

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

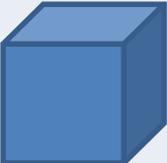
- Lezione 2: Difetti -

Barbara Codan

bcodan@units.it

Dipartimento di Ingegneria e Architettura
Università degli Studi di Trieste

Difetti

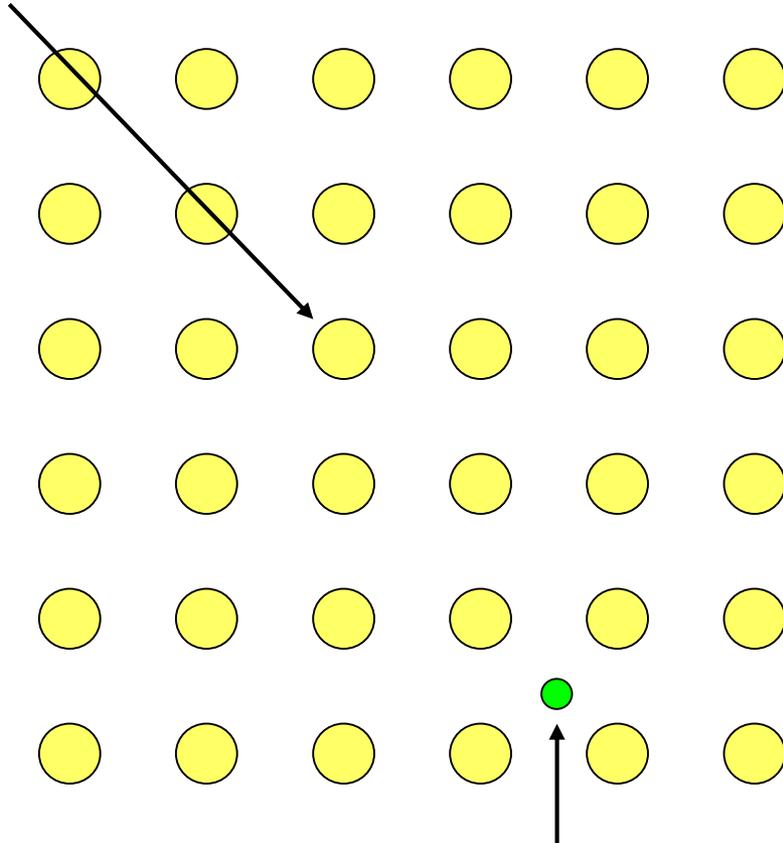
Dimensione	Tipologia di imperfezione	Esempi di influenza
 0D	Vacanze - Interstiziali Impurezze	Trasporto di massa → diffusione Resistenza meccanica Conducibilità elettrica
 1D	Dislocazioni	Deformazione plastica
 2D	Bordi di grano Superficie esterna	Reattività Resistenza meccanica
 3D	Porosità Fasi precipitate	Resistenza meccanica nei ceramici Rigidità dielettrica

Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

- **Imperfezioni del reticolo localizzate nell’intorno di un punto reticolare**
- **Perturbano localmente la simmetria del reticolo**
- **Ruolo chiave nella determinazione delle proprietà dei materiali (diffusione, proprietà meccaniche, conducibilità elettrica)**
 - **Vacanze:** un atomo o uno ione non è presente presso un punto reticolare
 - **Difetto Interstiziale:** un atomo o ione si trova in una posizione che non corrisponde ad un punto reticolare (può essere della stessa natura chimica degli altri o meno (→ impurezza)
 - **Difetto Sostituzionale:** sostituzione di un atomo con un altro, nella medesima posizione reticolare
 - **Impurezze:** atomi di natura chimica diversa

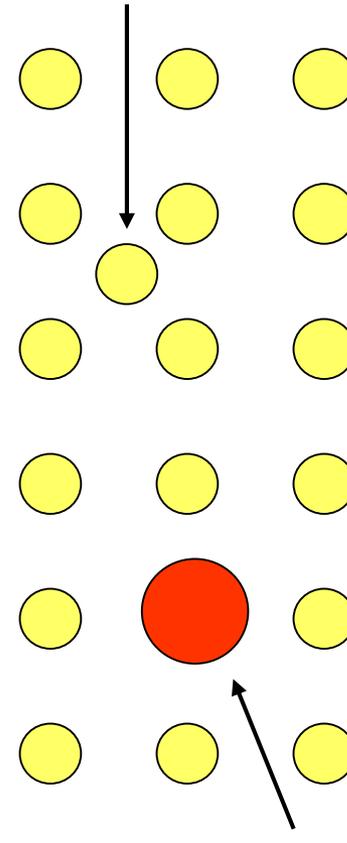
Difetti di punto

VACANZA



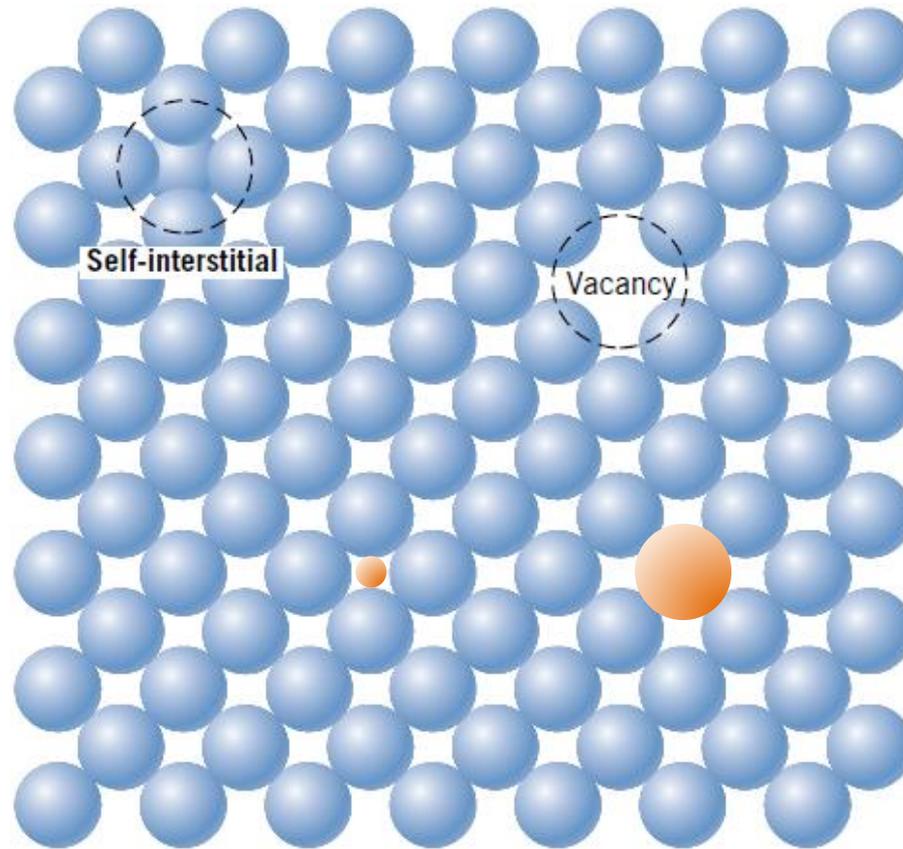
INTERSTIZIALE

AUTOINTERSTIZIALE



SOSTITUZIONALE

Difetti Puntuali nei Metalli



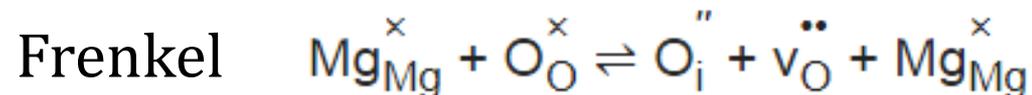
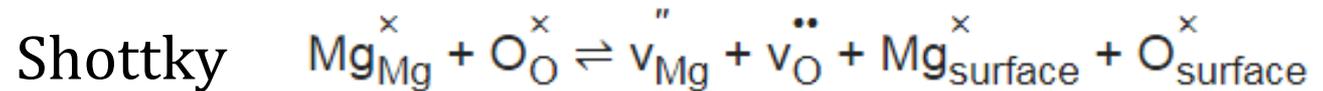
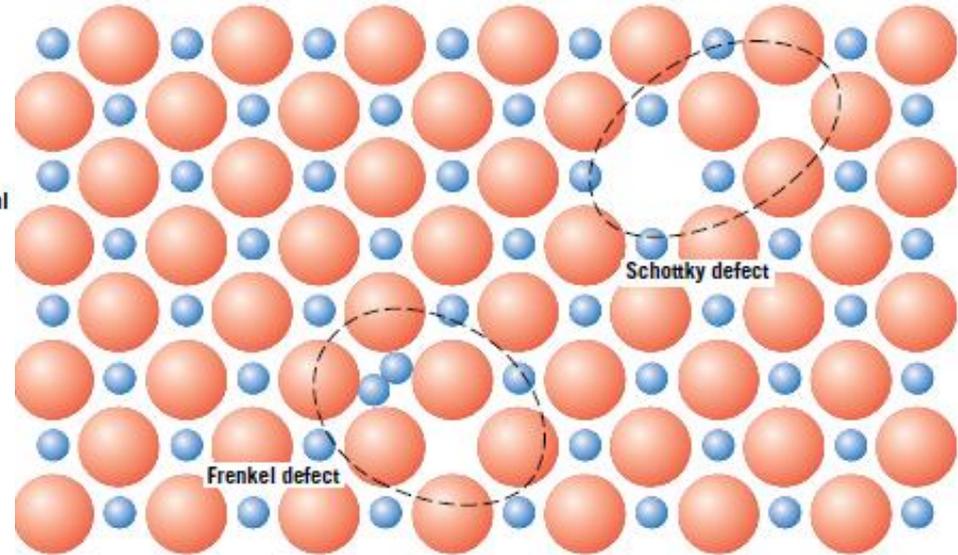
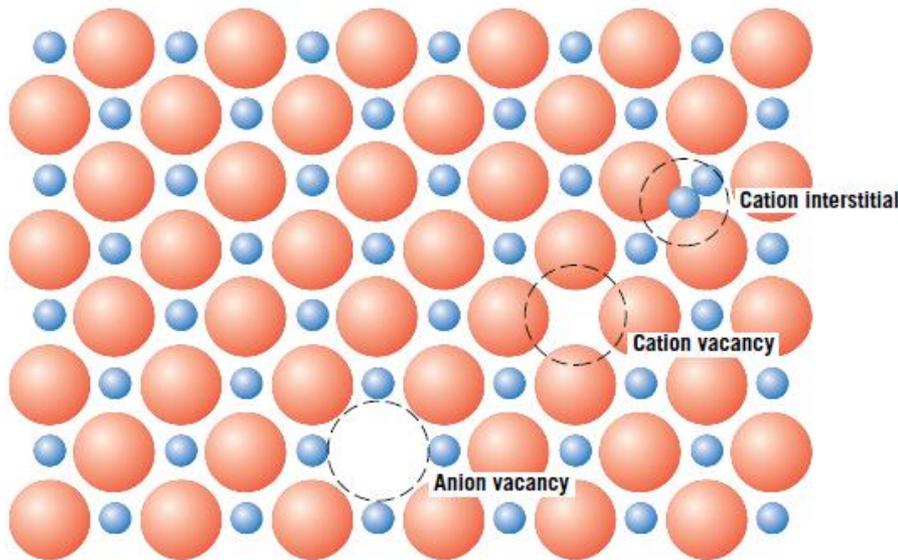
intrinseci

Estrinseci (impurezze)

- Interstiziale
- Sostituzionale

Difetti Puntuali nei Ceramici

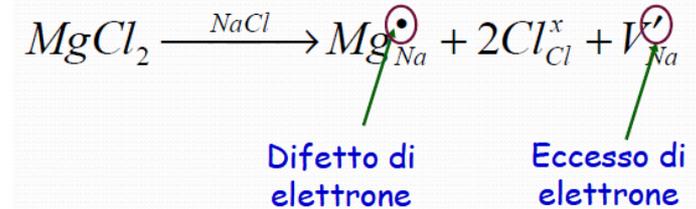
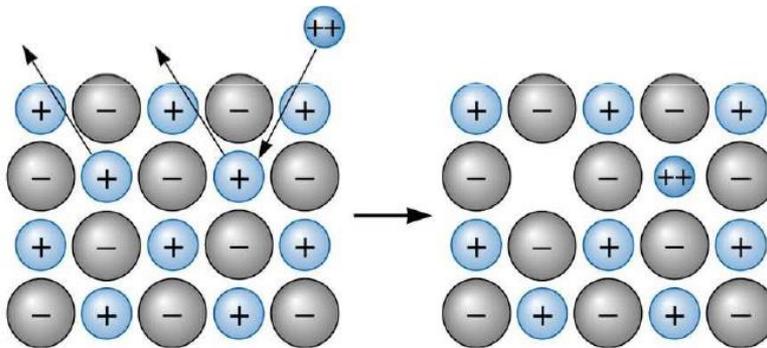
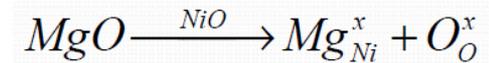
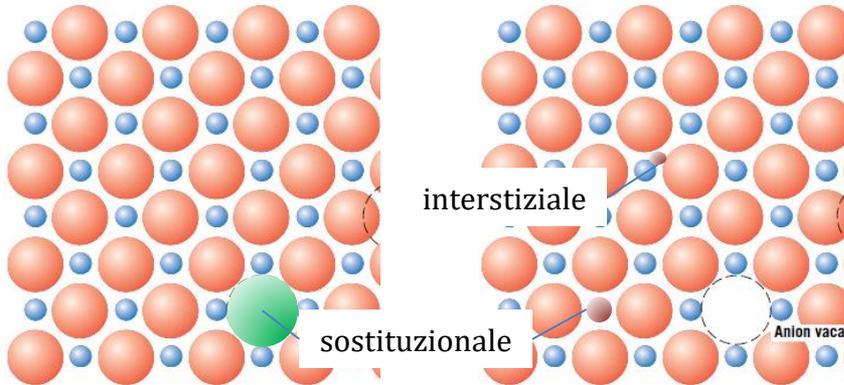
Intrinseci



