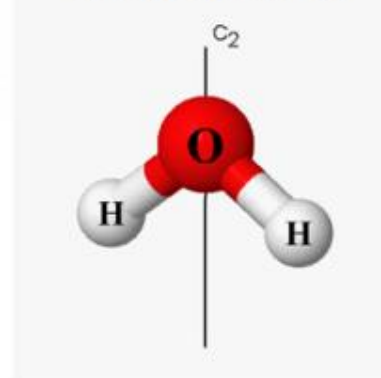
asse rotazione C_3



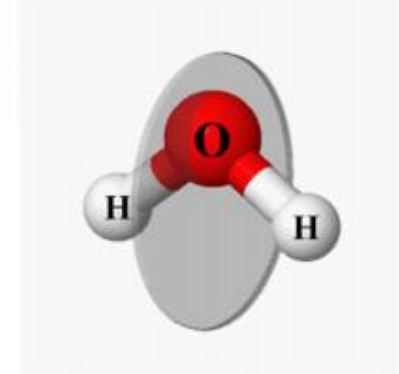
piano di riflessione



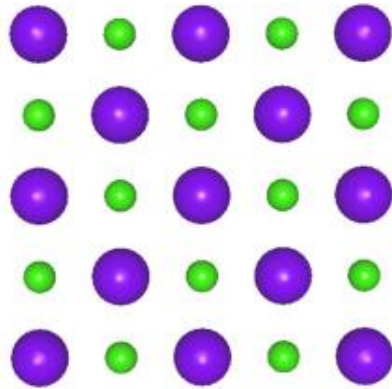
asse rotazione C_2



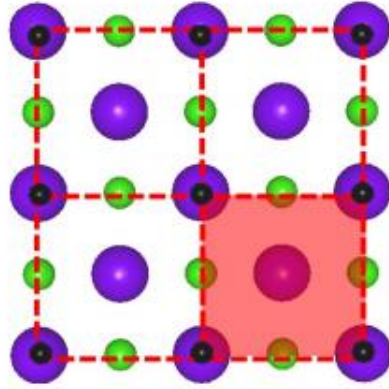
piano di riflessione



descrizione microscopica: reticolo cristallino

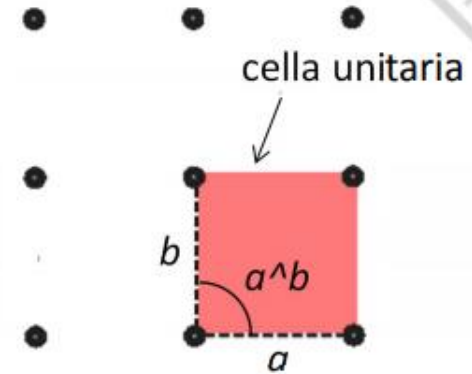


*disposizione regolare
atomi o molecole
nello spazio*



*ad ogni punto del
cristallo con lo stesso
“intorno” è associato
un punto del reticolo*

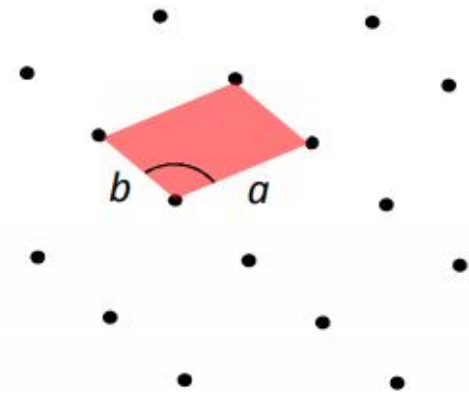
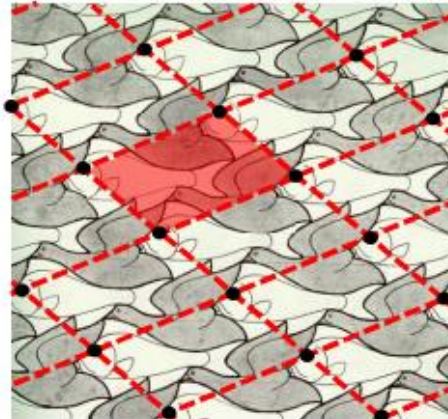
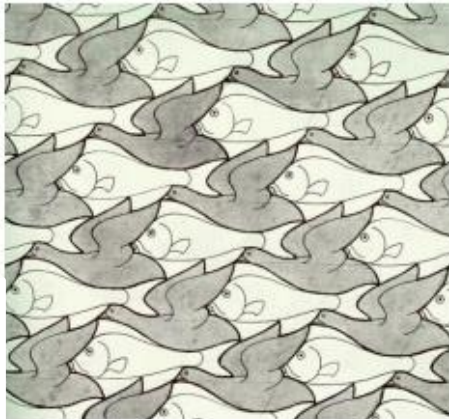
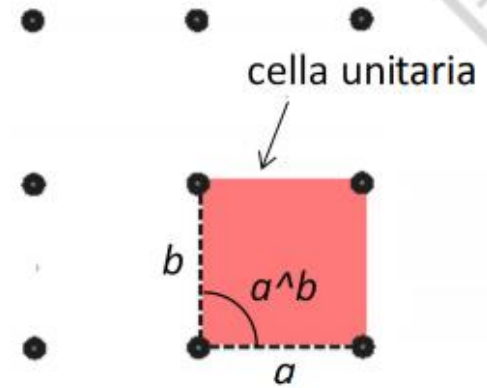
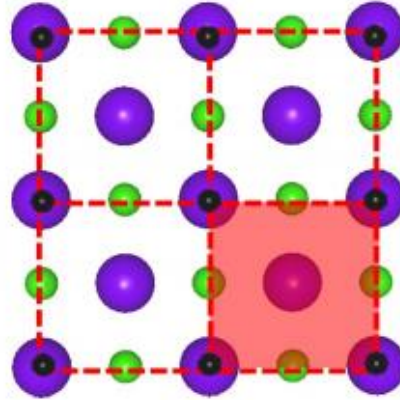
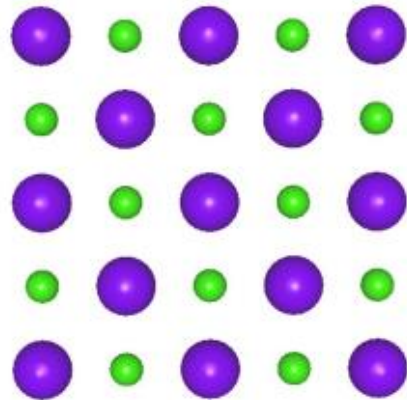
a, b, α costanti di cella



*reticolo cristallino;
insieme di punti che
esprime lo schema di
ripetizione presente
nel cristallo*

cella unitaria: rappresenta l'intero cristallo
l'intero reticolo (cristallo) può essere
ottenuto dalla cella unitaria per traslazione

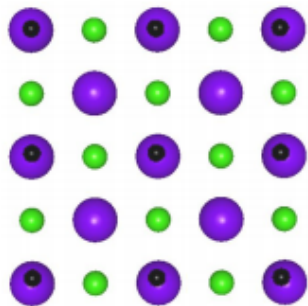
descrizione microscopica: reticolo cristallino



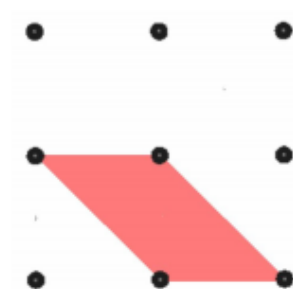
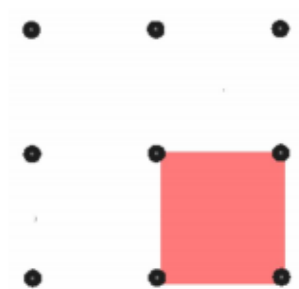
reticolo cristallino e cella unitaria

per un dato reticolo sono possibili *infinte* celle unitarie

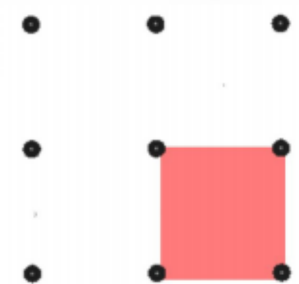
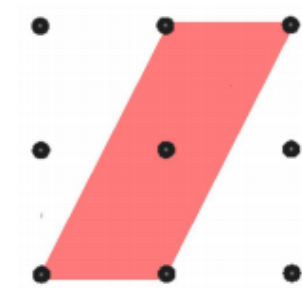
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



celle "primitive"



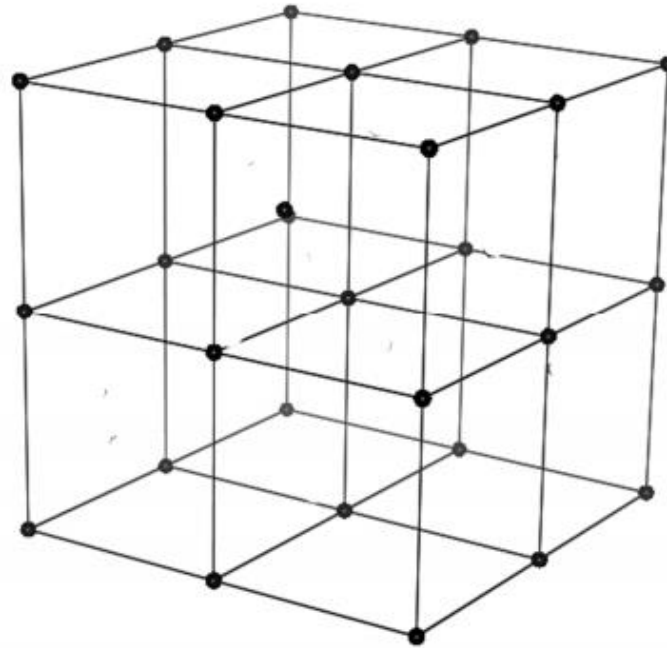
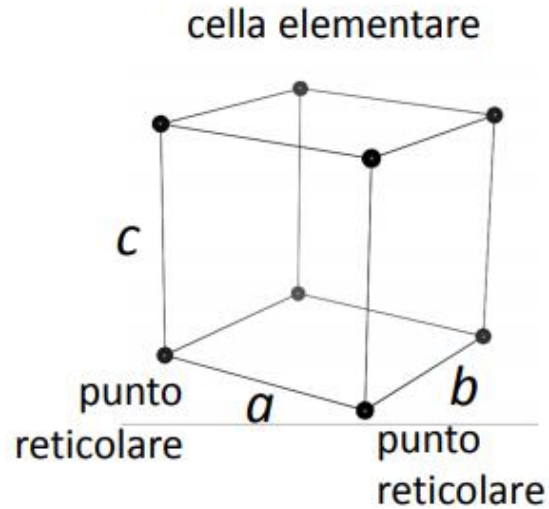
cella "non primitiva"



- si sceglie quella con
- ✓ *volume minore*
 - ✓ *stessi elementi di simmetria del reticolo*

reticolo cristallino tridimensionale

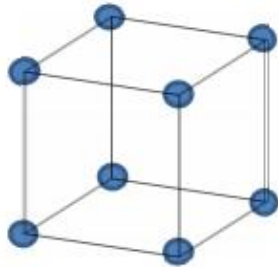
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



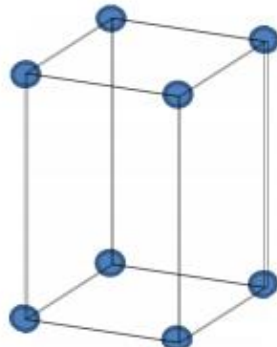
6 costanti o parametri di cella
 $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$

i sette sistemi cristallini

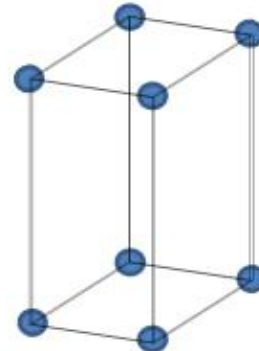
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



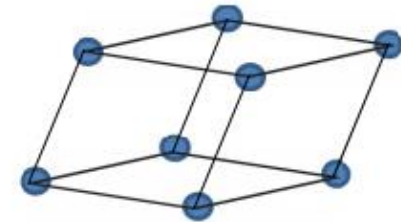
cubico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



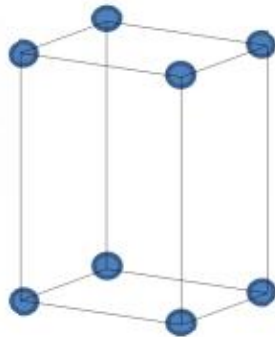
tetragonale
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



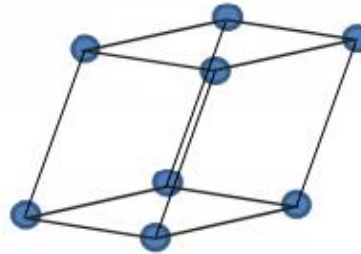
ortorombico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



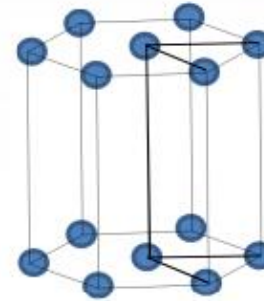
trigonale o romboedrico
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