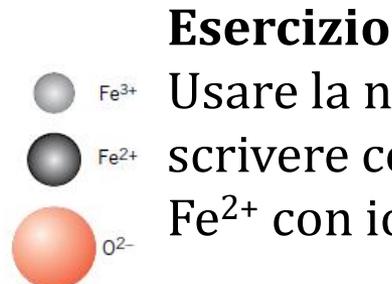
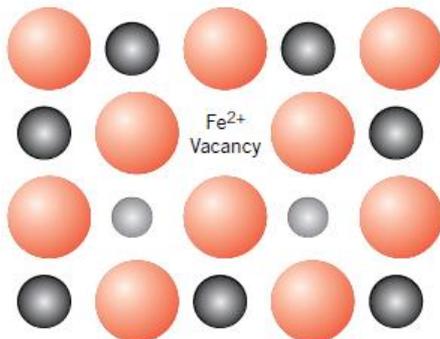
(notazione di Kröger-Vink)

Difetti Puntuali nei Ceramici

Estrinseci

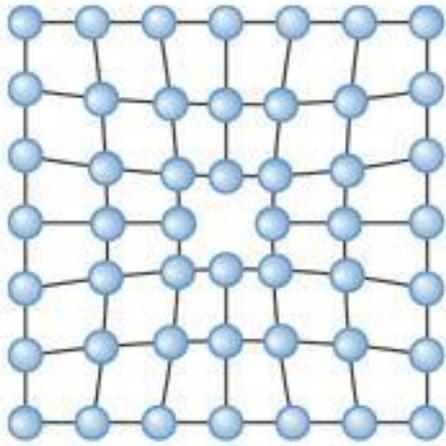


Non-stechiometria

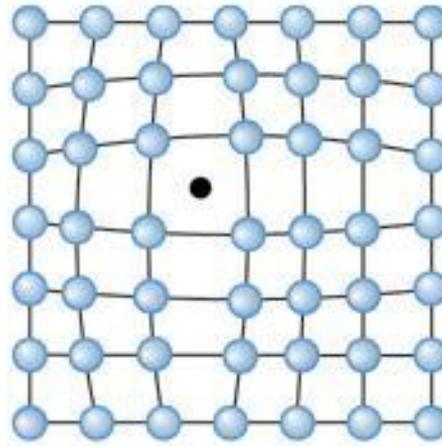


Usare la notazione di Kroeger-Vink per scrivere cosa succede se sostituiamo ioni Fe²⁺ con ioni Fe³⁺ in ossido di ferro

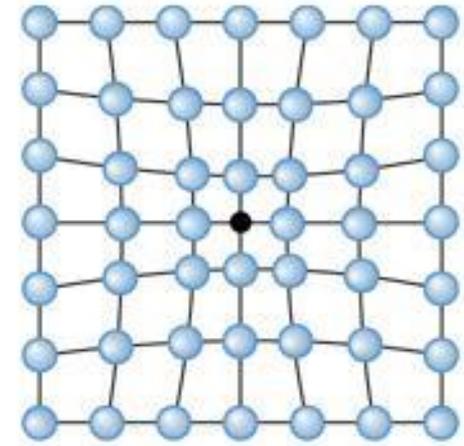
Difetti Puntuali → Distorsioni reticolari



Vacanza

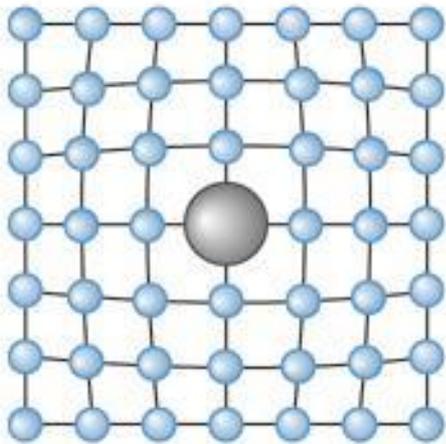


Difetto interstiziale

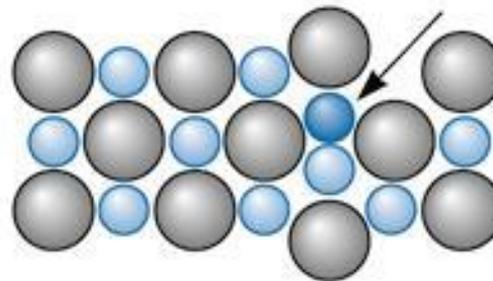


Difetto sostituzionale

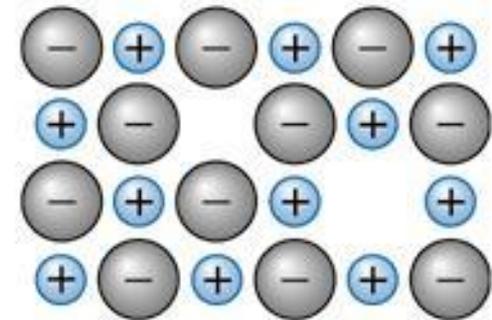
(c) 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning



Difetto sostituzionale



Difetto di Frenkel
(autointerstiziale in cristallo ionico)



Difetto di Shottky
(coppia di vacanze in cristallo ionico)

Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

Termodinamica dei difetti

- La generazione di un difetto richiede **energia** (associata alla rottura di legami, in alcuni casi compensata dalla formazione di altri, distorsione del reticolo, etc.)
- Processo **termicamente attivato** che segue quindi la legge di Arrhenius
- Esempio semplice: vacanze

Concentrazione di vacanze
in funzione della
temperatura

$$n_v = n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right)$$

Q_v : energia di formazione della vacanza (~ 100 kJ/mol)
 R : Costante dei gas
 n : concentrazione di atomi nel reticolo perfetto

La driving force per la generazione di vacanze è l'abbassamento dell'energia libera (aumento dell'entropia a temperature finite)

Esercizi

- Se il ferro BCC (parametro reticolare: 2.866×10^{-8} cm) ha una densità di 7.87 g/cm³ a temperatura ambiente (25°C), qual è la concentrazione di vacanze?
- Qual è l'energia di formazione di vacanze nel ferro BCC?
- A che temperatura il ferro BCC avrebbe 1000 volte più vacanze che a 25°C?

Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

$$n_v = n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$$\Delta G = G_{dif} - G_{perf} = (H_{dif} - H_{perf}) - T(S_{dif} - S_{perf})$$

ΔH_f = energia di formazione di un difetto

$$\Delta H_f = H_{dif} - H_{perf}$$

$$\Delta S = S_{dif} - S_{perf} = \Delta S_{vib} + \Delta S_{conf}$$

Si trascura ΔS_{vib} e si valuta ΔS_{conf}

$S = k \ln W$ Formula di Boltzmann

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad n \text{ difetti (vacanze) su } N \text{ posti}$$

$$\Delta S = k \ln W - k \ln 1 = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

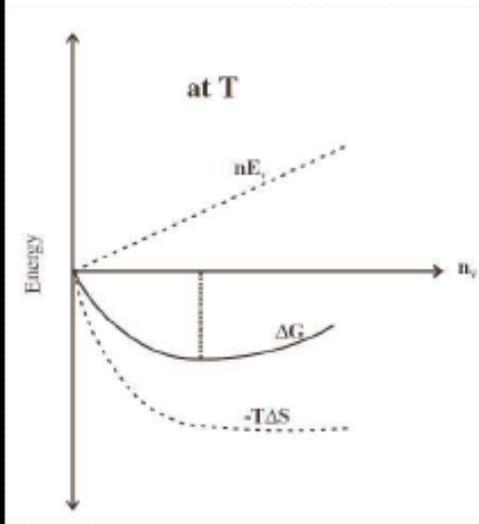
$$\Delta S = k[N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n]$$

$$\Delta S = k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$\Delta G = n\Delta H_f - kT[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]$$

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 0 \Rightarrow \Delta H_f - kT[\ln(N-n) + 1 - \ln n - 1] = 0$$

$$\ln \frac{N-n}{n} = \frac{\Delta H_f}{kT}; \quad N \gg n \Rightarrow n = N \exp\left[-\frac{\Delta H_f}{kT}\right]$$



Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

Soluzioni solide

- Materiali nei quali sono disciolti atomi diversi («atomi di soluto» disciolti in una «matrice»)
- La struttura cristallina è mantenuta
- Non c'è formazione di nuove strutture (precipitati, intermetallici, etc.)
- **Leghe**: soluzioni solide a matrice metallica; in cui viene mantenuto il carattere metallico del legame
- Hume-Rothery Rules: Fattori che favoriscono la solubilità (in ordine) in soluzioni sostituzionali:
 - **Dimensione atomica** simile (differenza < 15%)
 - **Struttura cristallina** identica
 - **Elettronegatività** simile
 - **Valenza** (meglio se quella del soluto è minore)

Solubilità può essere parziale o completa

Esempi importanti: leghe ferro-carbonio (acciai, ghise), drogaggio di semiconduttori

Difetti Puntuali (“0”-dimensionali)

Esempio

Effetto della temperature sulla concentrazione di vacanze

Calcolare la concentrazione di vacanze nel rame a temperature ambiente (25°C). A che temperature è necessario trattare termicamente il rame in modo che la concentrazione di vacanze prodotta sia 1000 volte superiore alla concentrazione di equilibrio delle stesse a temperatura ambiente? Assumere che sono necessarie 20.000 cal per produrre una mole di vacanze nel rame.

SOLUZIONE

La costante reticolare del rame FCC è 0,36151 nm. La base è 1, per cui il numero di atomi di rame o punti del reticolo per cm³ è:

$$n = \frac{4 \text{ atoms/cell}}{(3.6151 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8.47 \times 10^{22} \text{ copper atoms/cm}^3$$

SOLUZIONE (Continua)

A temperature ambiente, ovvero $T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$:

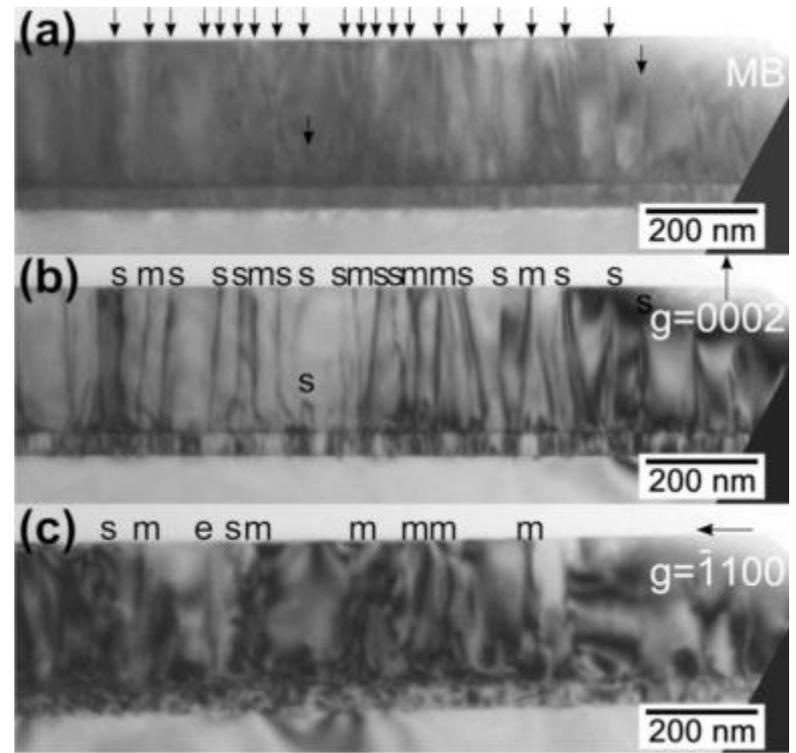
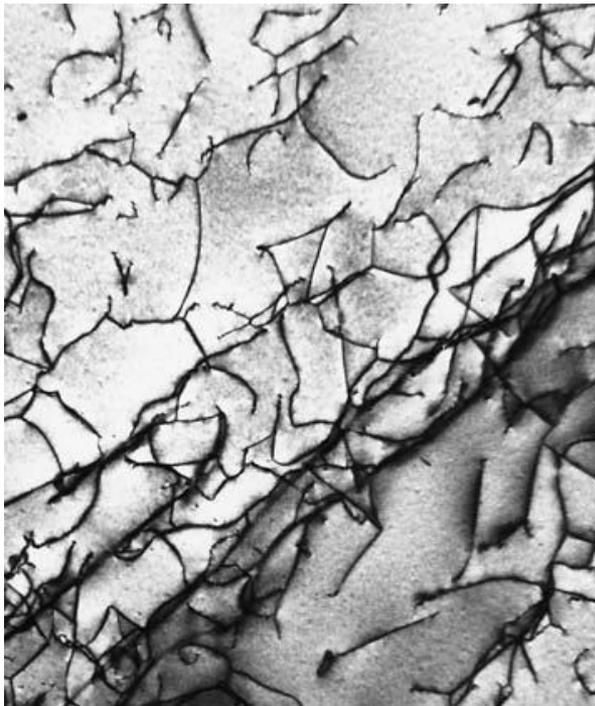
$$\begin{aligned}n_v &= n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \\&= \left(8.47 \times 10^{22} \frac{\text{atoms}}{\text{cm}^3}\right) \cdot \exp\left(\frac{-20,000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298\text{K}}\right) \\&= 1.815 \times 10^8 \text{ vacancies/cm}^3\end{aligned}$$