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



triclinico
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



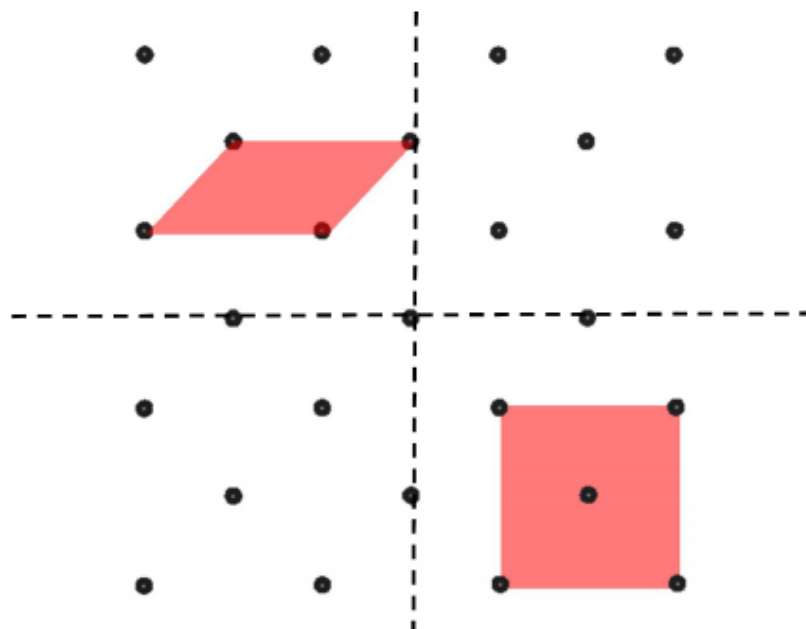
esagonale
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

Università di Trieste
2017 - 87
A.A.

reticolo cristallino e cella unitaria

in alcuni casi la cella più piccola che soddisfa il criterio di simmetria contiene più di un punto reticolare

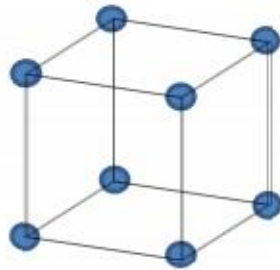
il reticolo ha due assi di simmetria



la cella non primitiva ha anche due assi di simmetria

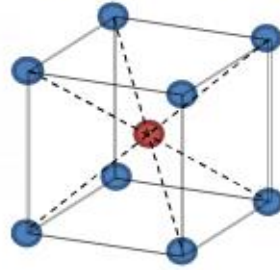
tipi di celle unitarie non-primitive

(esempio per sistema cubico)

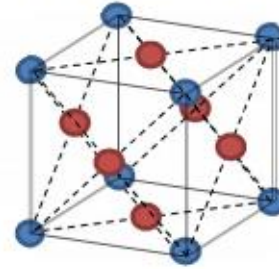


primitiva
(P)

bcc *fcc*
(body-centered cubic) (face-centered cubic)



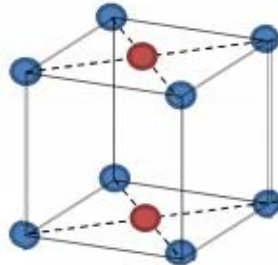
corpo centrato
(I)



a facce centrate
(F)

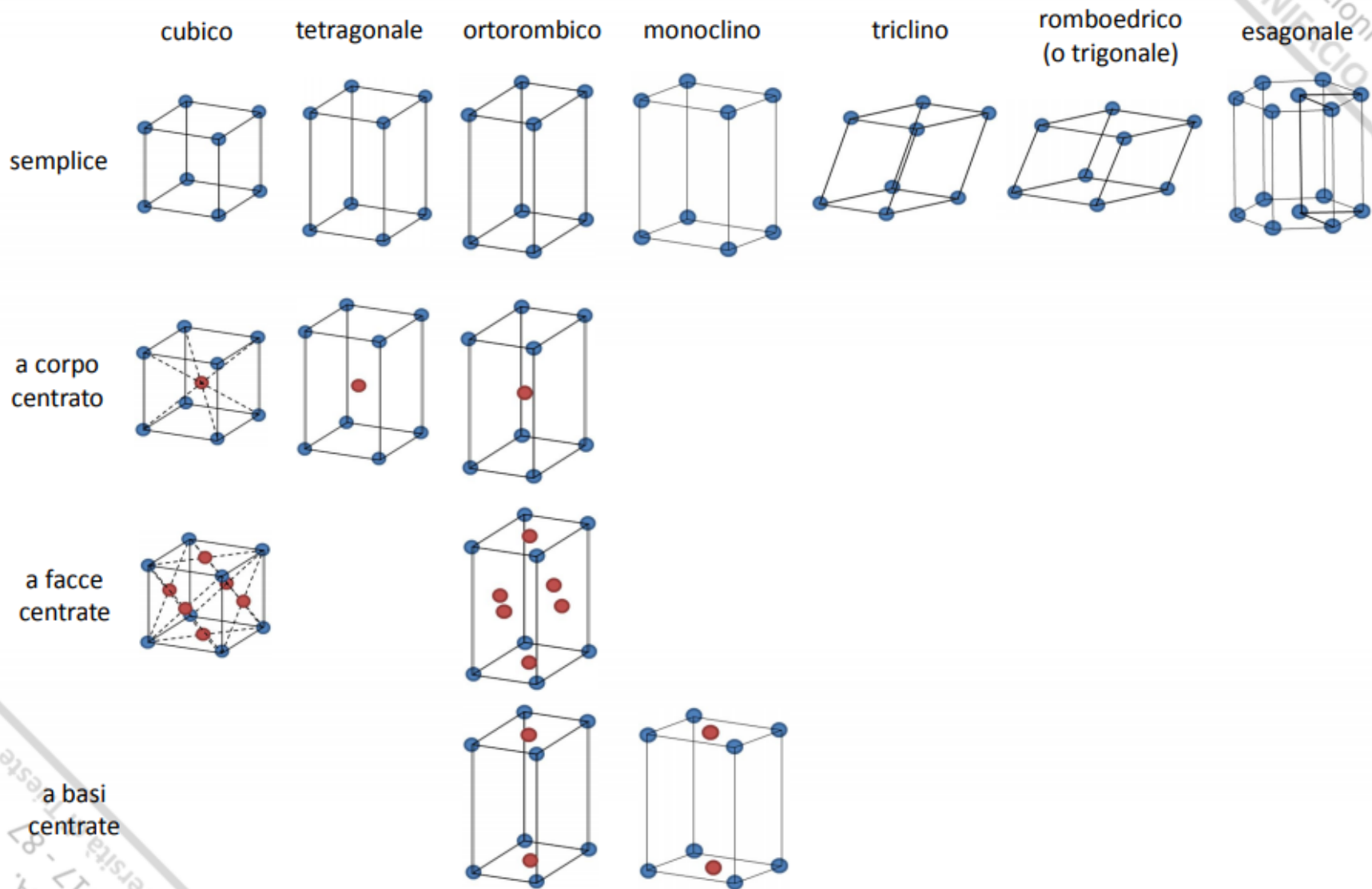


3 tipi di celle unitarie non-primitive



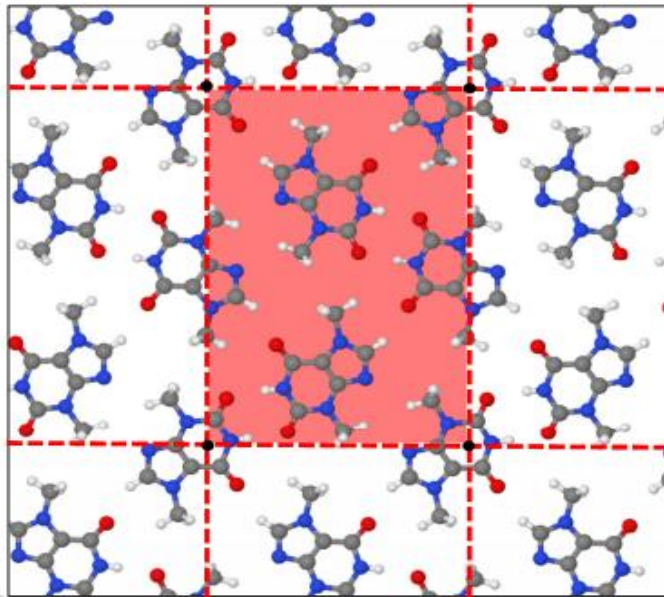
a basi centrate

i 14 reticoli di Bravais

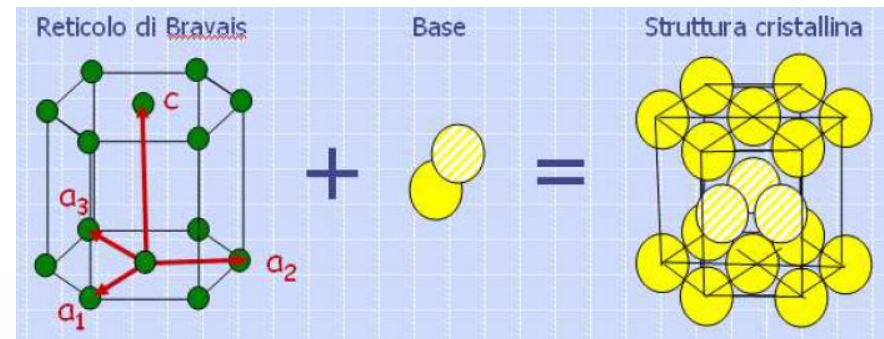


descrizione microscopica: reticolo cristallino

i punti del reticolo non corrispondono necessariamente ad atomi, ed anche molecole asimmetriche possono dare luogo a reticoli molto regolari (es. cristalli molecolari)

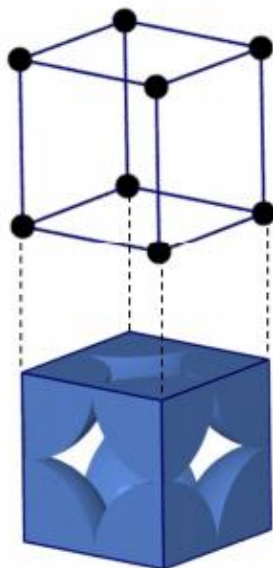


Concetto di «base» e di «struttura cristallina»

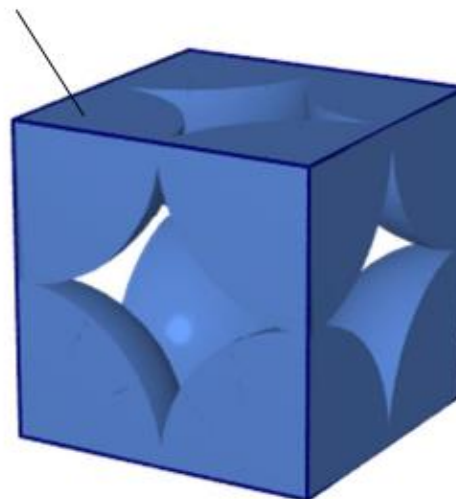


punti reticolari e celle unitarie

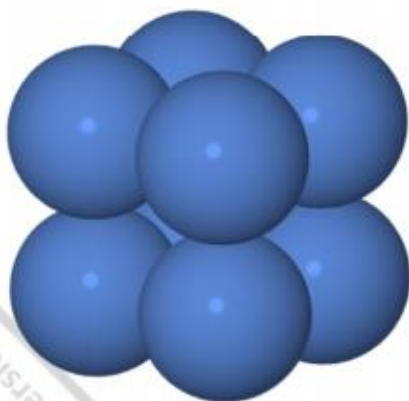
cubico primitivo



$\frac{1}{8}$ di punto
reticolare su 8 angoli

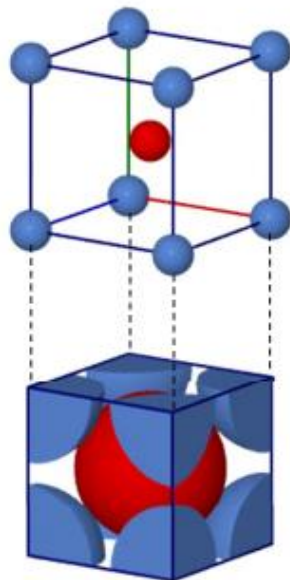


$$\frac{1}{8} \times 8 = 1 \text{ punto reticolare}$$

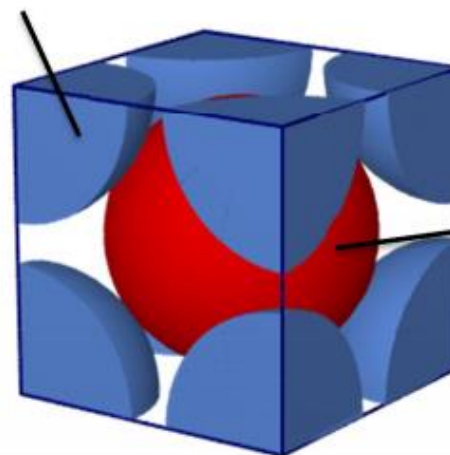


punti reticolari e celle unitarie

cubico a corpo centrato

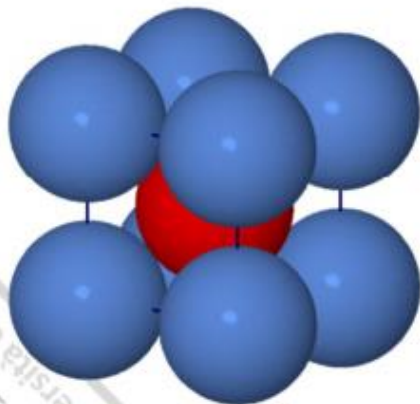


1/8 di punto
reticolare su 8 angoli



1 punto al
centro

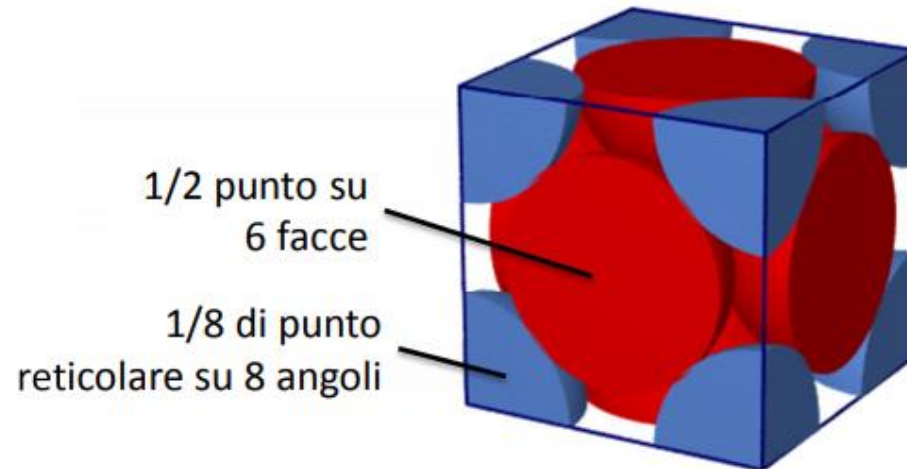
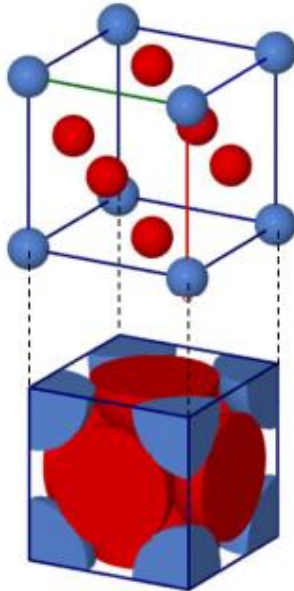
$$(1/8 \times 8) + 1 = 2 \text{ punti reticolari}$$