Per avere una concentrazione di vacanze 1000 volte superiore, si può aumentare la temperatura in modo che:

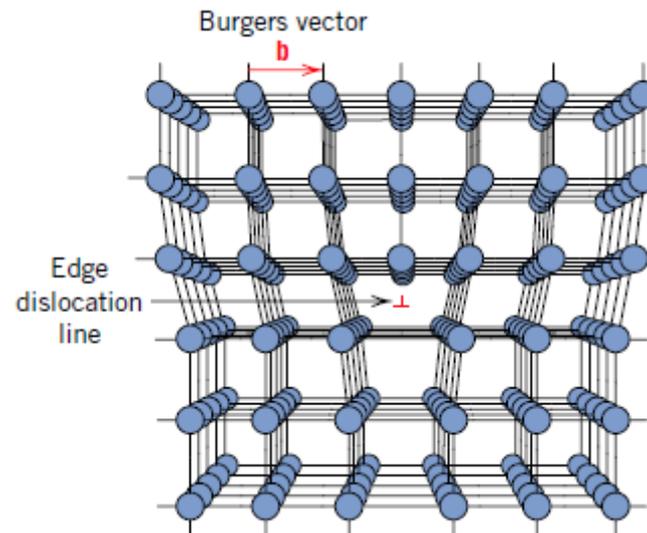
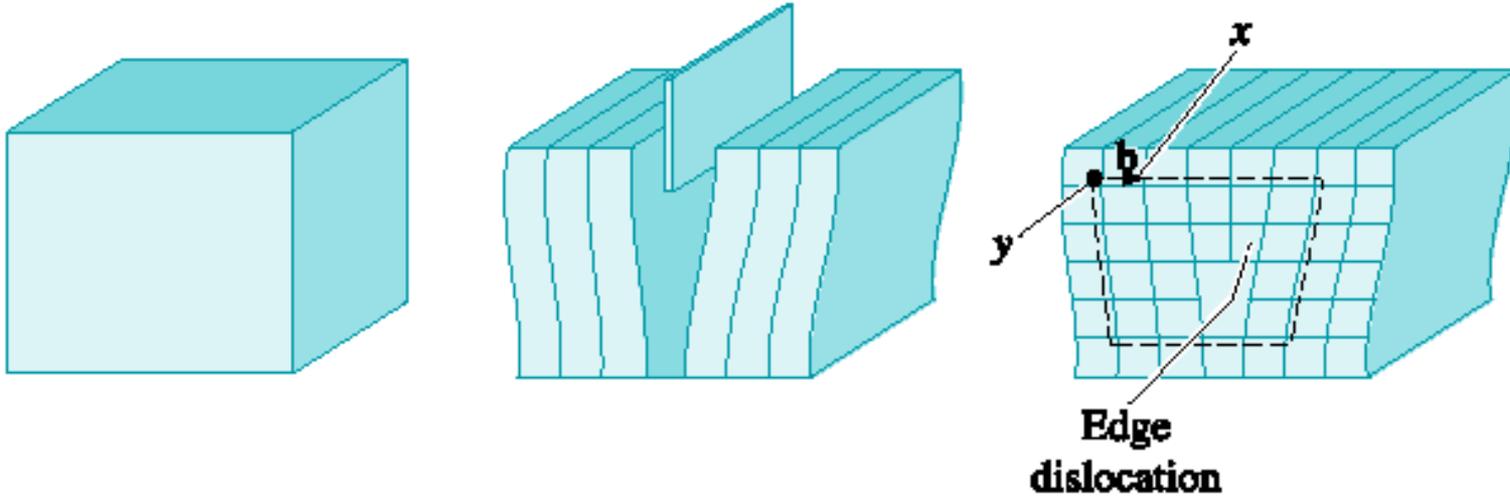
$$\begin{aligned}n_v &= 1.815 \times 10^{11} = n \exp\left(\frac{Q_v}{RT}\right) \\&= (8.47 \times 10^{22}) \exp(-20,000 / (1.987 \times T)), \quad T = 102^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Difetti lineari (1-dimensionali): Dislocazioni

- Imperfezioni del reticolo localizzate lungo una linea
- Perturbano localmente la simmetria del reticolo
- Ruolo chiave nella determinazione delle proprietà dei materiali (deformazione plastica)



Dislocazione a spigolo (edge dislocation)



Dislocazione a spigolo (edge dislocation)

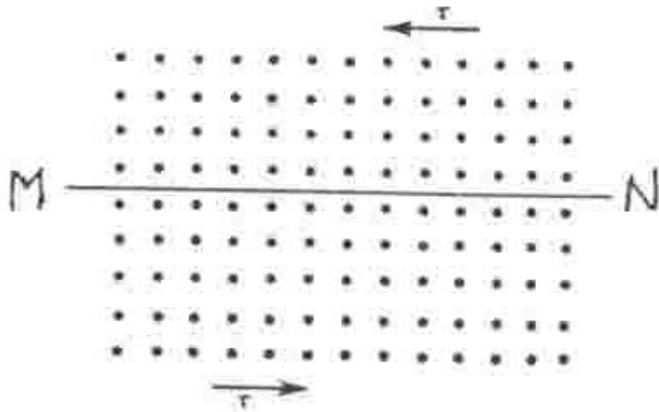


Fig.4

In conseguenza all'applicazione di una sollecitazione la parte superiore destra si è spostata di una distanza interatomica verso sinistra.

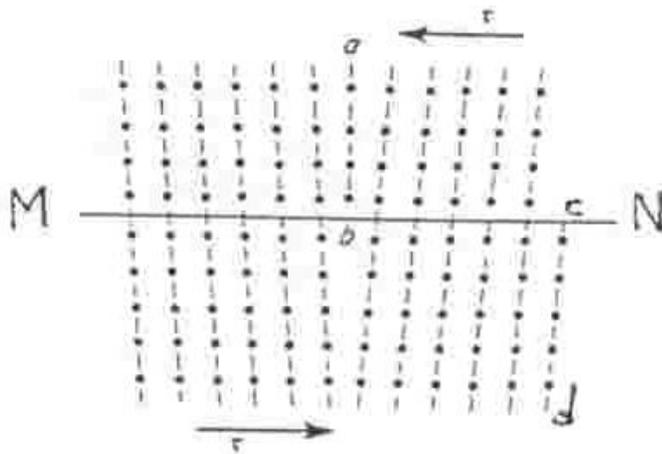
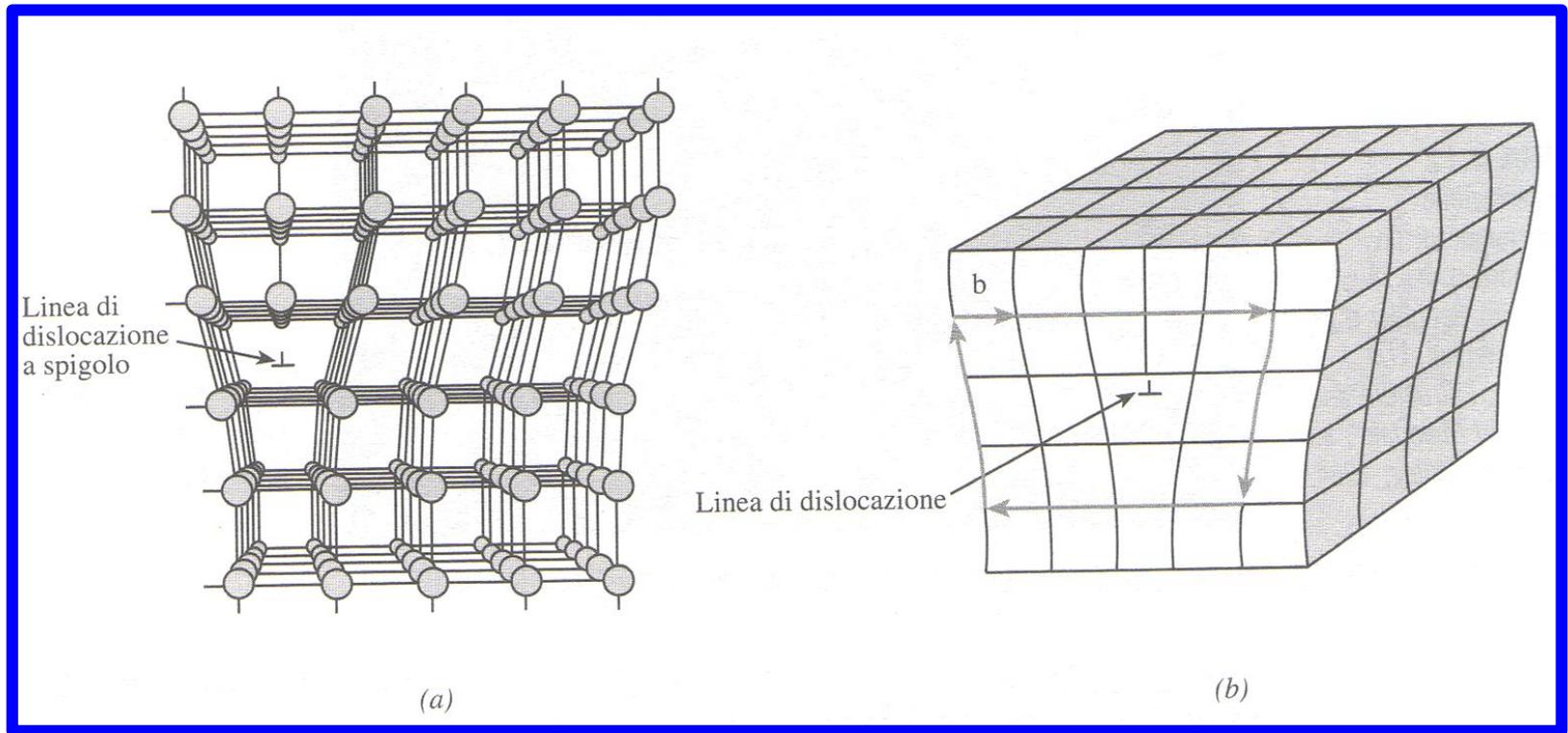


Fig.5

Il reticolo risulta fortemente distorto all'intersezione fra il mezzo piano ab e il piano di scorrimento MN.

Dislocazione a spigolo (edge dislocation)



La dislocazione a spigolo è data dall'inserzione di un mezzo piano aggiunto di atomi.

La dislocazione a spigolo in figura è positiva: il difetto lineare è localizzato sopra la "T rovesciata".