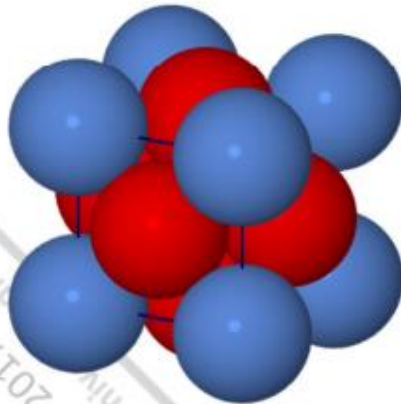
punti reticolari e celle unitarie

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

cubico a facce centrate



$$(1/8 \times 8) + (1/2 \times 6) = 4 \text{ punti reticolari}$$



Unità
2017 - 87
A. A.
Trieste

esempi di strutture cristalline: metalli

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*strutture semplici: ogni
punto reticolare
corrisponde ad un atomo*

<i>strutture semplici: ogni punto reticolare corrisponde ad un atomo</i>																							
1 1A																	2 8A						
1 H Hydrogen 1.01	2 2A																	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 He Helium 4.00
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.01																	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.01	7 N Nitrogen 14.01	8 O Oxygen 16.00	9 F Fluorine 19.00	10 Ne Neon 20.18
11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.31	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B				9 9B	10 10B	11 11B	12 12B	13 Al Aluminum 26.98	14 Si Silicon 28.09	15 P Phosphorus 30.97	16 S Sulfur 32.07	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.95			
19 K Potassium 39.10	20 Ca Calcium 40.08	21 Sc Scandium 44.96	22 Ti Titanium 47.87	23 V Vanadium 50.94	24 Cr Chromium 52.00	25 Mn Manganese 54.94	26 Fe Iron 55.85	27 Co Cobalt 58.93	28 Ni Nickel 58.69	29 Cu Copper 63.55	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.72	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.90	36 Kr Krypton 83.80						
37 Rb Rubidium 85.47	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.91	40 Zr Zirconium 91.22	41 Nb Niobium 92.91	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29						
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57 La Lanthanum 138.91	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)						
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (269)	109 Mt Meitnerium (268)															



Cubico
primitivo



Cubico a facce centrate
(cubico compatto)



Cubico a corpo
centrato



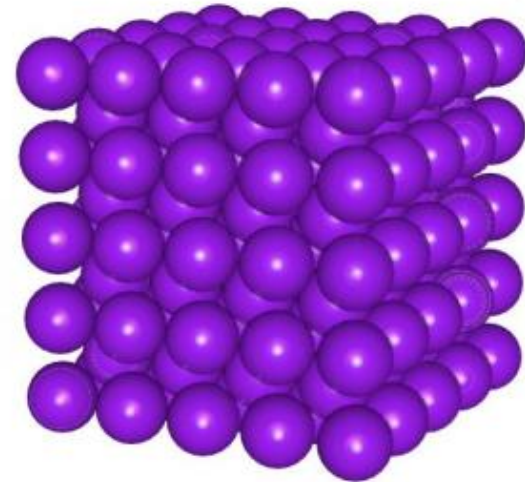
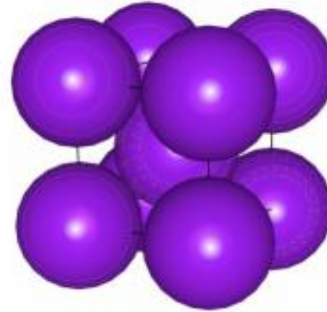
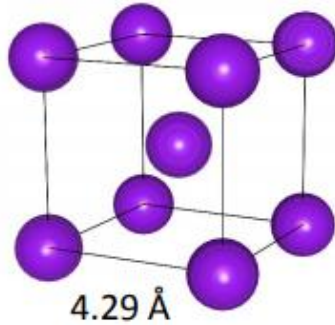
Esagonale
compatto

Univ. Trieste
2017-18
A.A.

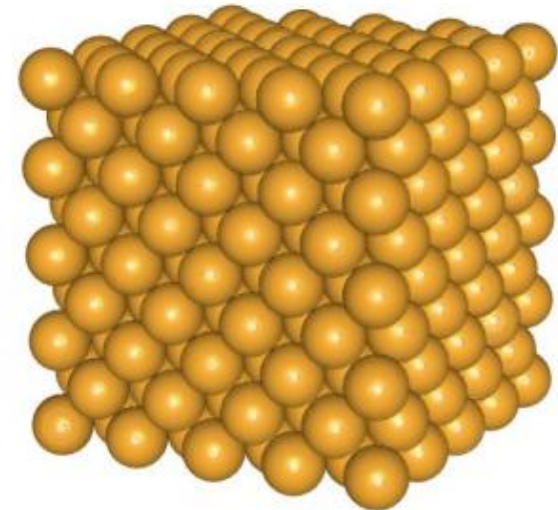
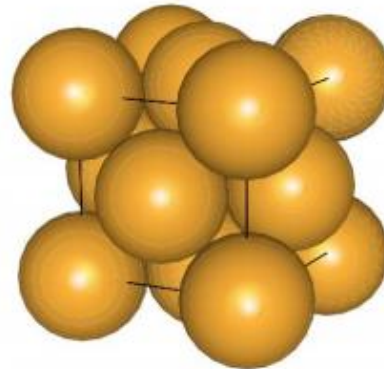
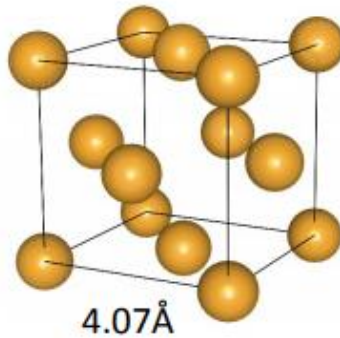
esempi *bcc* e *fcc*: metalli

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Na

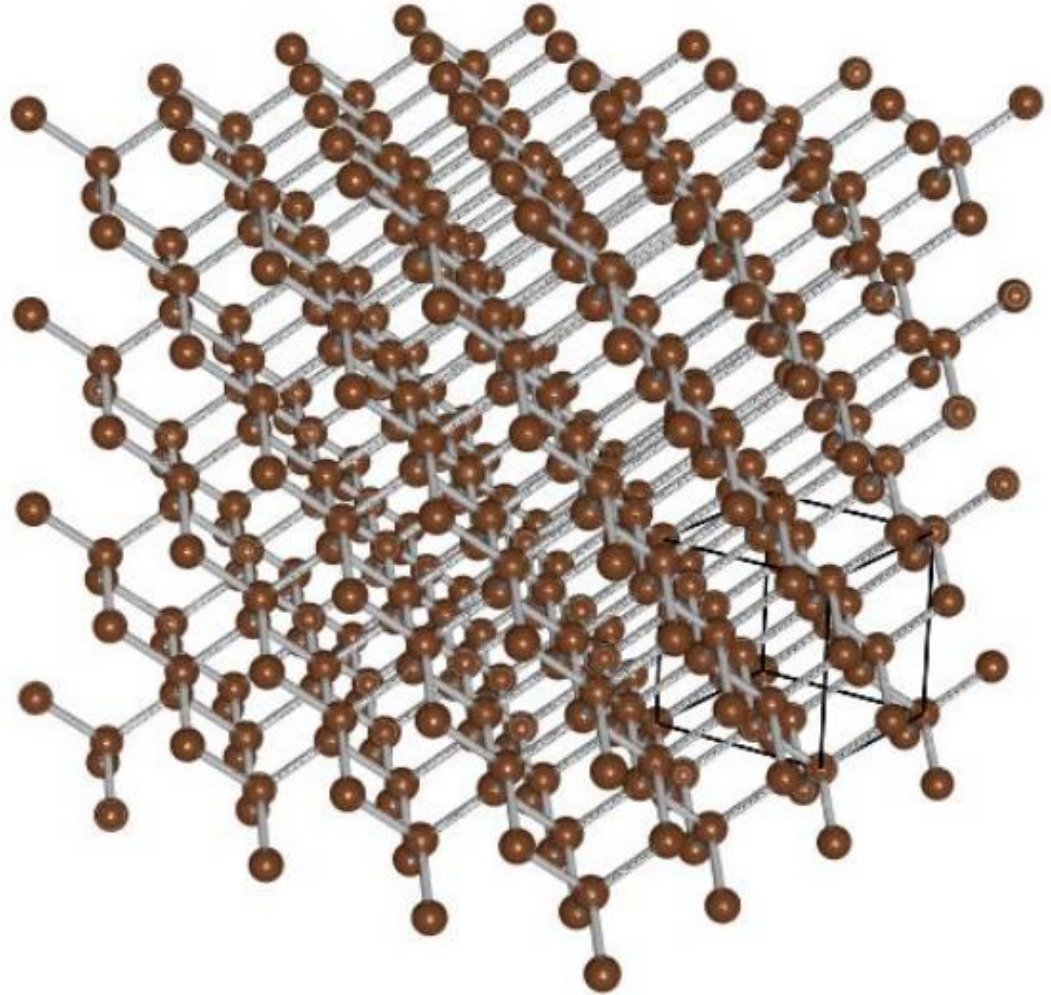
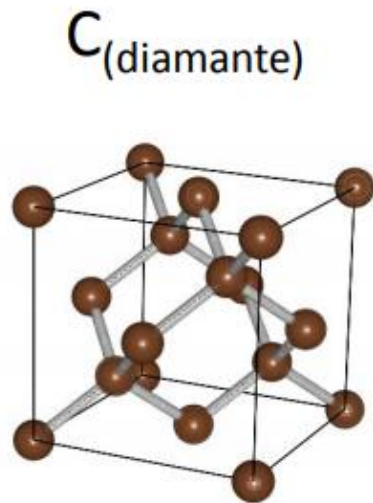


Au



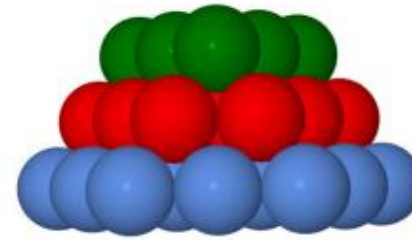
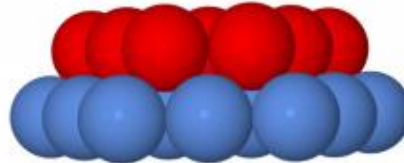
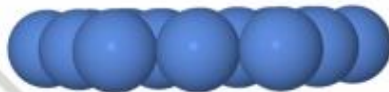
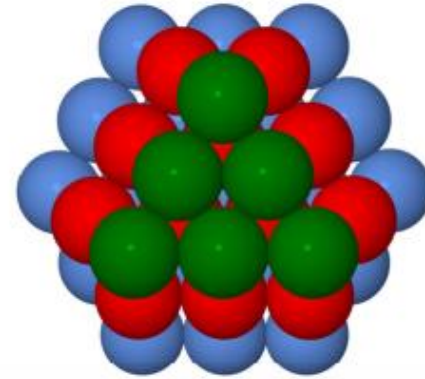
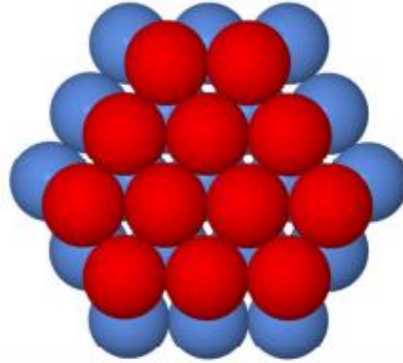
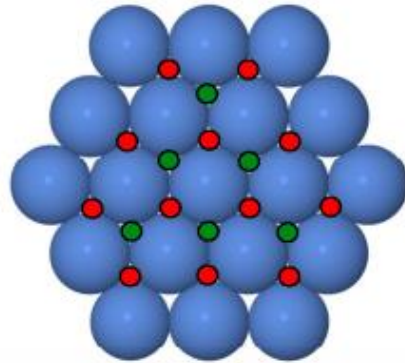
A.A.
2017 - 87
Università di Trieste

esempi cristalli altri elementi



impaccamento nelle strutture cristalline

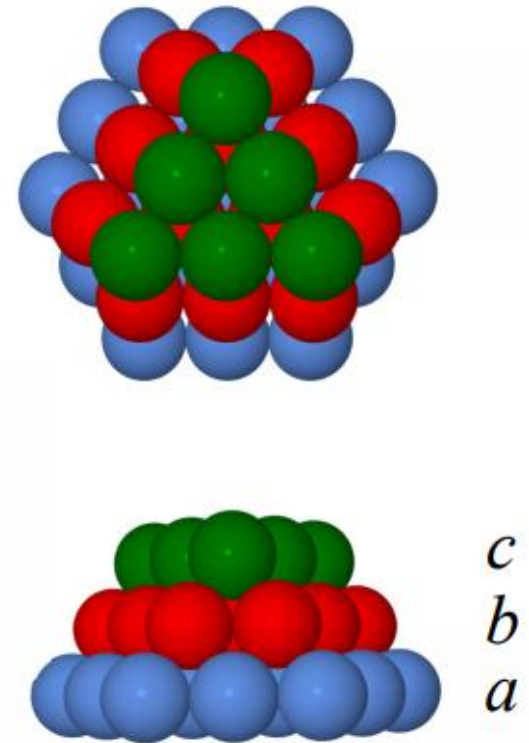
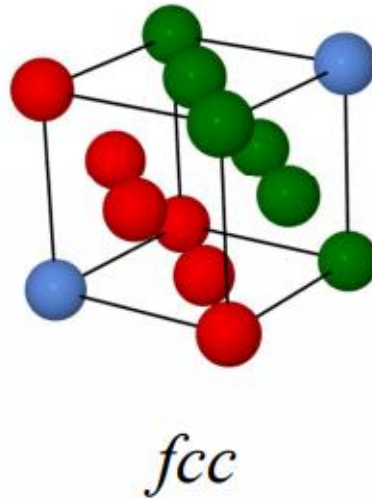
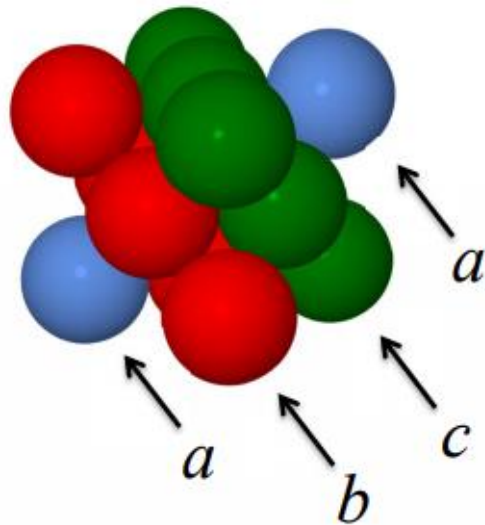
cubico compatto



c
 b
 a

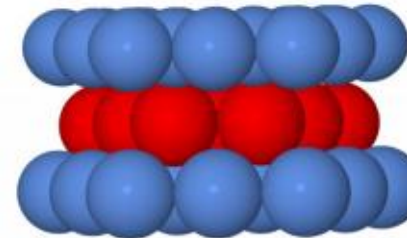
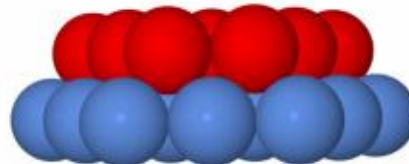
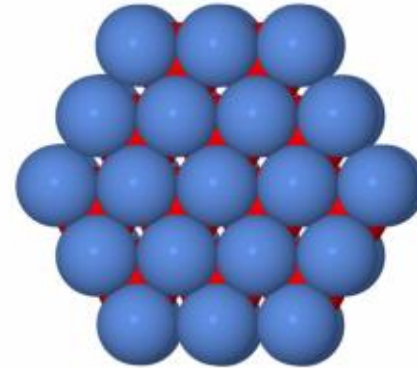
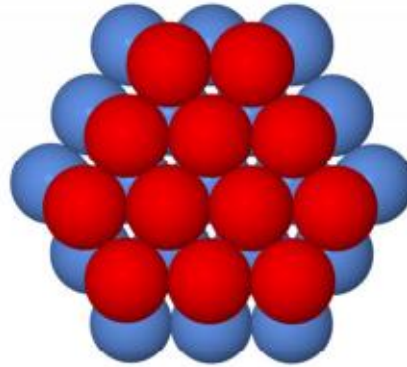
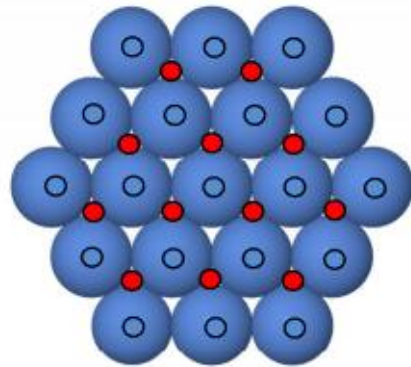
impaccamento nelle strutture cristalline

cubico compatto



impaccamento nelle strutture cristalline

esagonale compatto



a
 b
 a

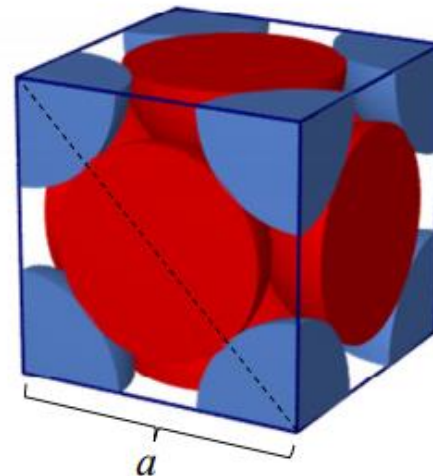
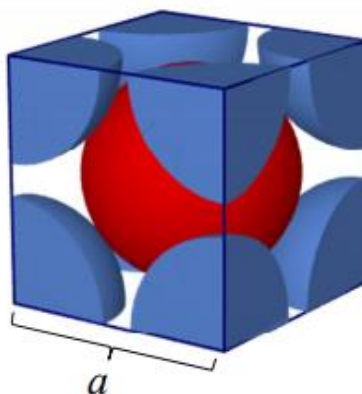
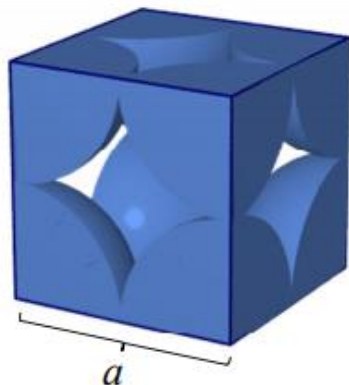
coefficienti di impaccamento

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

volume atomo raggio $r = \frac{4}{3} \pi r^3$

volume cella cubica di lato $a = a^3$

coefficiente di
impaccamento $= \frac{\text{volume occupato da atomi}}{\text{volume cella}}$



$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.524$$

$\uparrow$
 r

52.4%

$$2 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.680$$

$\uparrow$
 r

68%

$$4 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{2}}{4} \right)^3 \cdot \frac{1}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.740$$

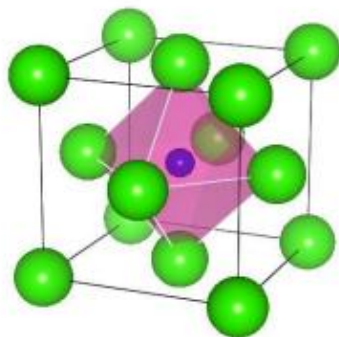
$\uparrow$
 r

74%
(come hcp)

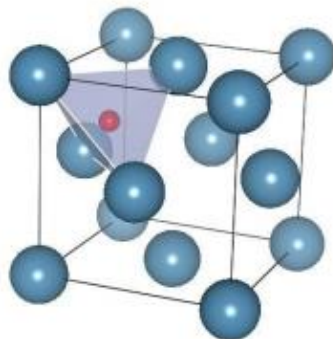
Università di Trieste
2017-87
A.A.

siti interstiziali nella *fcc*

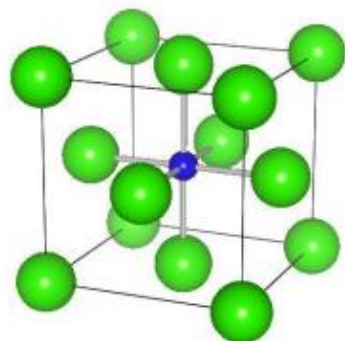
sito
ottaedrico



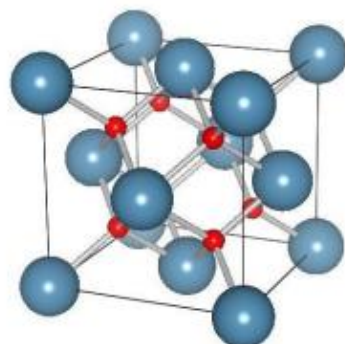
sito
tetraedrico



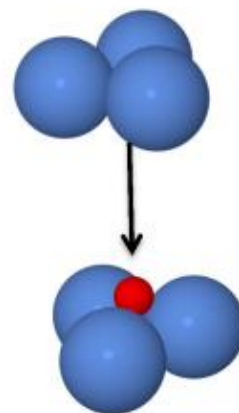
*spazi (interstizi) tra gli
atomi coincidenti con i
punti reticolari*



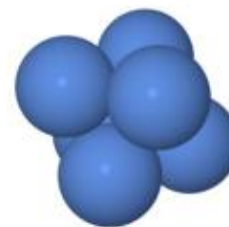
4 siti
ottaedrici*



8 siti
tetraedrici

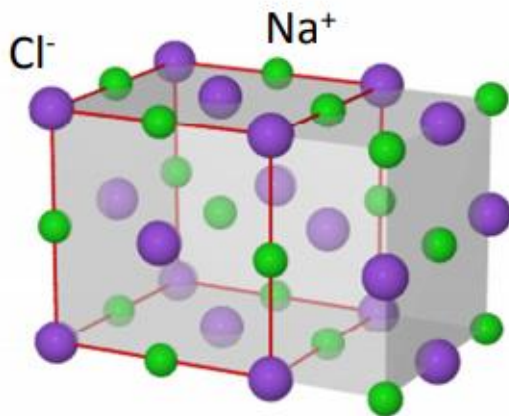


*esempio sito
ottaedrico*

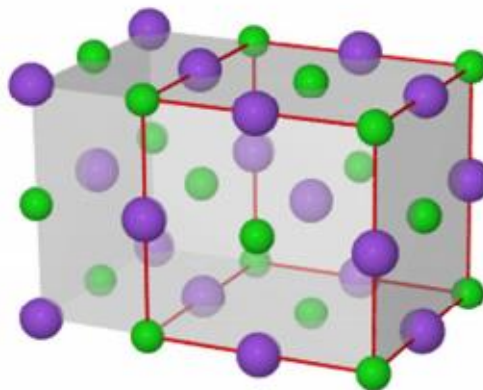


* 1 al centro + $\frac{1}{4}$ di sito per ogni "spigolo" della cella (12)

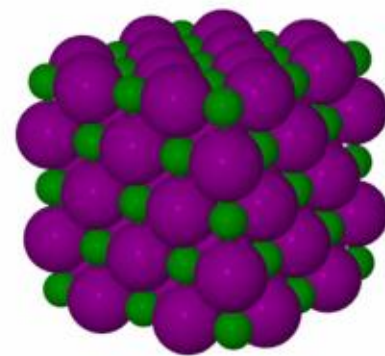
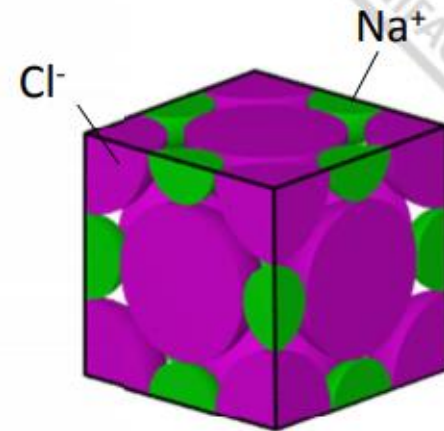
cristalli ionici(1): struttura del NaCl (salgemma)



reticolo fcc di Cl^- in cui i siti ottaedrici sono occupati da Na^+



reticolo fcc di Na^+ in cui i siti ottaedrici sono occupati da Cl^-



hanno la stessa struttura cristallina:

- MX alogenuri dei metalli alcalini (gruppo I)
(es. KCl , LiF , KBr , ...)
- MO, MS ossidi e solfuri dei metalli alcalino-terrosi (gruppo II)
(es. CaO , MgO , BaO , MgS , ...)