Dislocazione a spigolo

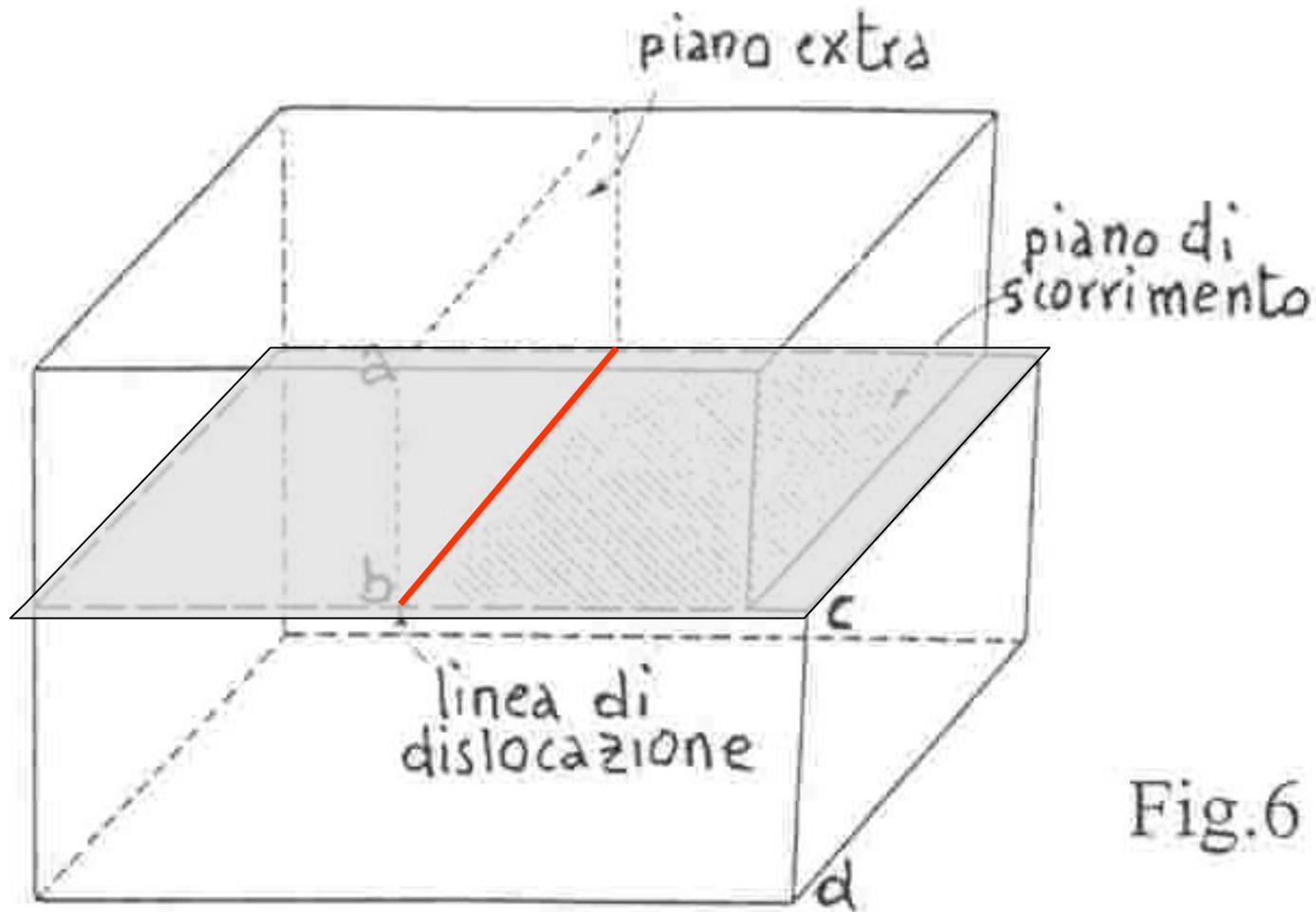
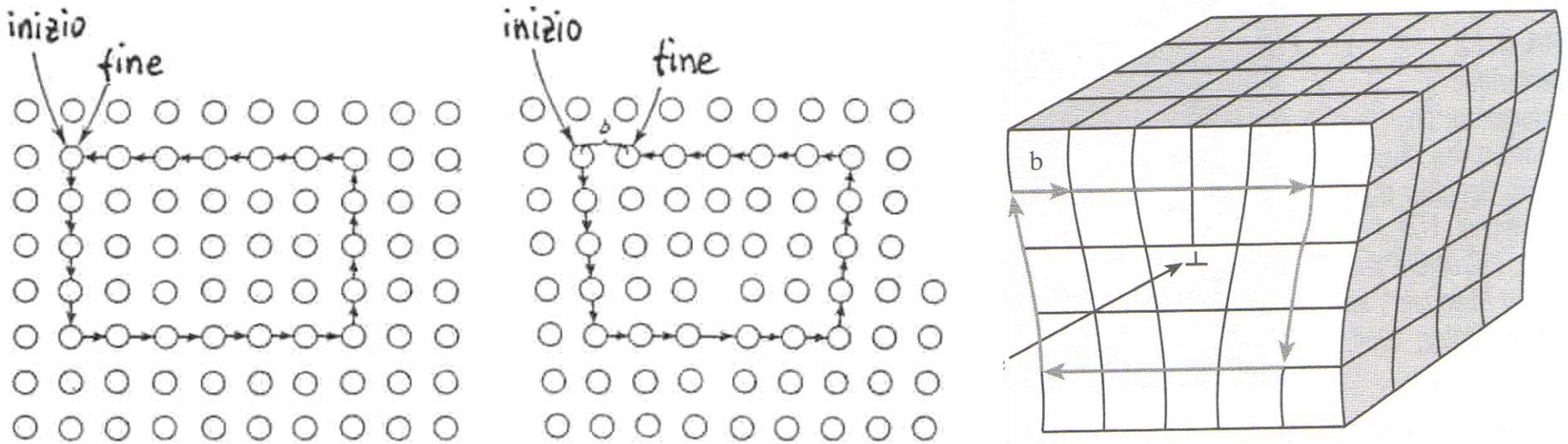


Fig.6

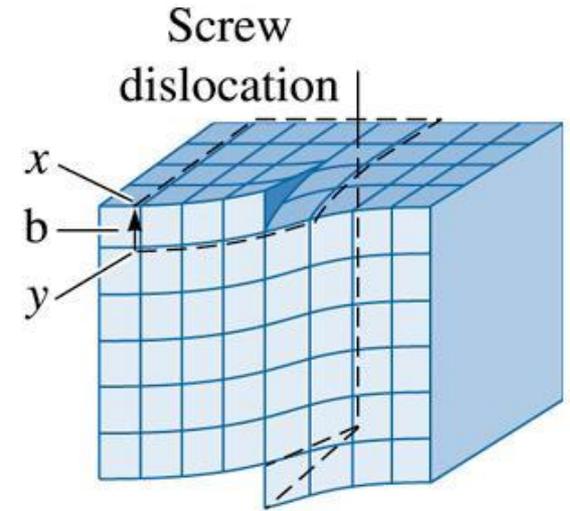
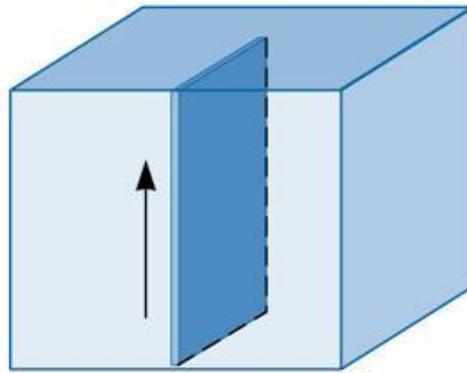
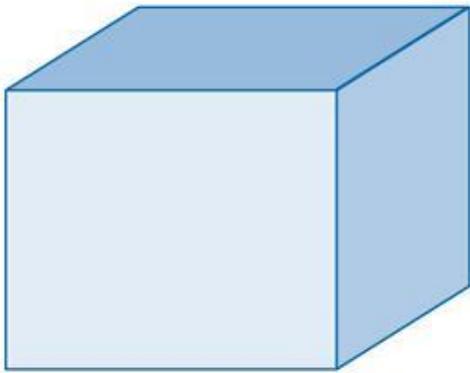
Il vettore di Burgers



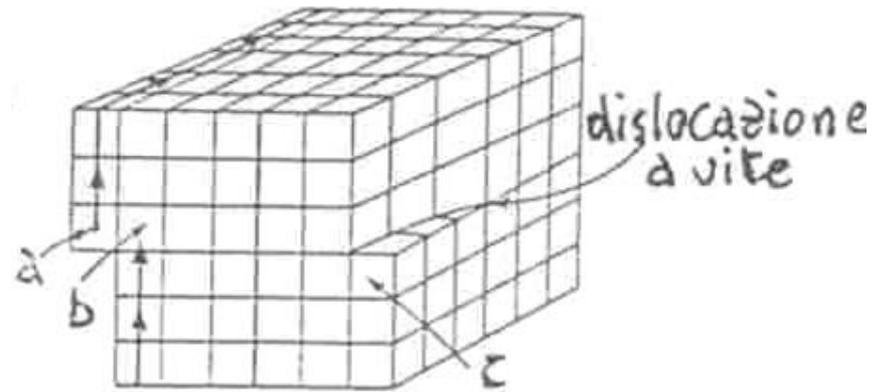
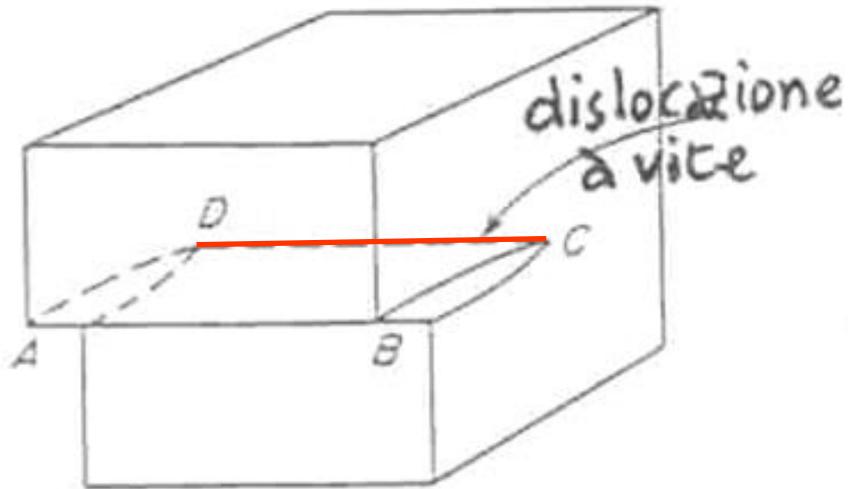
Il vettore b che unisce il punto iniziale con quello finale viene chiamato **vettore di Burgers** della dislocazione.

Una dislocazione a spigolo la dislocazione è perpendicolare al suo vettore di Burgers e si muove, nel suo piano di scorrimento, nella direzione del vettore di Burgers.

Dislocazione a vite (screw dislocation)



Dislocazione a vite



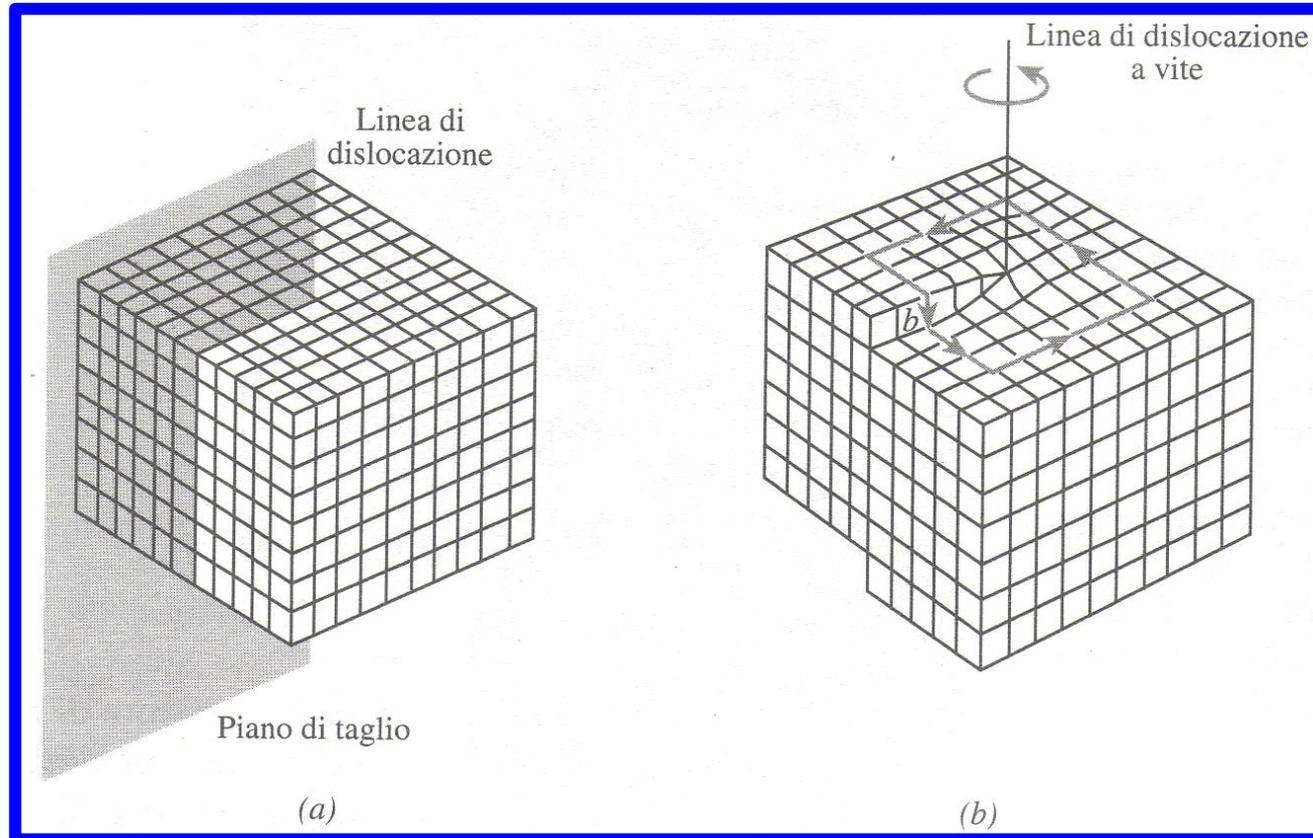
La parte superiore anteriore del cristallo è stata spostata di una distanza atomica verso sinistra rispetto alla parte inferiore anteriore.