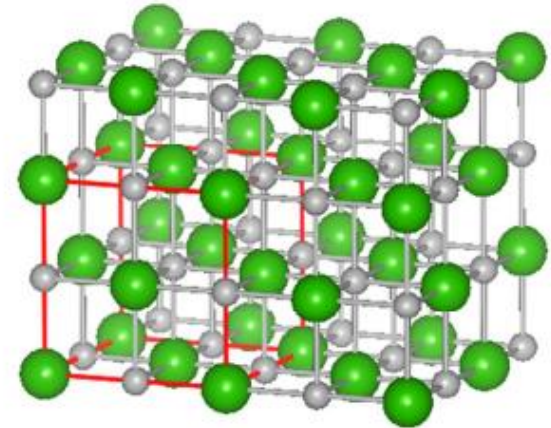
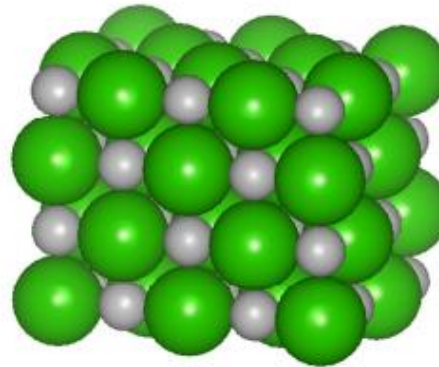
cristalli ionici(2): struttura del CsCl

slides
delle lezioni
A. BONIFAZI

struttura NaCl

*reticolo fcc di anioni in
cui i siti ottaedrici sono
occupati da cationi*

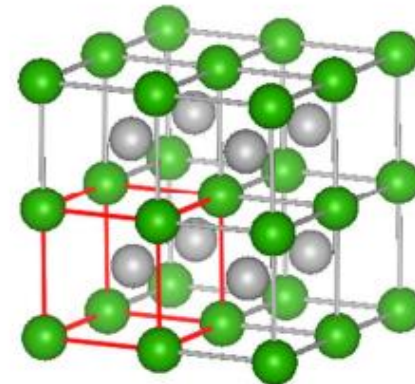
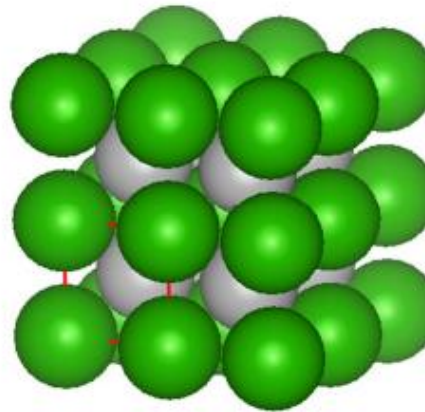
$$0.414 < \frac{\text{raggio cationi}}{\text{raggio anioni}} < 0.732$$



struttura CsCl

*2 reticoli di celle
cubiche primitive
compenetrati*

$$0.732 < \frac{\text{raggio cationi}}{\text{raggio anioni}}$$



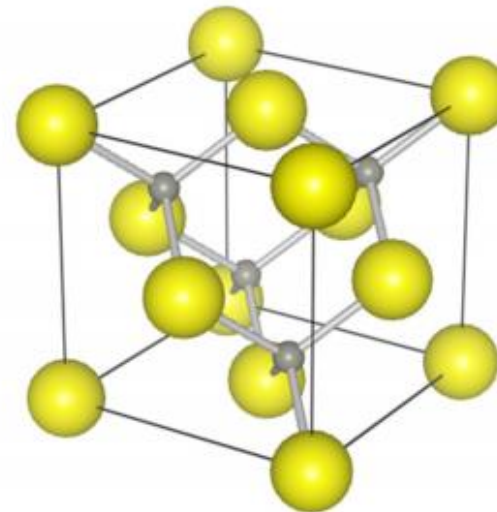
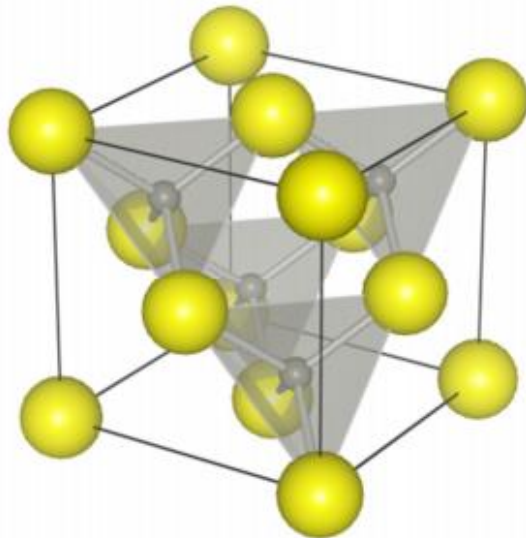
A. A.
2017 - 87
Università
Trieste

cristalli ionici(3): struttura del ZnS

struttura ZnS
(blenda cubica o sfalerite)

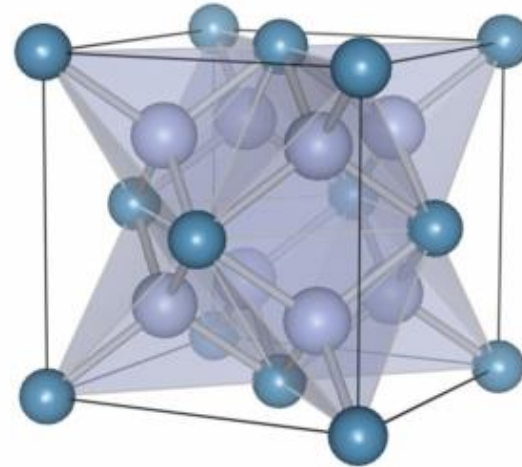
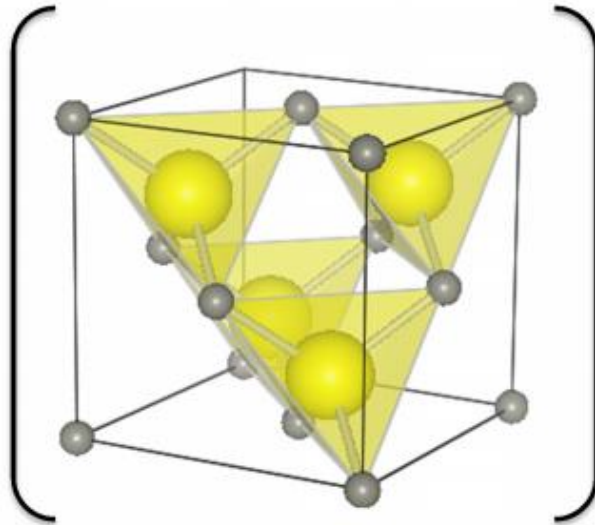
$$\frac{\text{raggio cationi}}{\text{raggio anioni}} < 0.414$$

*reticolo fcc di anioni S^{2-} in cui
metà dei siti tetraedrici sono
occupati da cationi Zn^{2+}*



cristalli ionici(4): struttura del CaF_2

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



cella fcc

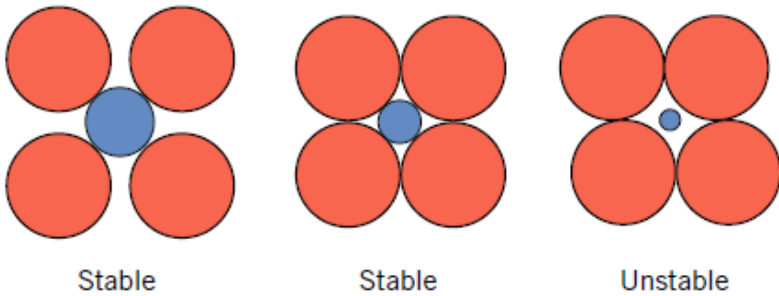
8 siti tetraedrici
4 punt reticolari



struttura CaF_2
(fluorite)

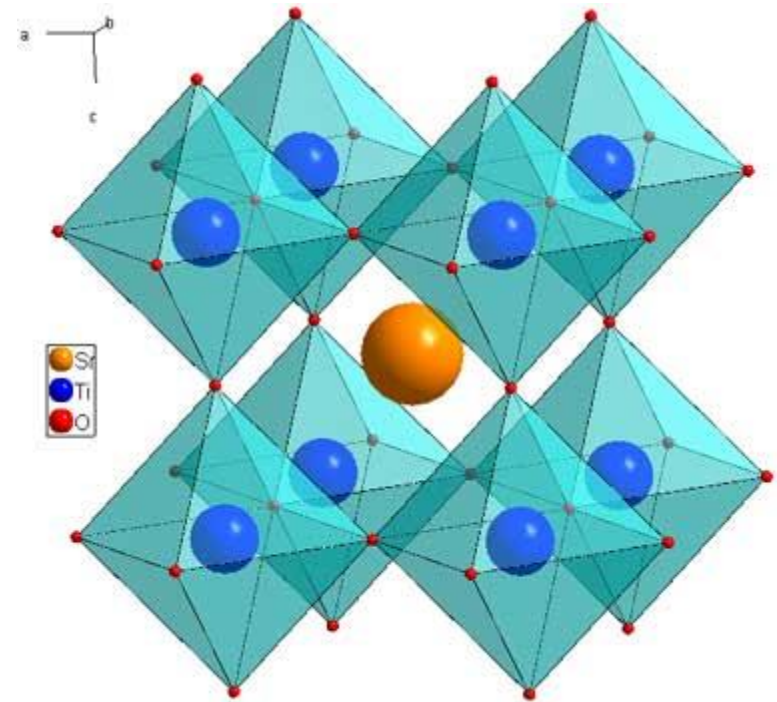
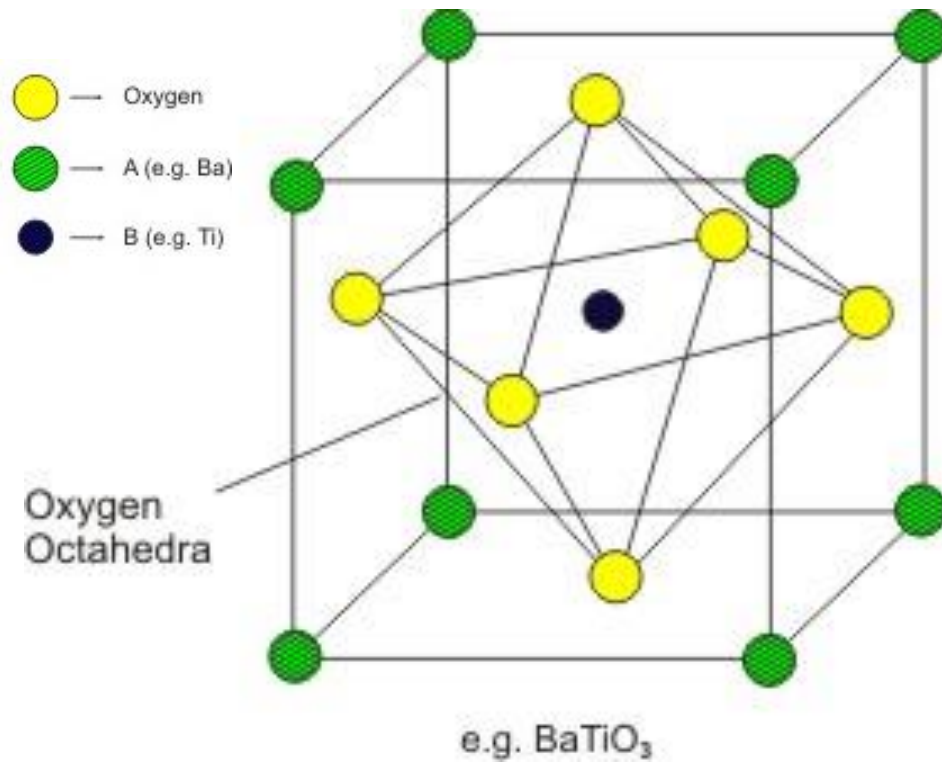
*reticolo fcc di cationi Ca^{2+} in cui
TUTTI i siti tetraedrici sono
occupati da anioni F^-*

Università di Trieste
2017 - 87
A.A.



<i>Coordination Number</i>	<i>Cation–Anion Radius Ratio</i>	<i>Coordination Geometry</i>
2	<0.155	
3	$0.155\text{--}0.225$	
4	$0.225\text{--}0.414$	
6	$0.414\text{--}0.732$	
8	$0.732\text{--}1.0$	

Perovskite



Perovskite: Superconduttori

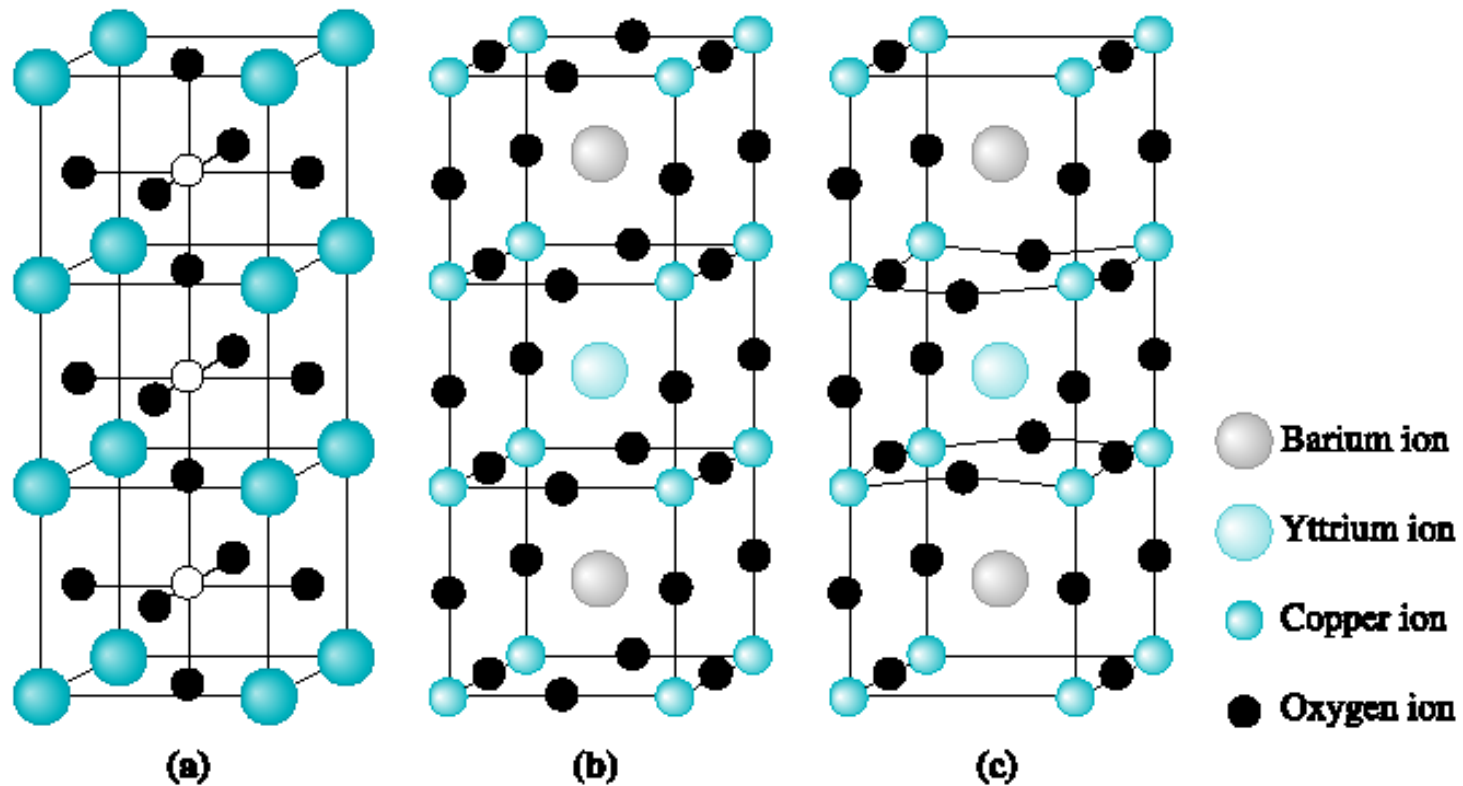
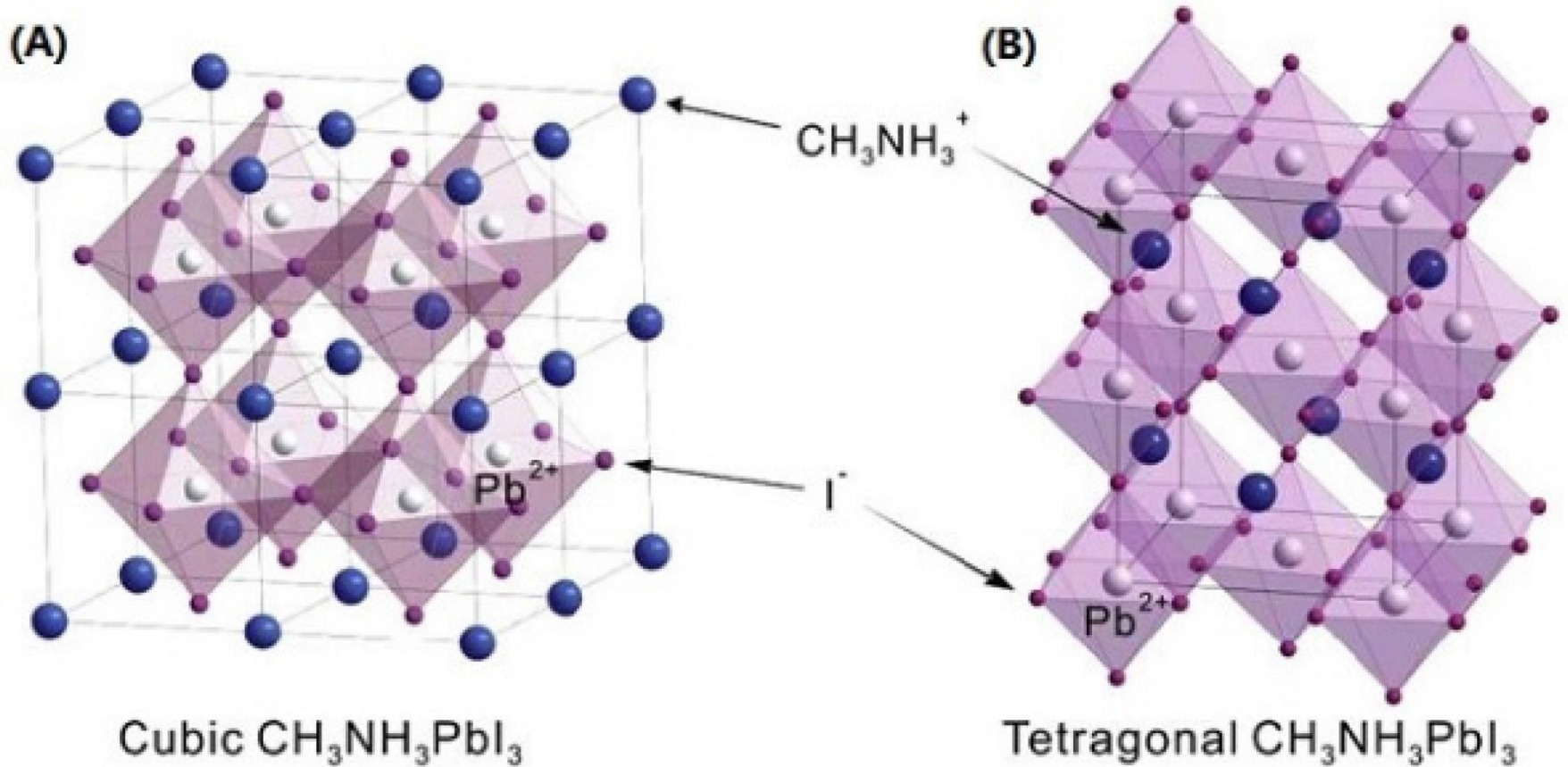


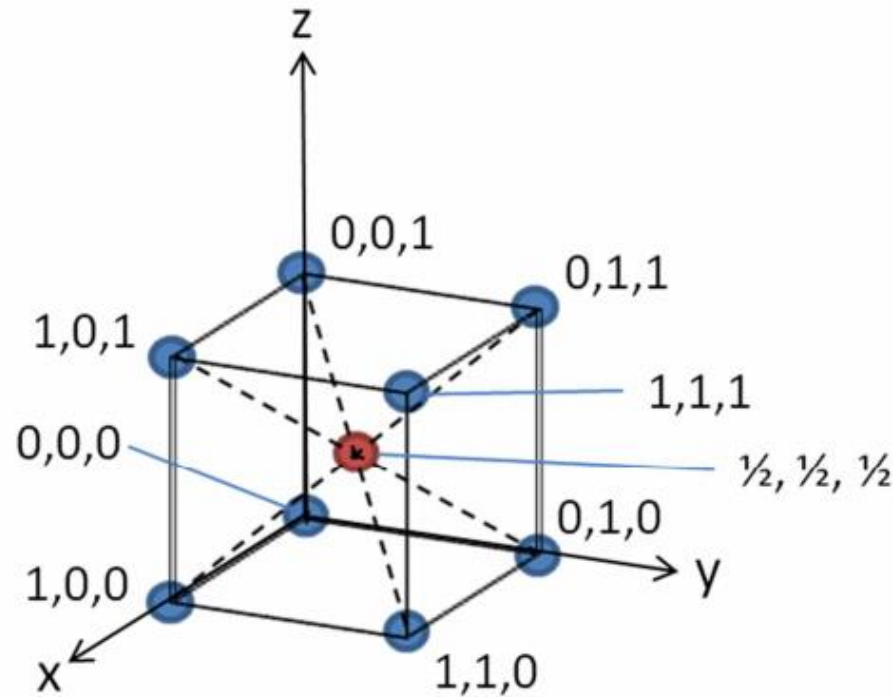
Figure 3.36 Crystal structure of a new high T_c ceramic superconductor based on a yttrium barium copper oxide. These materials are unusual in that they are ceramics, yet at low temperatures their electrical resistance vanishes. (Source: ill.fr/dif/3D-crystals/superconductor.html; © M. Hewat 1998.)

Perovskite Ibrida

- forse una rivoluzione nel fotovoltaico? -

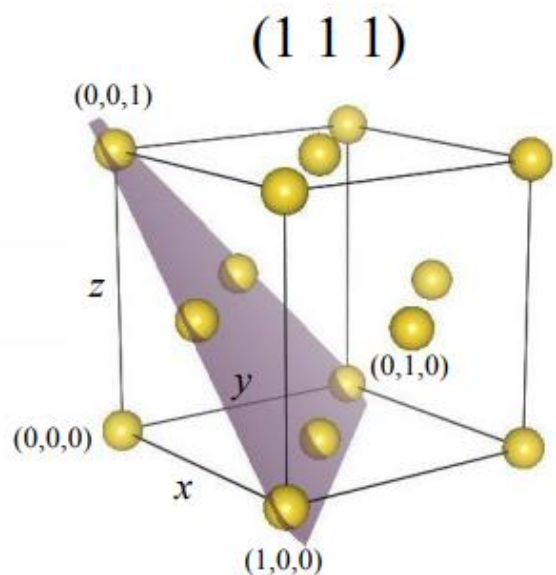


coordinate frazionarie



*definiscono la posizione di un atomo
o di un punto reticolare all'interno
della cella cristallina*

indici di Miller



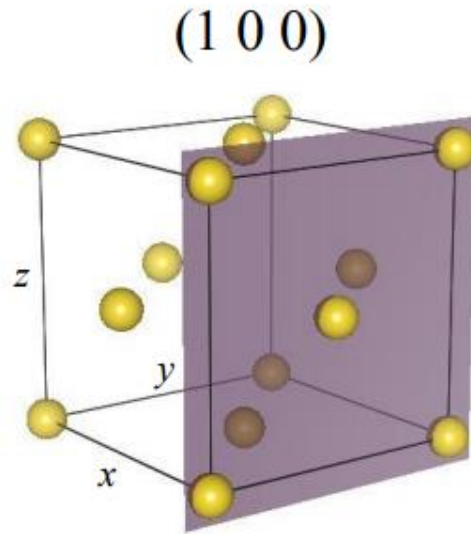
(hkl) identificano una famiglia di piani cristallini in un reticolo di Bravais

terna di reciproci delle intercette del piano in coordinate frazionarie

<i>intercette</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
	1	1	1
<i>reciproco</i>	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
<i>indici</i>	1	1	1

$$\left(\overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } x}}^h \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } y}}^k \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } z}}^l \right)$$

indici di Miller



(hkl) identificano una famiglia di piani cristallini in un reticolo di Bravais

terna di reciproci delle intercette del piano in coordinate frazionarie

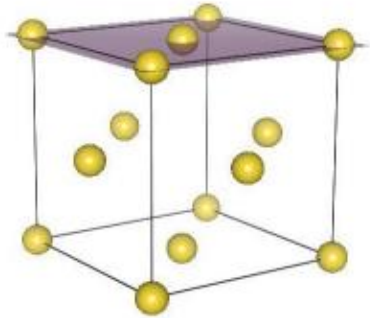
intercette	x	y	z
	1	∞	∞
reciproco	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{\infty}$	$\frac{1}{\infty}$
indici	1	0	0

$$\left(\overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } x}}^h \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } y}}^k \quad \overbrace{\frac{1}{\text{intercetta } z}}^l \right)$$

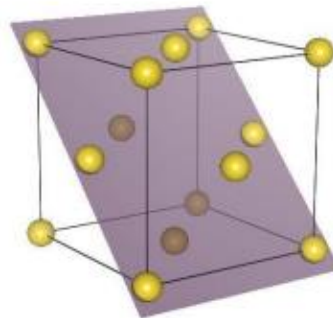
indici di Miller

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

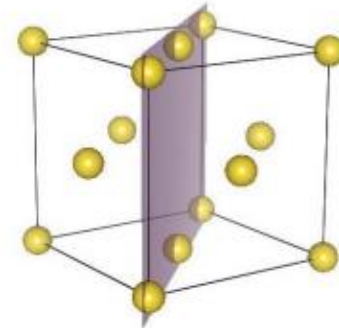
$(0\ 0\ 1)$



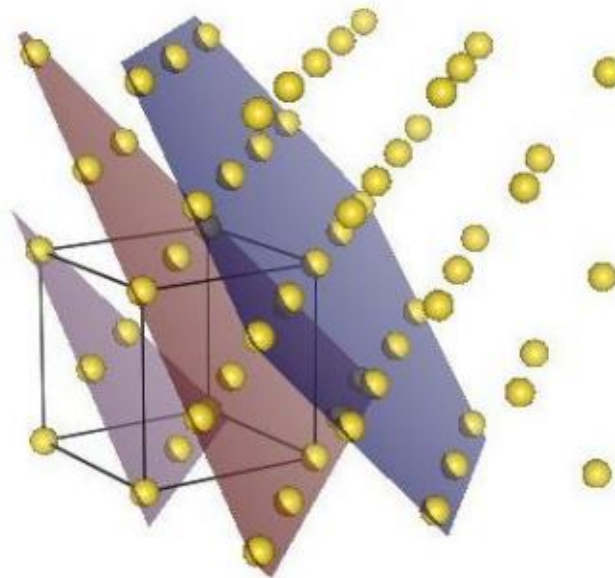
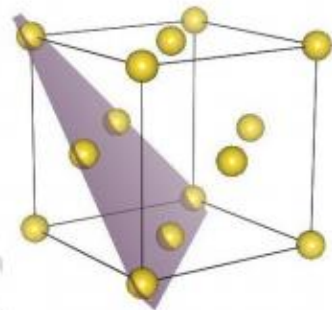
$(1\ 0\ 1)$