- ABCD: piano di scorrimento
- CD: linea di dislocazione

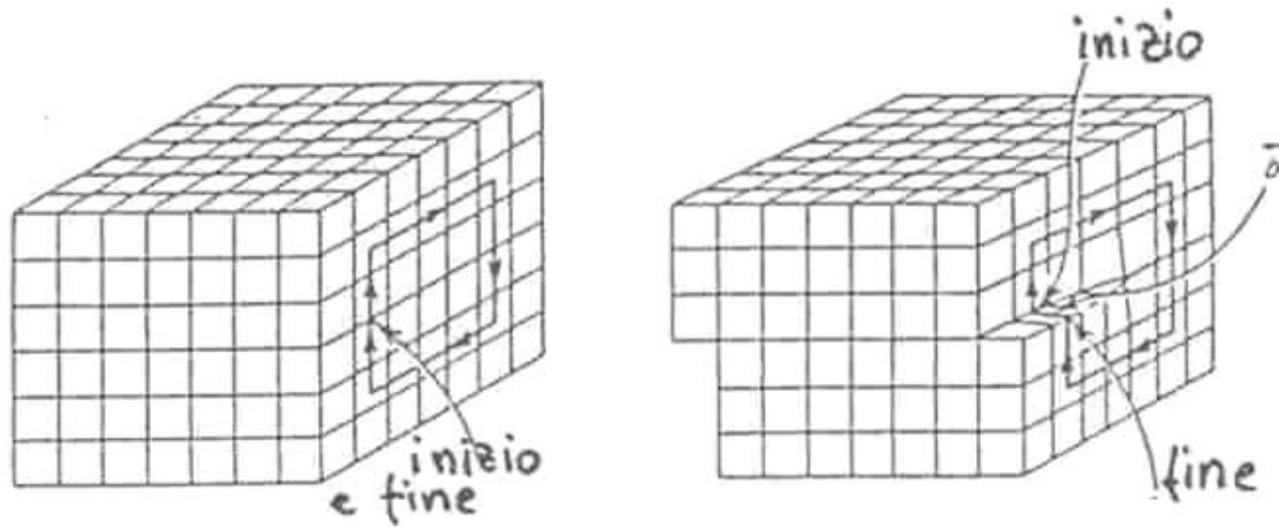
Dislocazione a vite

L'applicazioni di sforzi di taglio introducono una regione del reticolo cristallino distorto con forma di una rampa a spirale di atomi distorti:

Dislocazione a vite



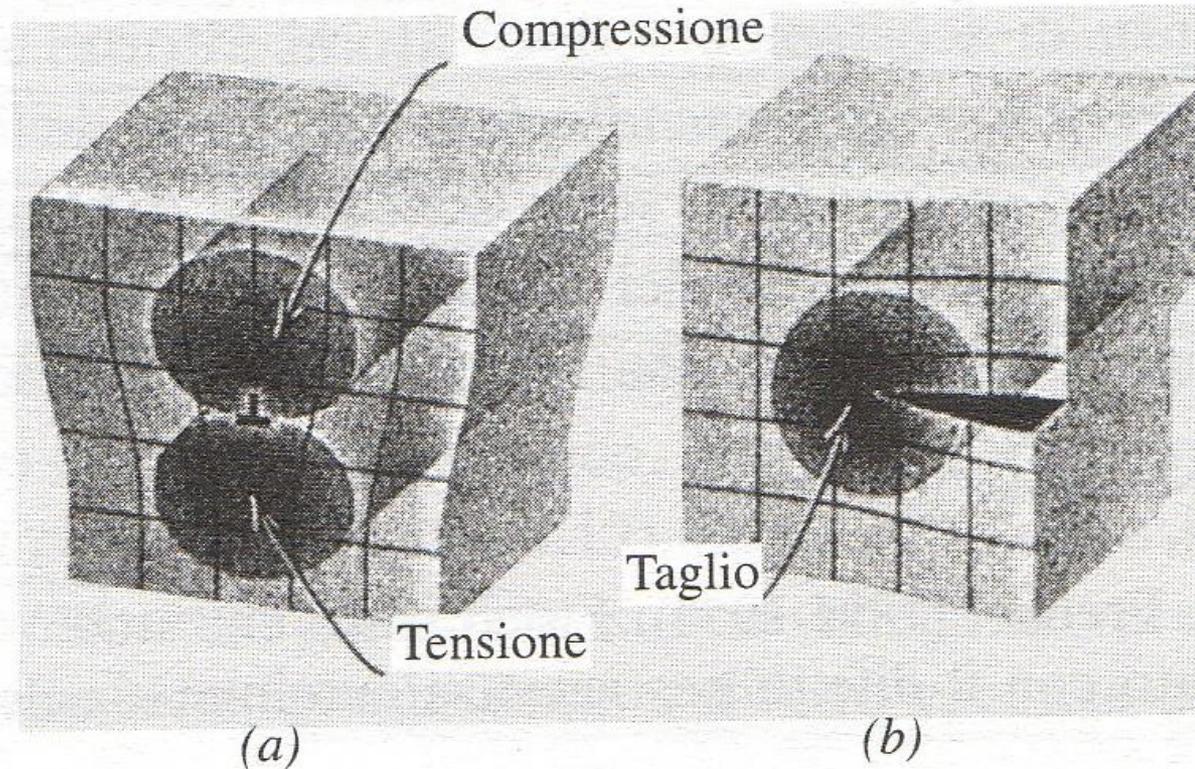
Il vettore di Burgers



La dislocazione a vite è parallela al suo vettore di Burgers e si muove, nel suo piano di scorrimento, in una direzione perpendicolare al vettore di Burgers.

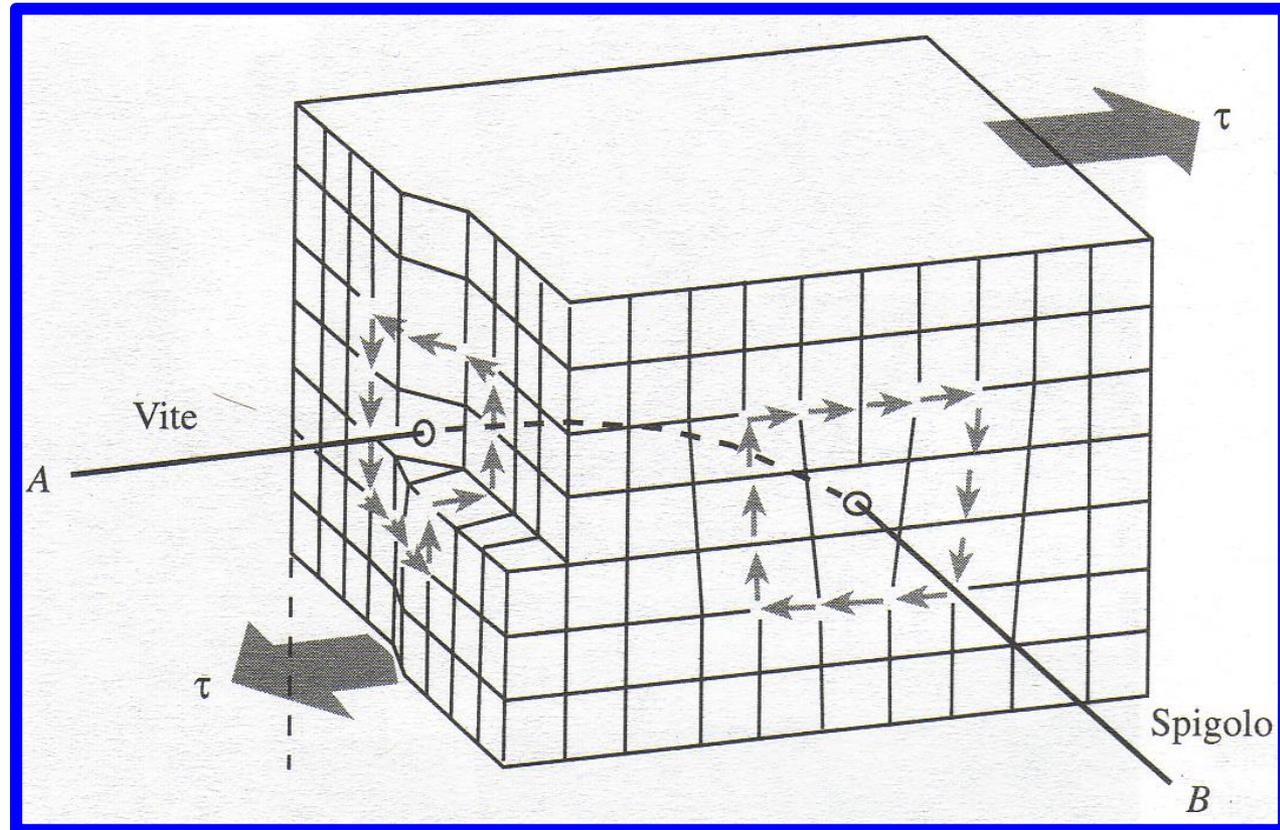
Difetti di linea

Campo di sforzo attorno ad (a) una dislocazione a spigolo e (b) una dislocazione a vite. [Da J. Wulff et al., "The Structure and Properties of Materials", vol.3: "Mechanical Behavior", Wiley, 1965, p.69].



Dislocazione a vite

Dislocazione mista in un cristallo. La linea di dislocazione AB è di tipo solo a vite a sinistra, dove entra nel cristallo, e di solo tipo a spigolo a destra dove lascia il cristallo



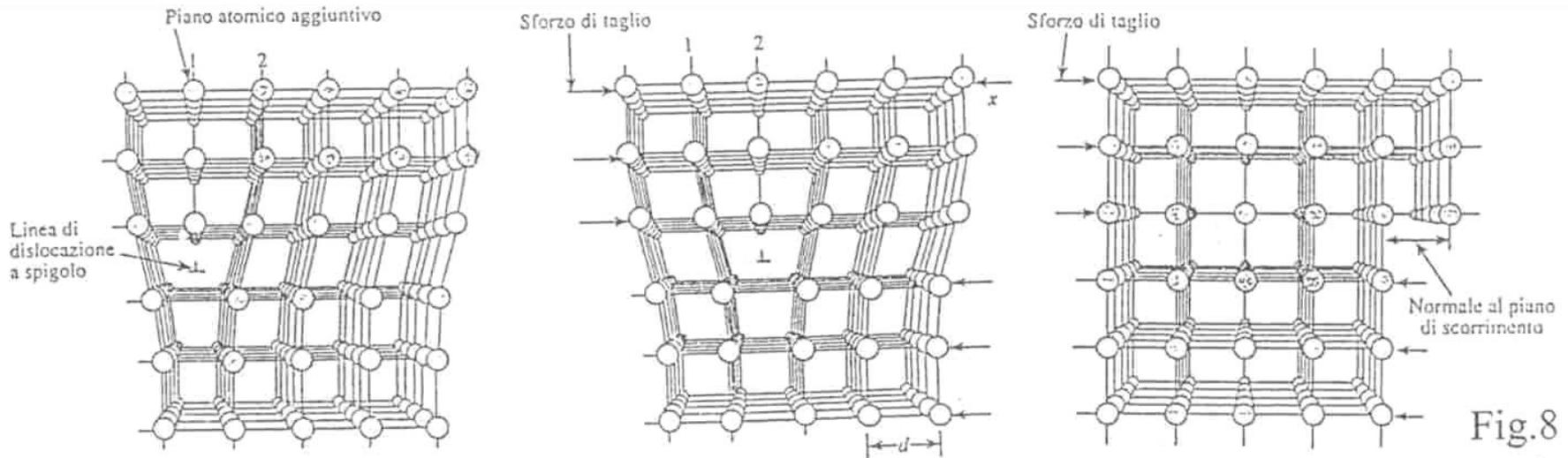
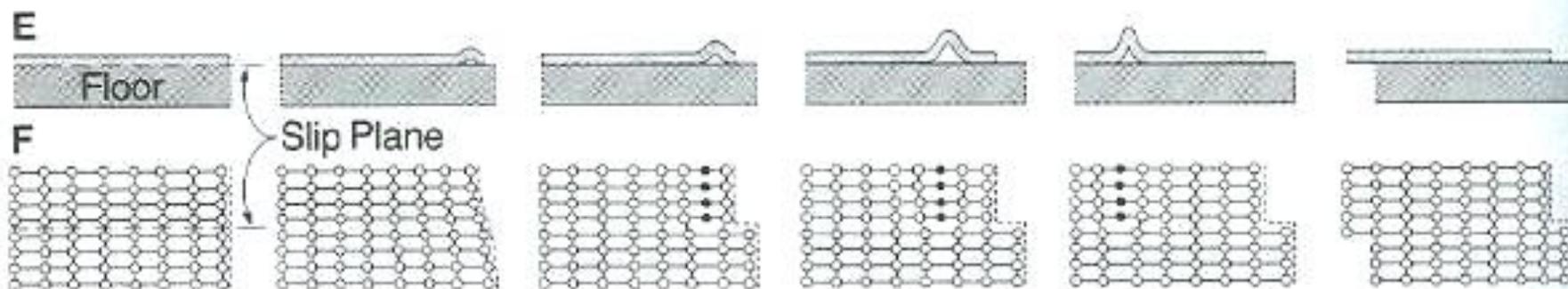
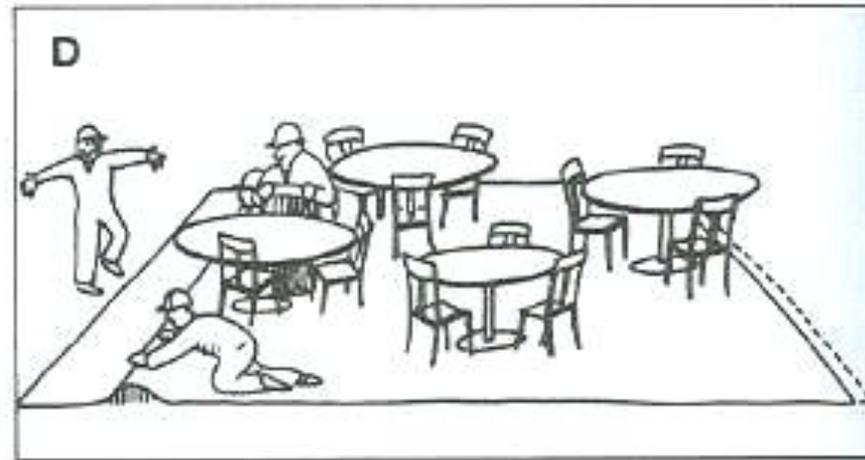
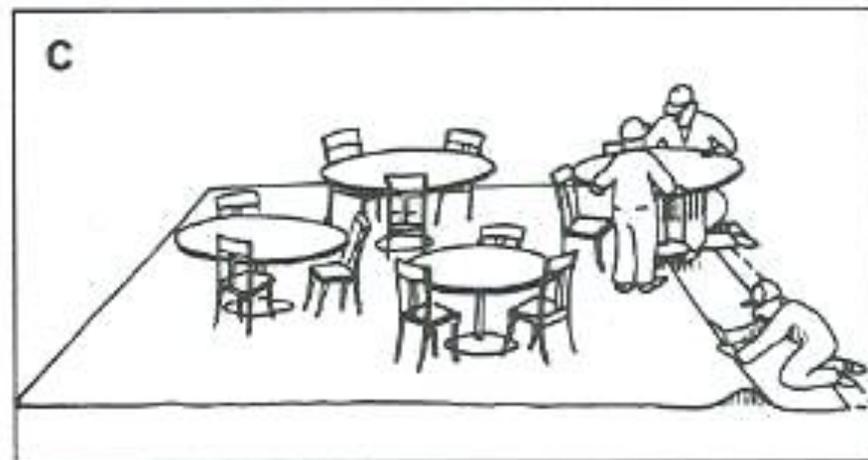
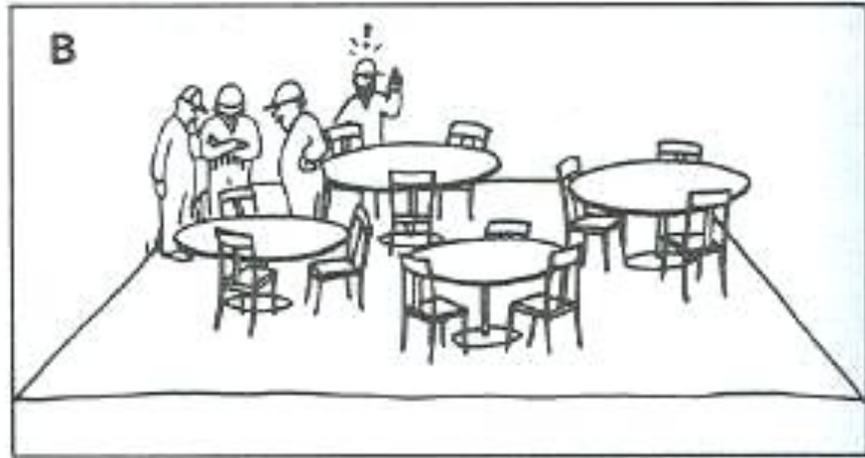
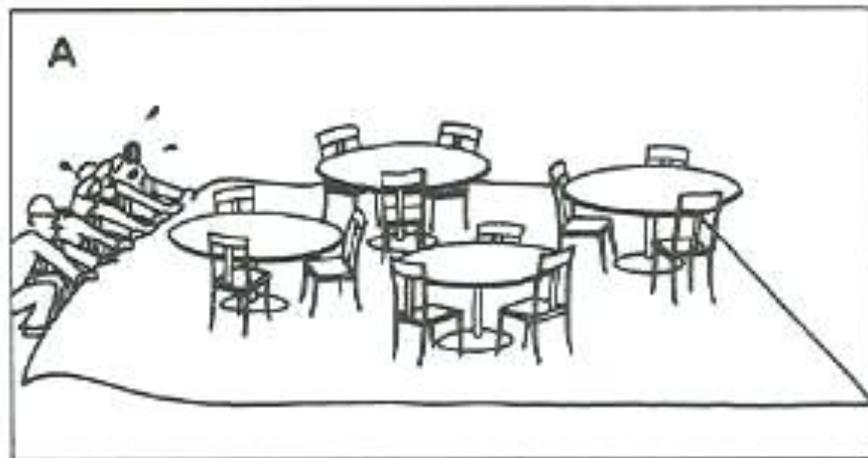