$(1\ 1\ 0)$



$(1\ 1\ 1)$

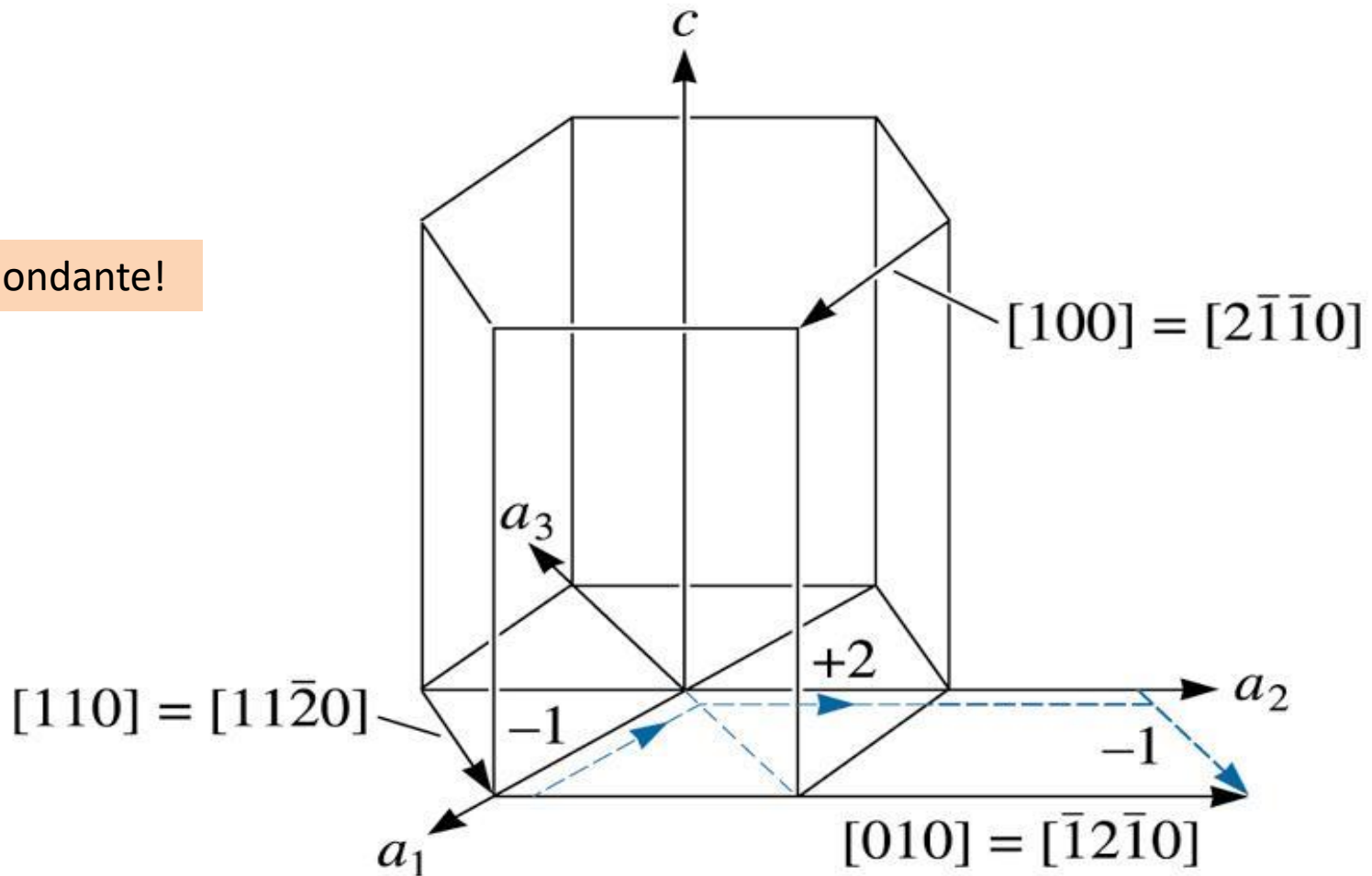


*(hkl) identifica
una famiglia di
piani paralleli*

A.A.
2017 - 87
Università di Trieste

Notazione per sistemi esagonali

Ridondante!



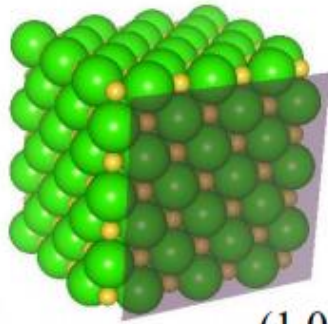
Nomenclatura Indici di Miller

- $[hkl]$ → la direzione che passa per l'origine e il punto (h,k,l)
- $\langle hkl \rangle$ → la famiglia di direzioni equivalenti (es: nel sistema cubico $[hkl]$, $[klh]$, $[lkh]$,...)
- (hkl) → il piano che intercetta gli assi a $1/h$, $1/k$, $1/l$, e la famiglia di piani ad esso paralleli, distanziati tra loro di $d_{(hkl)}$
- $\{hkl\}$ → famiglia di piani equivalenti (es: nel sistema cubico (hkl) , (klh) , (lkh) ,...)
- $\langle hkl \rangle \{hkl\}$ → serie di coppie direzione-piano, in cui la direzione appartiene al piano

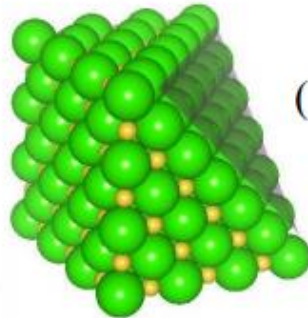
Per indicare il segno meno talvolta si utilizza un segno sopra l'indice. Es: $(h\bar{k}l)$ equivale a $(h-kl)$

piani cristallografici: esempio NaCl

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$(1\ 0\ 0)$

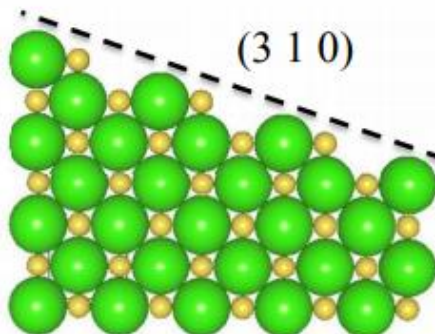
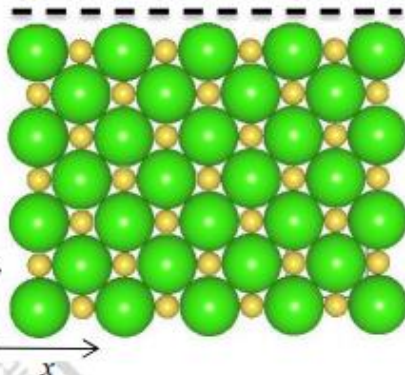


$(1\ 1\ 1)$

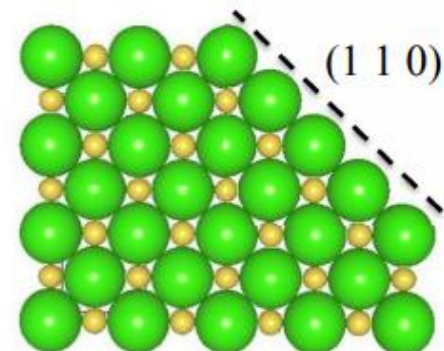
*diversi piani
cristallini hanno
“densità” diverse*

*→ proprietà chimiche e
fisiche diverse a seconda
della faccia del cristallo*

$(0\ 1\ 0)$



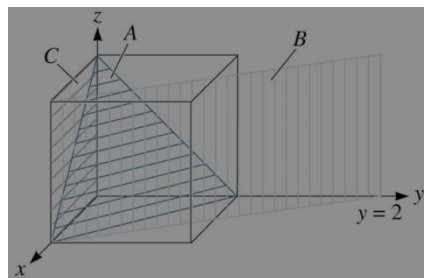
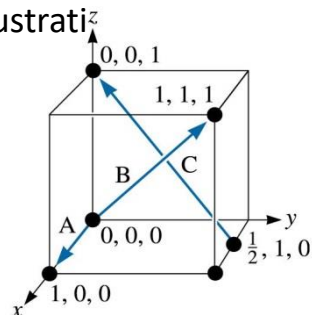
$(3\ 1\ 0)$



$(1\ 1\ 0)$

Esercizi

A. Indicare gli indici di Miller associati alle direzioni e ai piani illustrati



B. Disegnare direzioni e piani per varie terne di indici di Miller (scegliere h,k,l tra i valori 0, 1, 2, 3)

C. Enumerare i siti ottaedrici che appartengono ad una cella FCC, ed indicarne le coordinate

D. Identificare la più probabile struttura cristallina del cloruro di cesio (aiuto: usare rapporto tra raggi ionici) e calcolare la densità di impaccamento

E. Calcolare la densità atomica areale sui piani (100), (210), (111), (312) di una cella FCC e di una cella BCC

Esercizio sugli indici di Miller

Densità atomica lineare

Densità atomica superficiale

Densità teorica di un cristallo

Dimostrare la distanza interplanare per reticoli cubici

Predizione delle posizioni delle riflessioni di Bragg

Una struttura cristallina tetragonale avrà più o meno riflessioni di una cubica?

Leghe metalliche

materiali composti da due o più elementi chimici, uno dei quali è presente in percentuale più alta ed è un metallo

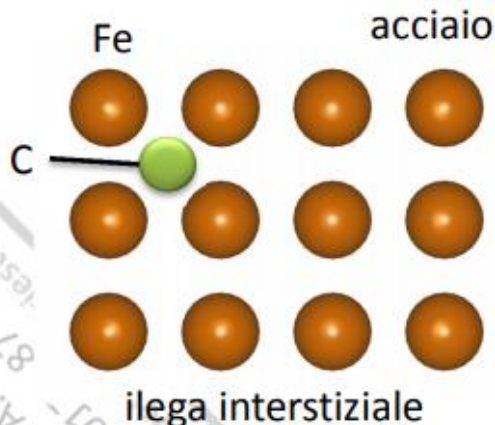
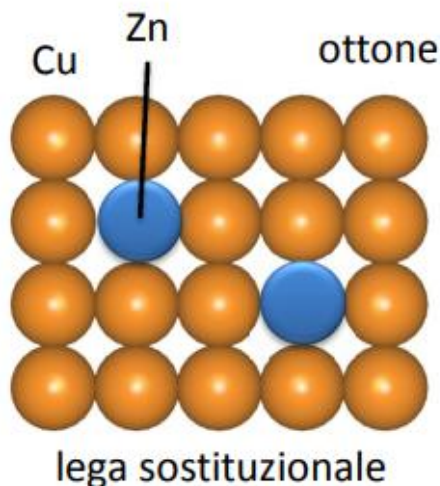
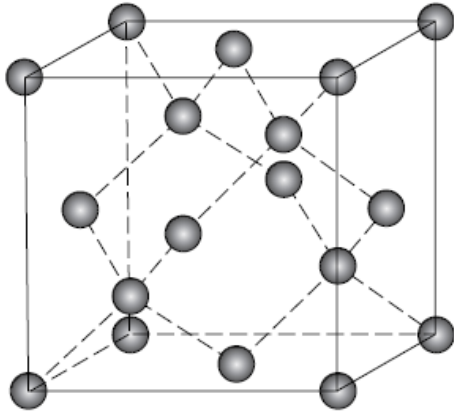


TABELLA 13.4 Leghe e loro usi

Nome	Composizione comune (massa %)	Usi
<i>Sostituzionale</i>		
Ottone	90 Cu : 10 Zn	Decorazioni
Peltro	85 Sn : 7 Cu : 6 Bi : 2 Sb	Piatti, bigiotteria, figurine
Bronzo	92–97 Cu : 1–8 Sn : 0–2 Zn	Medaglie, statue
Oro 14 carati	58 Au : 30 Ag : 12 Cu	Gioielli
Argento sterling	92.5 Ag : 7.5 Cu	Gioielli, utensili da cucina
Argento da conio	90 Ag : 10 Cu	Monete d'argento
Piombo per saldature	67 Pb : 33 Sn	Tubi saldati
<i>Interstiziale</i>		
Acciaio	98–99.9 Fe : 0–2 C	Materiali per costruzione
Acciaio inossidabile	>10.5 Cr : <89.5 Fe	Utensili da cucina, materiali strutturali

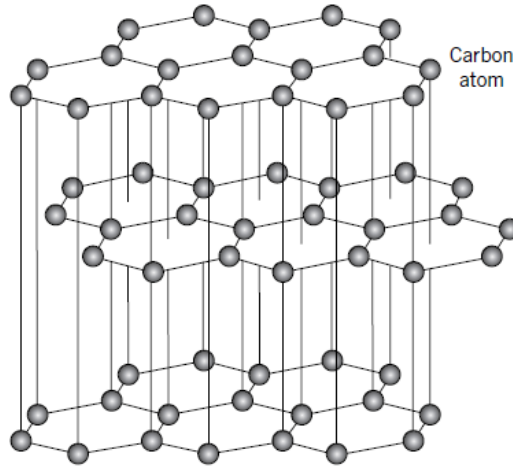
Strutture del Carbonio

Diamante

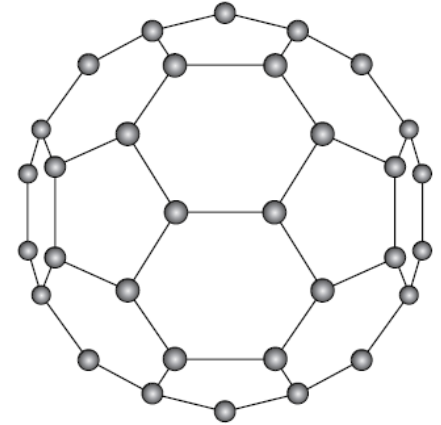


Nota: struttura identica a quella della zincoblenda, dove però la base è carbonio-carbonio invece che Zn-S)