Fig.8

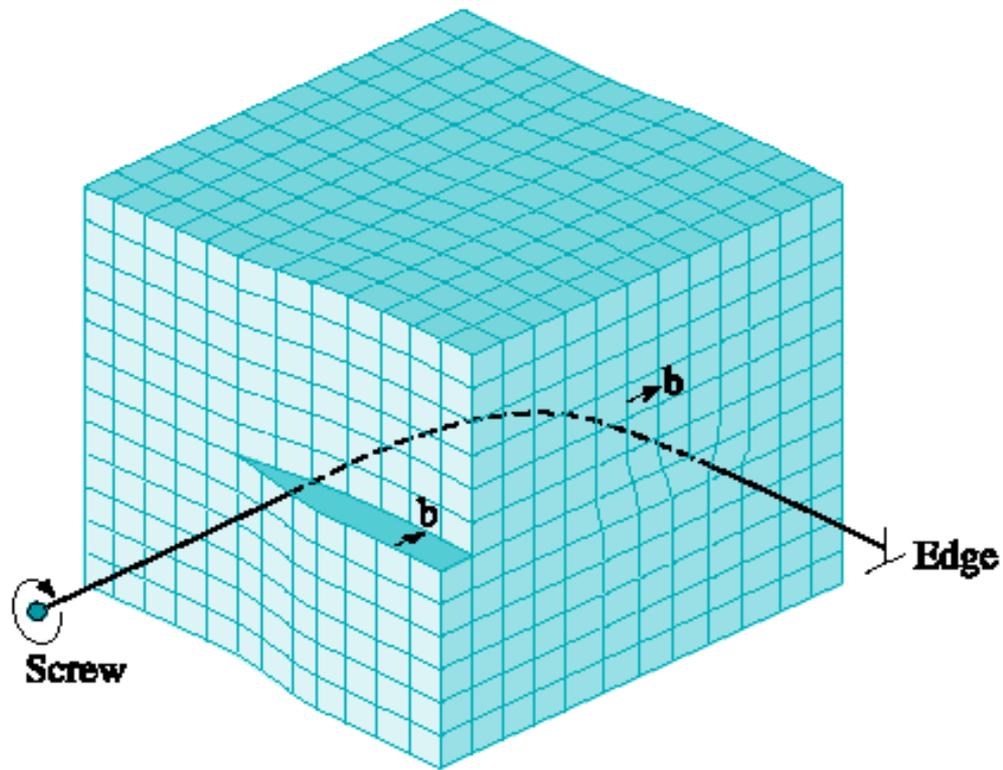
Lo **scorrimento delle dislocazioni** è la base del meccanismo di **deformazione plastica** nella maggior parte dei metalli.

Applicando un carico di taglio una dislocazione può muoversi lungo il piano di scorrimento, allungando così il cristallo di una distanza atomica.

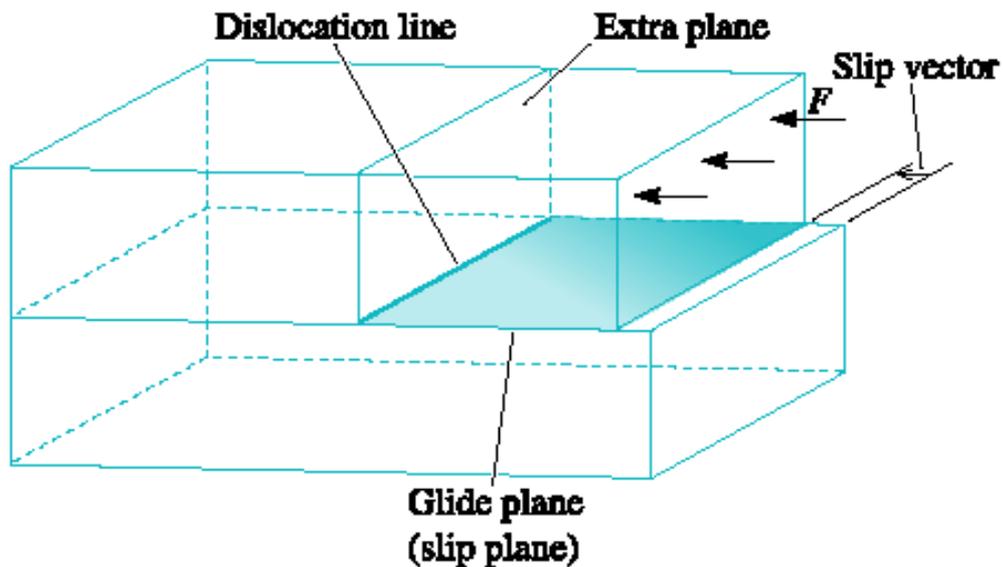
Lo spostamento della dislocazione necessita solo di una modesta sollecitazione.



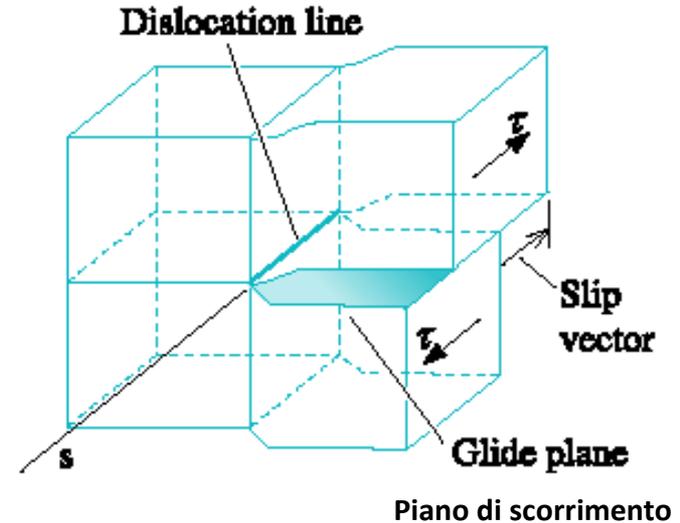
Dislocazione mista



Piano di scorrimento e vettore di Burgers

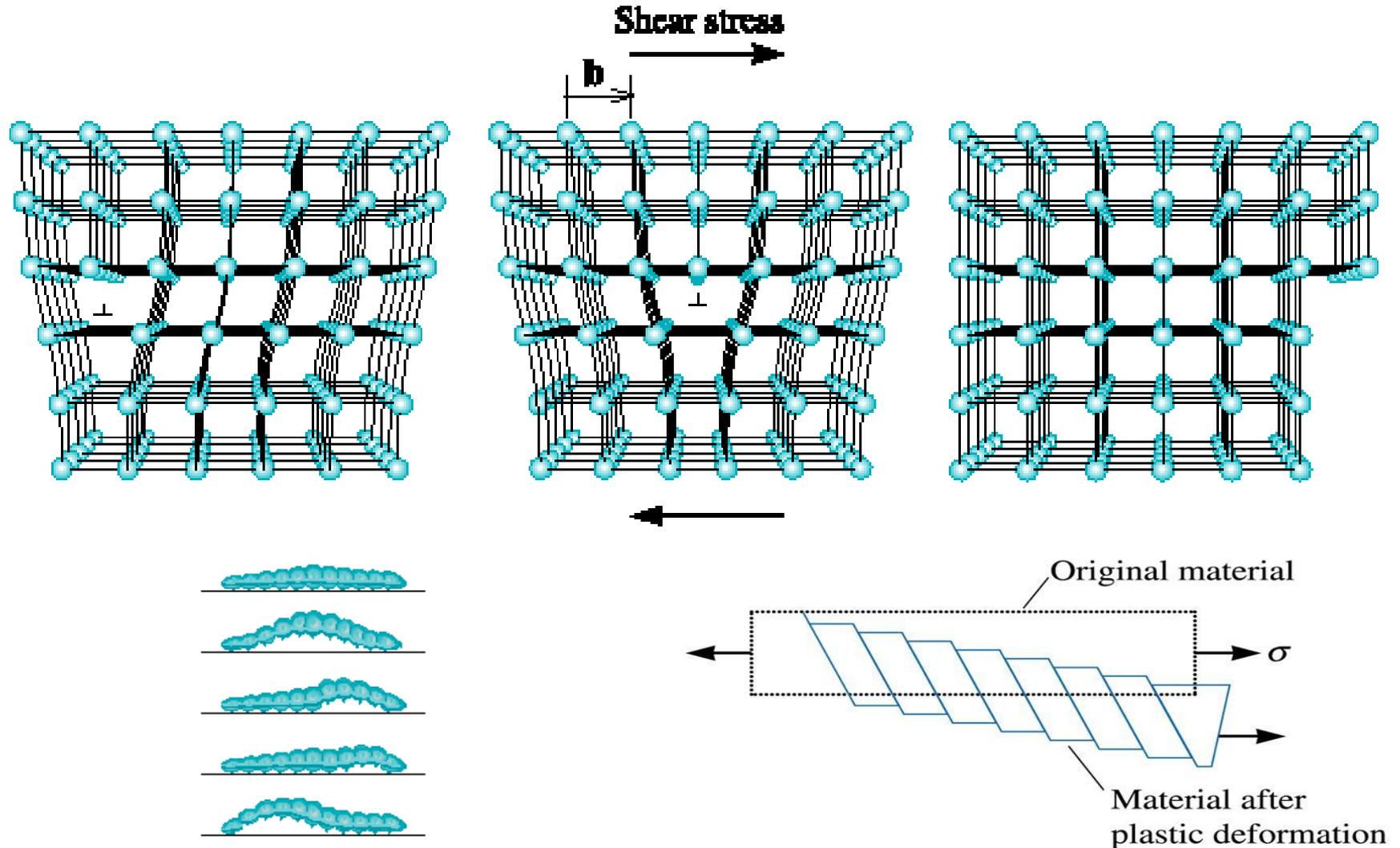


Vettore di Burgers ortogonale alla dislocazione



Vettore di Burgers parallelo alla dislocazione

Scorrimento: Meccanismo Deformazione Plastica

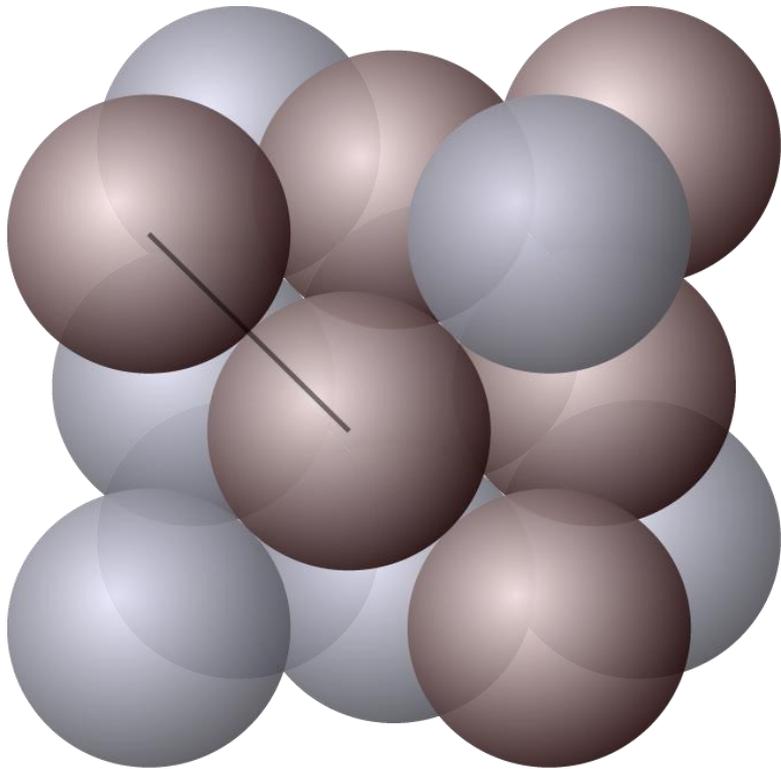


Su quali piani e in quali direzioni è più facile che avvenga lo scorrimento?

(«sistemi di scorrimento»)

- Piani ad alta densità atomica superficiale
- Direzioni ad alta densità atomica lineare
- Elevata distanza interplanare
- Piccolo vettore di scorrimento

Identificare sistemi di
scorrimento:
FCC



Identificare sistemi di
scorrimento :
BCC

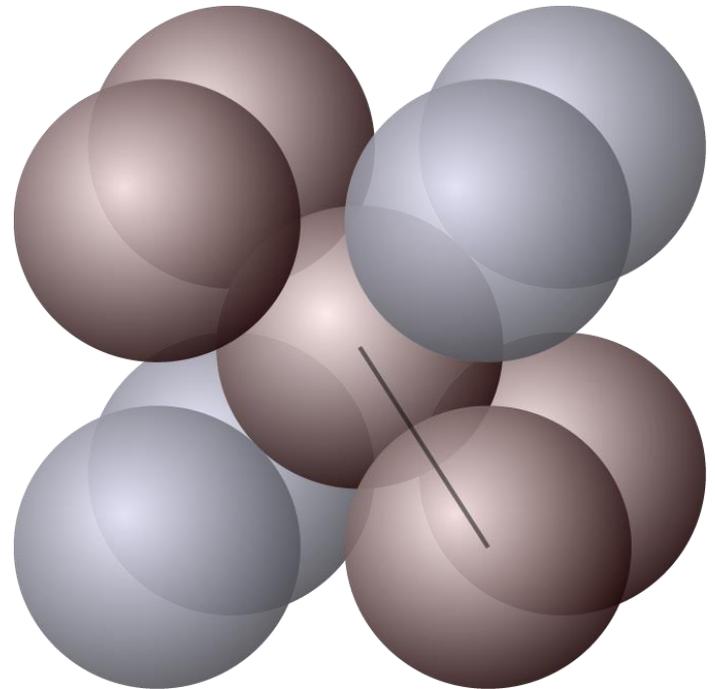


TABLE 4-1 ■ Slip planes and directions in metallic structures

Crystal Structure	Slip Plane	Slip Direction
BCC metals	{110} {112} {123}	$\langle 111 \rangle$
FCC metals	{111}	$\langle 110 \rangle$
HCP metals	{0001}	$\langle 100 \rangle$
	{11 $\bar{2}$ 0}	$\langle 110 \rangle$
	{10 $\bar{1}$ 0}	or $\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	{10 $\bar{1}$ 1}	
MgO, NaCl (ionic)	{110}	$\langle 110 \rangle$
Silicon (covalent)	{111}	$\langle 110 \rangle$

Note: These planes are active in some metals and alloys or at elevated temperatures.

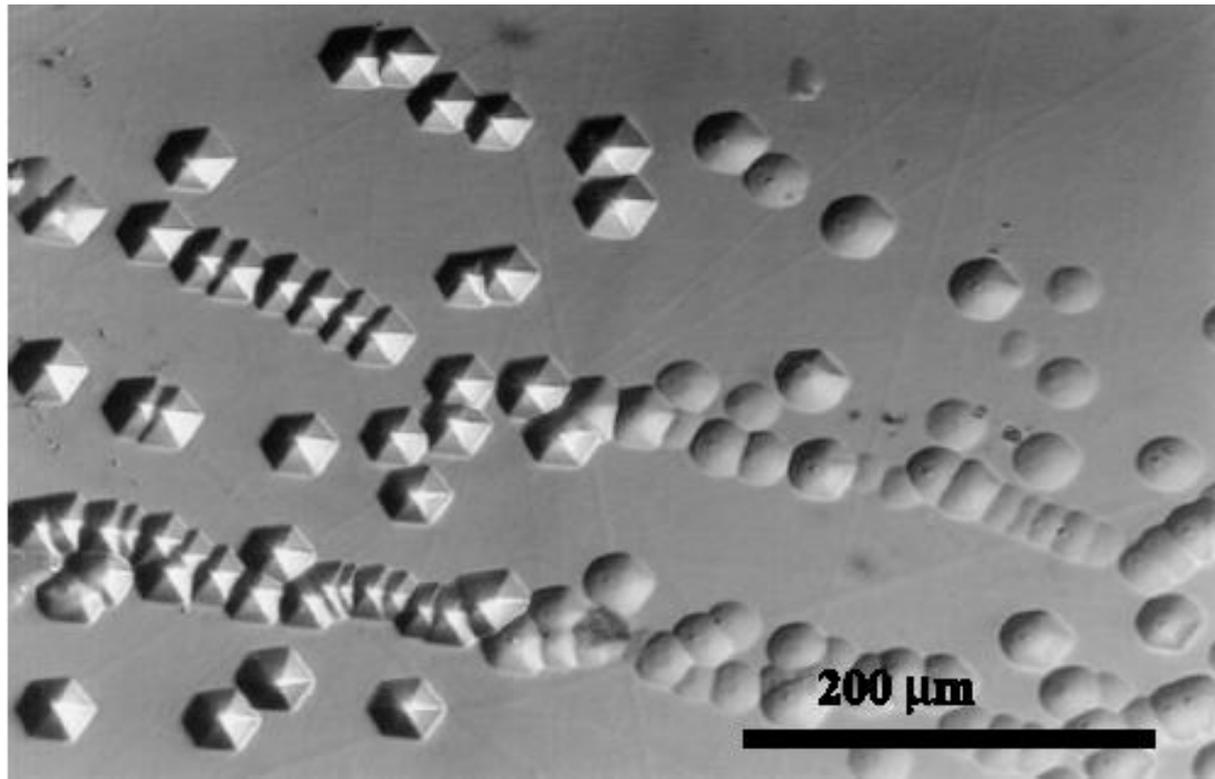
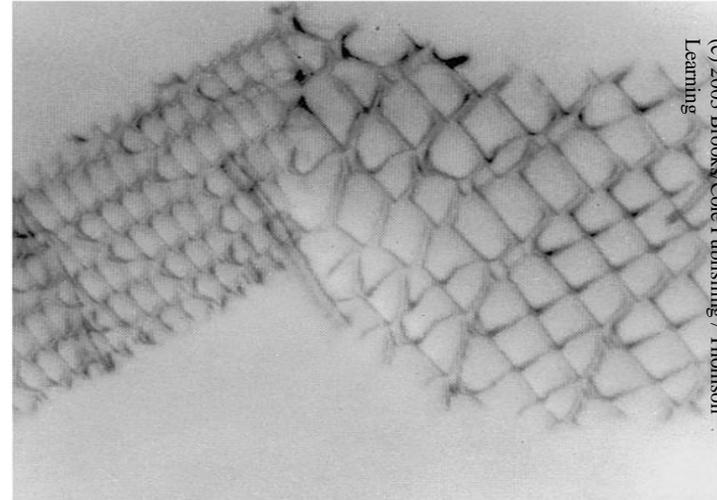


Figure 4.12 Optical image of etch pits in silicon carbide (SiC). The etch pits correspond to intersection points of pure edge dislocations with Burgers vector $a/3\langle 1\bar{1}20\rangle$ and the dislocation line direction along $[0001]$ (perpendicular to the etched surface). Lines of etch pits represent low angle grain boundaries (*Courtesy of Dr. Marek Skowronski, Carnegie Mellon University.*)



(a)



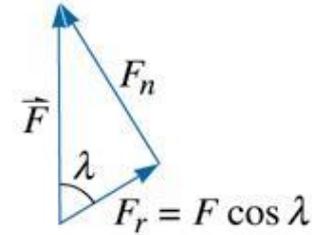
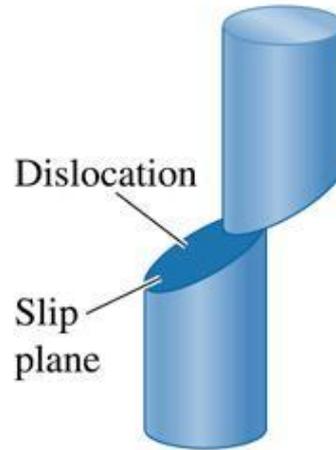
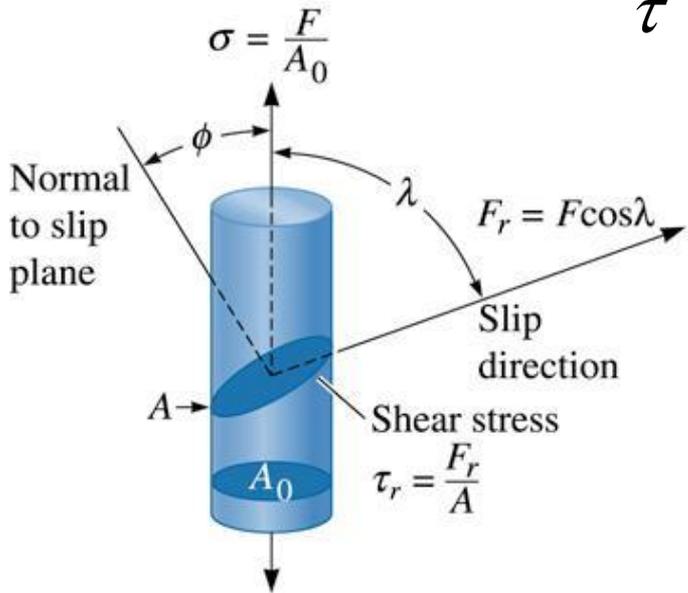
(b)

Figure 4.13 Electron photomicrographs of dislocations in Ti_3Al : (a) Dislocation pileups (x26,500). (b) Micrograph at x 100 showing slip lines and grain boundaries in Al.

Resolved Shear Stress

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi$$

Legge di Schmid



$$F = F_r \cos \lambda$$

$$A = \frac{A_0}{\cos \phi}$$

$$\tau = \frac{F_r}{A} = \frac{F_r \cos \lambda}{\frac{A_0}{\cos \phi}} = \frac{F}{A_0} \cos \lambda \cos \phi$$

$$= \sigma \cos \lambda \cos \phi$$

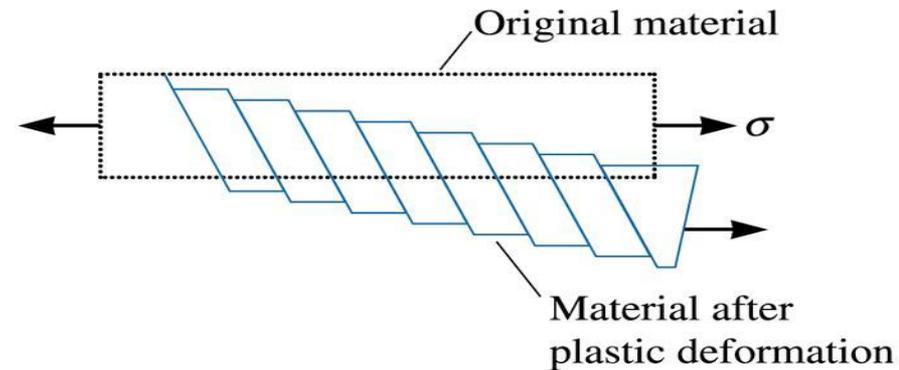


TABLE 4-2 ■ Summary of factors affecting slip in metallic structures

Factor	FCC	BCC	HCP $\left(\frac{c}{a} > 1.633\right)$
Critical resolved shear stress (psi)	50–100	5,000–10,000	50–100 ^a
Number of slip systems	12	48	3 ^b
Cross-slip	Can occur	Can occur	Cannot occur ^b
Summary of properties	Ductile	Strong	Relatively brittle

^a For slip on basal planes.

^b By alloying or heating to elevated temperatures, additional slip systems are active in HCP metals, permitting cross-slip to occur and thereby improving ductility.