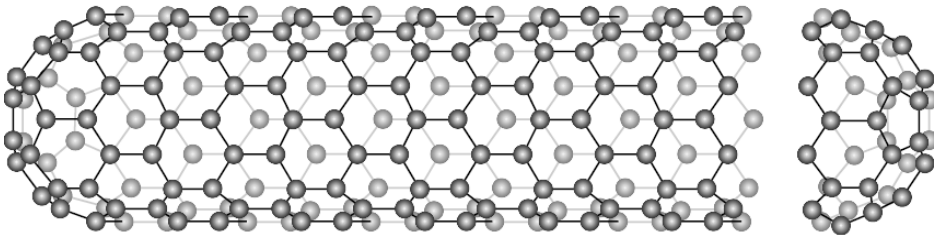
Grafite



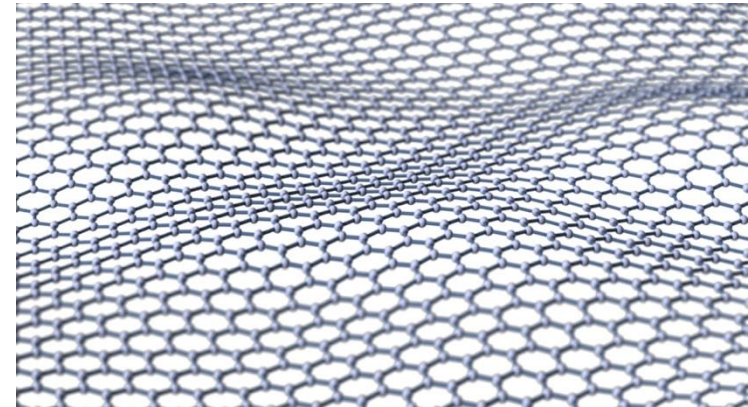
Fullereni



Nanotubi di carbonio

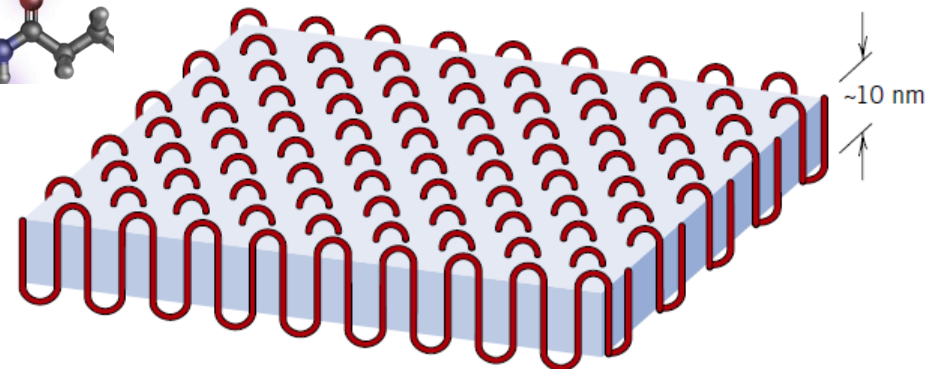
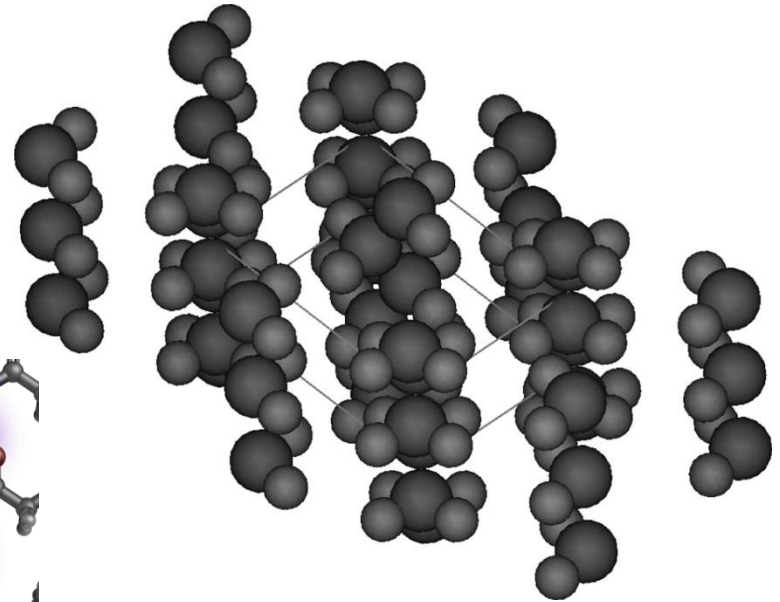
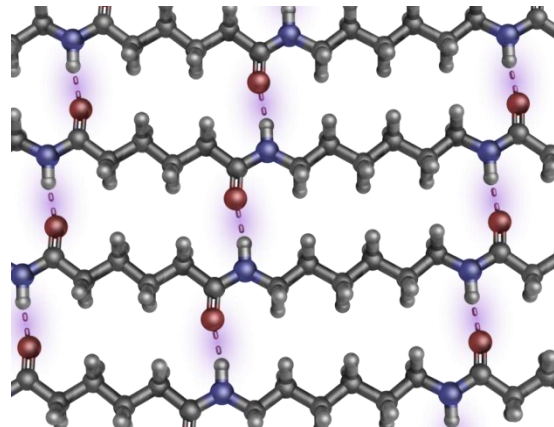
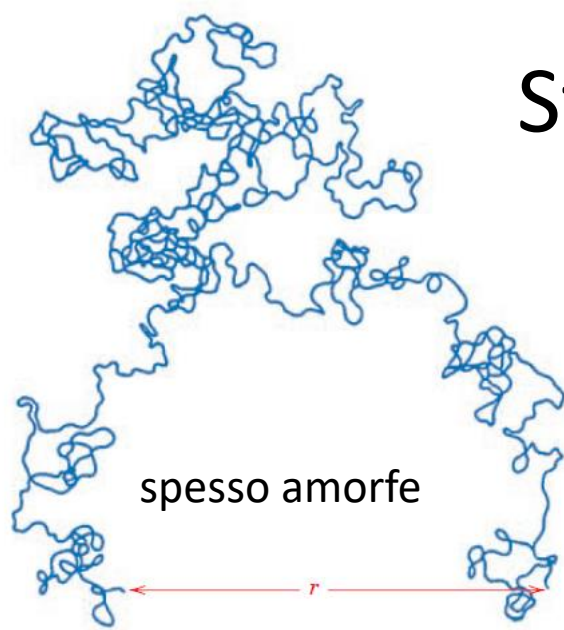


Grafene



Strutture polimeriche

Possono assumere strutture cristalline
(importanza dei legami intermolecolari)



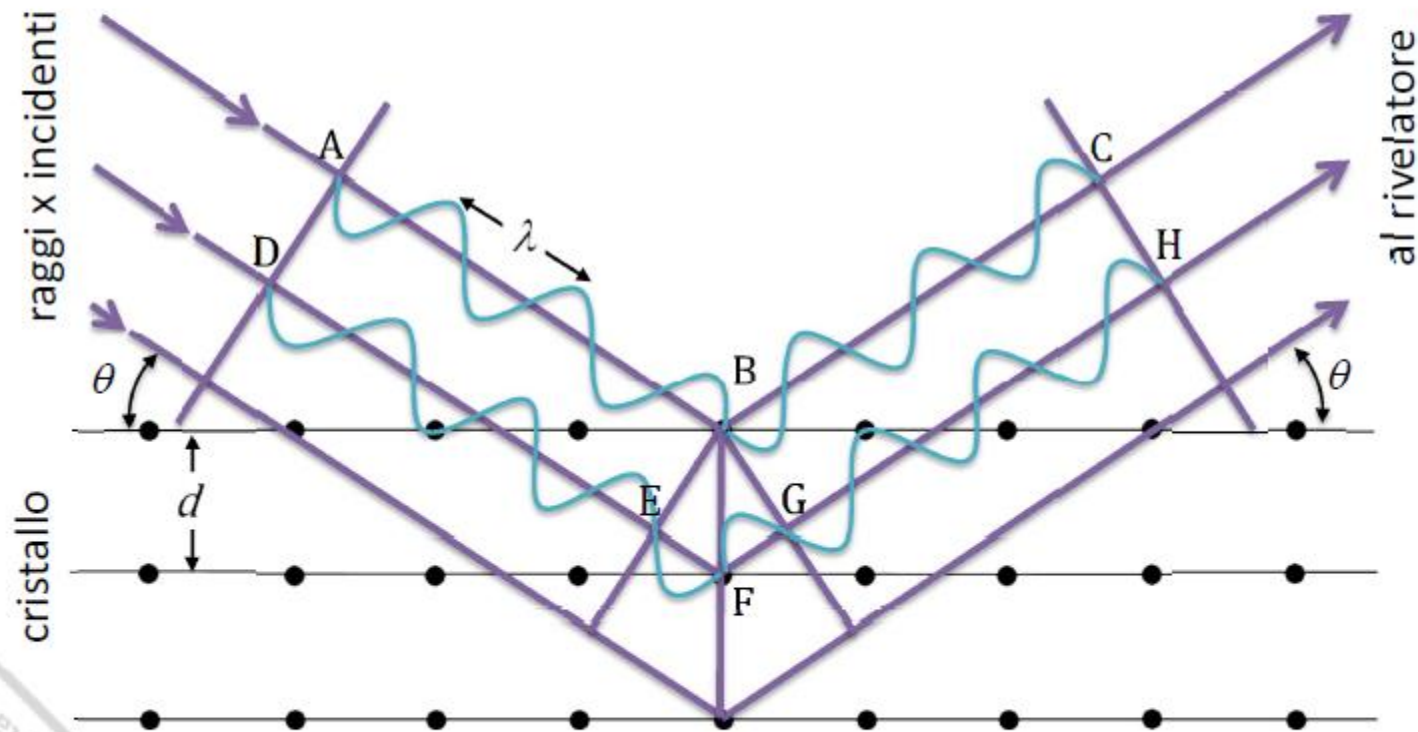
Legge dei Bragg (1913)

esprime la condizione per la quale l'intensità dei raggi x diffratti da un cristallo è massima ad un rivelatore posto ad un certo angolo θ

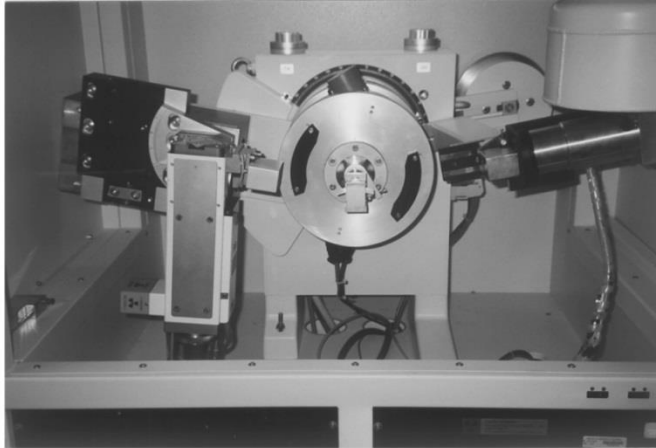
$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$



Fisica 1915



Diffrattometria a raggi X (XRD)

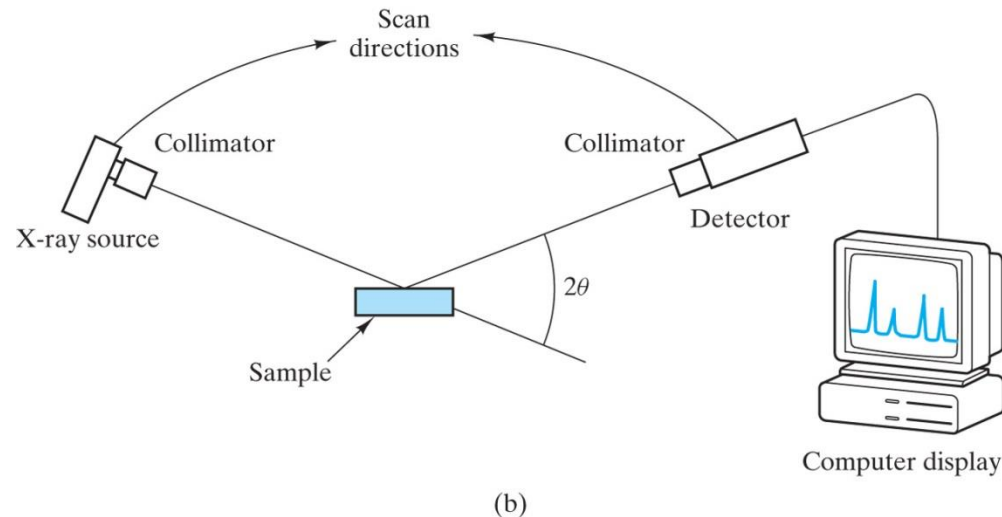


(a)

TABLE 3.4

Reflection Rules of X-Ray Diffraction for the Common Metal Structures

Crystal structure	Diffraction does not occur when	Diffraction occurs when
Body-centered cubic (bcc)	$h + k + l = \text{odd number}$	$h + k + l = \text{even number}$
Face-centered cubic (fcc)	h, k, l mixed (i.e., both even and odd numbers)	h, k, l unmixed (i.e., are all even numbers or all are odd numbers)
Hexagonal close packed (hcp)	$(h + 2k) = 3n, l \text{ odd } (n \text{ is an integer})$	All other cases



(b)