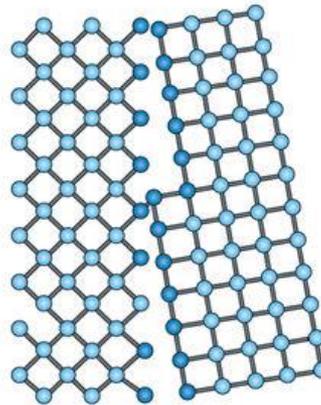
Difetti planari (2-dimensionali)

Imperfezioni del cristallo che si sviluppano su piani bidimensionali:

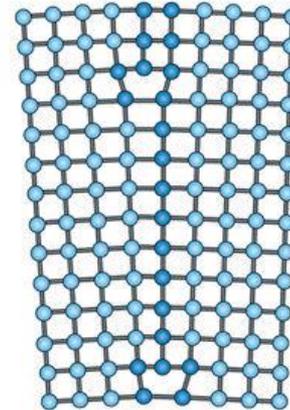
- Superfici del cristallo
- Bordi di grano: alto angolo, basso angolo, geminati (twin boundaries)
- Bordi interfase

a Grain boundary

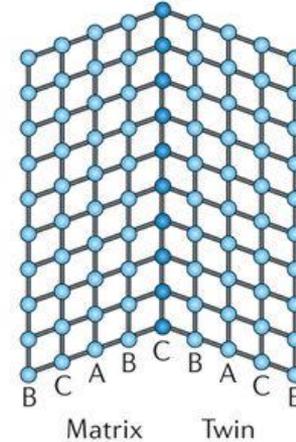
High-angle grain boundary



Low-angle grain boundary

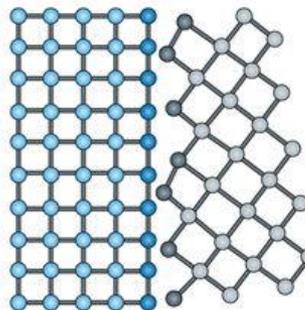


Twin boundary

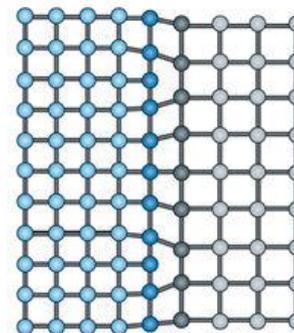


b Interphase boundary

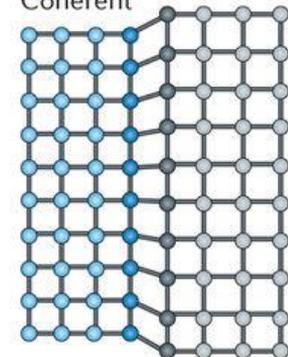
Incoherent



Semi-coherent

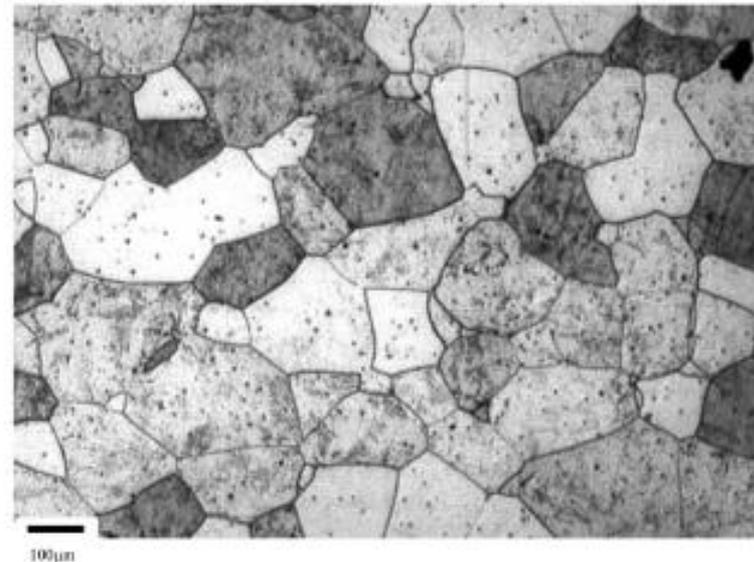
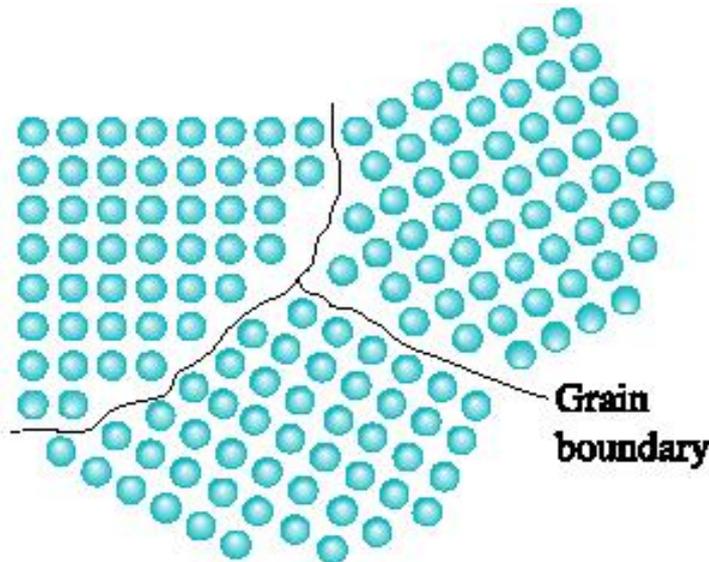


Coherent

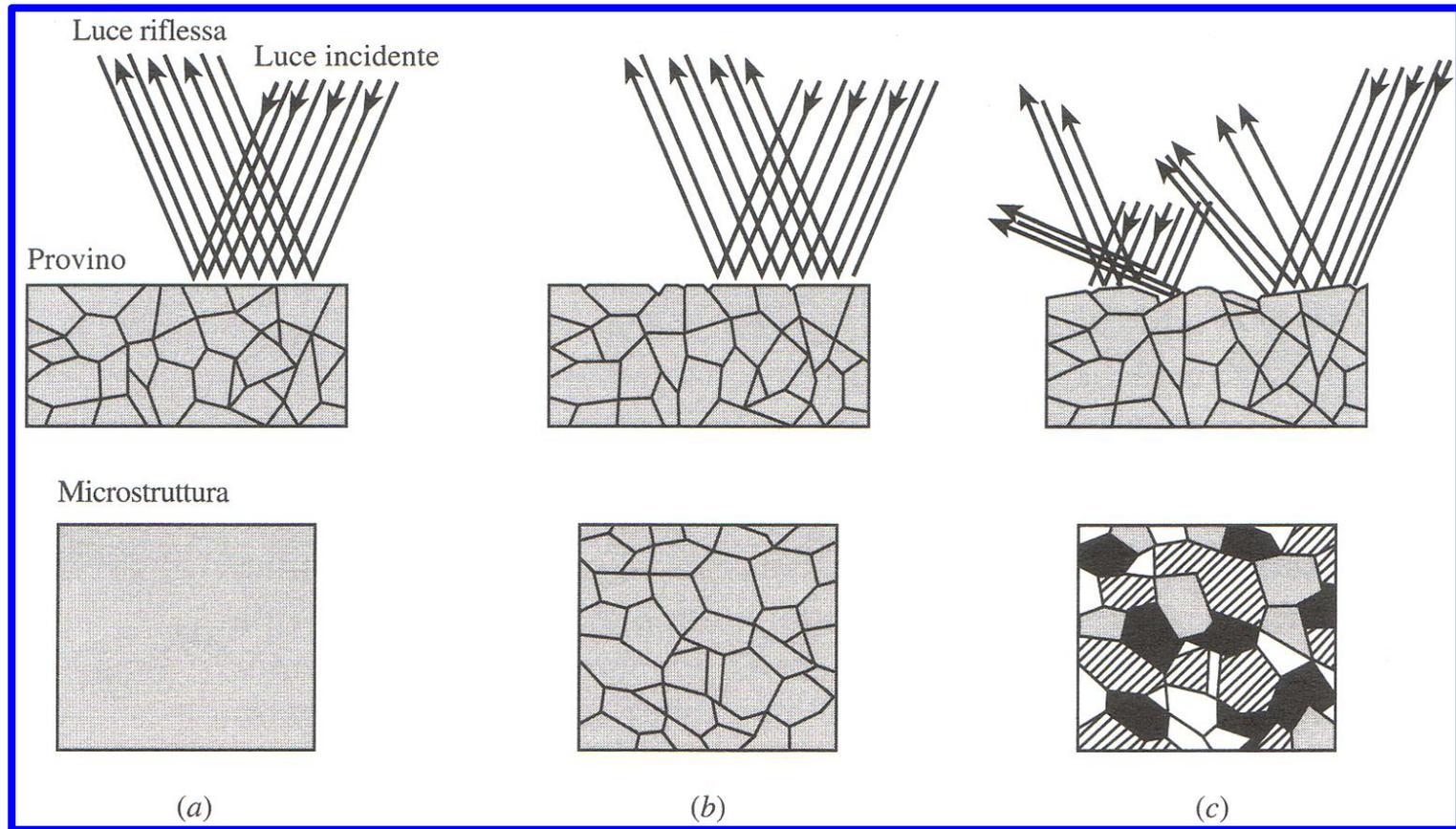


Bordi di grano

- **Bordi di grano** delimitano i singoli grani
 - ASTM grain size number (n): numero di grani per pollice quadro, contati in una micrografia a 100 ingrandimenti
- **Influenzano moltissime proprietà dei materiali** (resistenza meccanica, elettrica, etc.)
 - **Es: equazione di Hall-Petch:** correla dimensione dei grani, d , e resistenza del materiale, σ

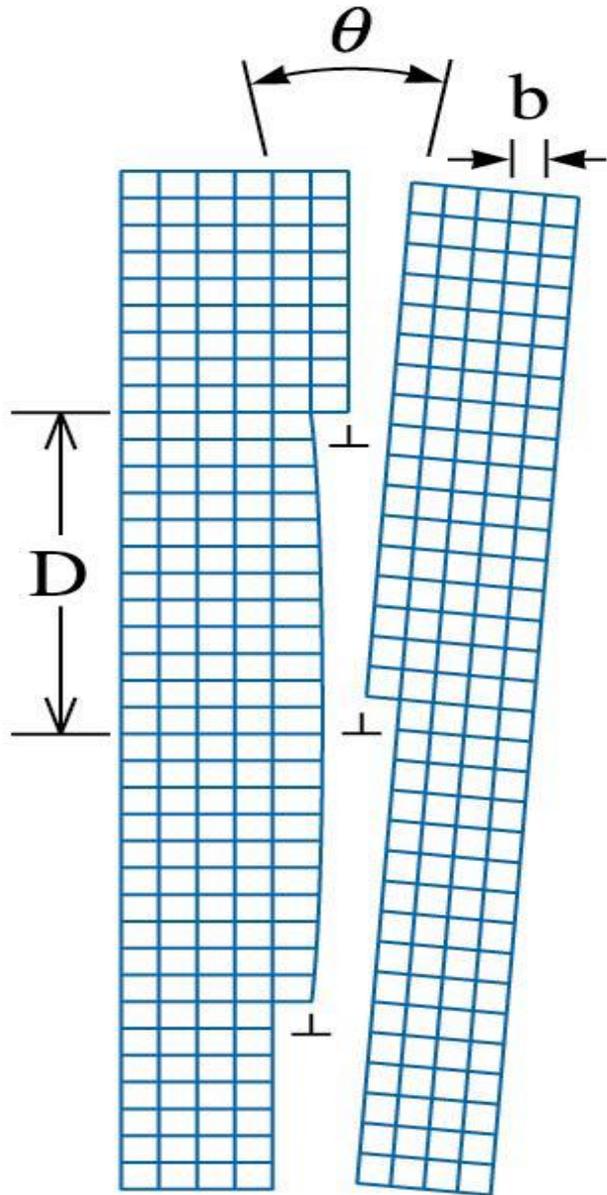


Difetti di superficie

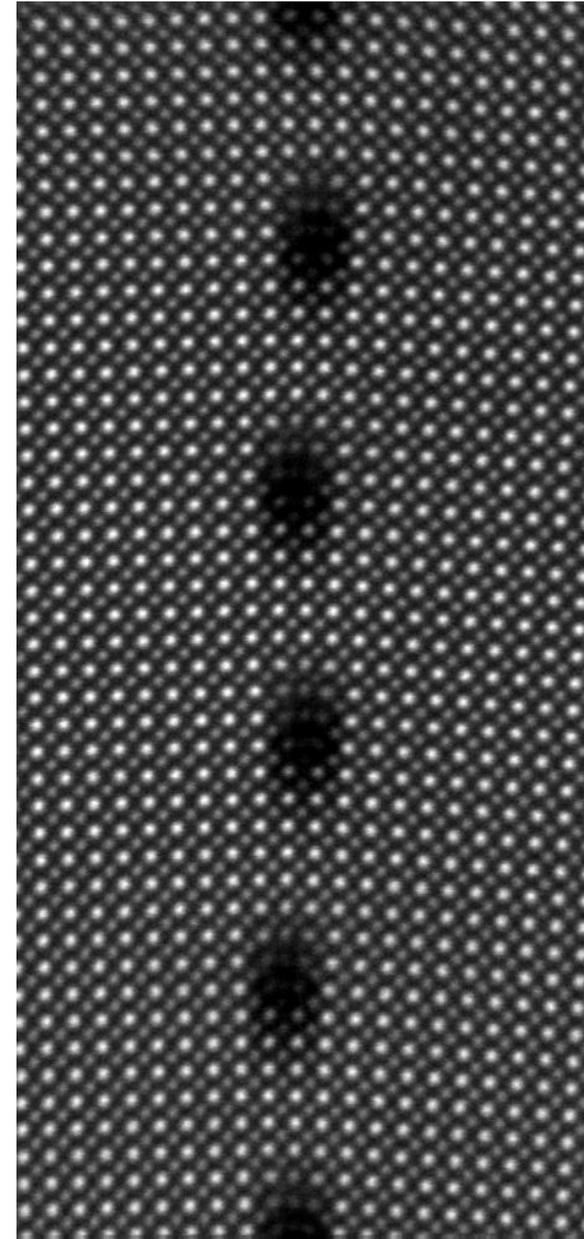
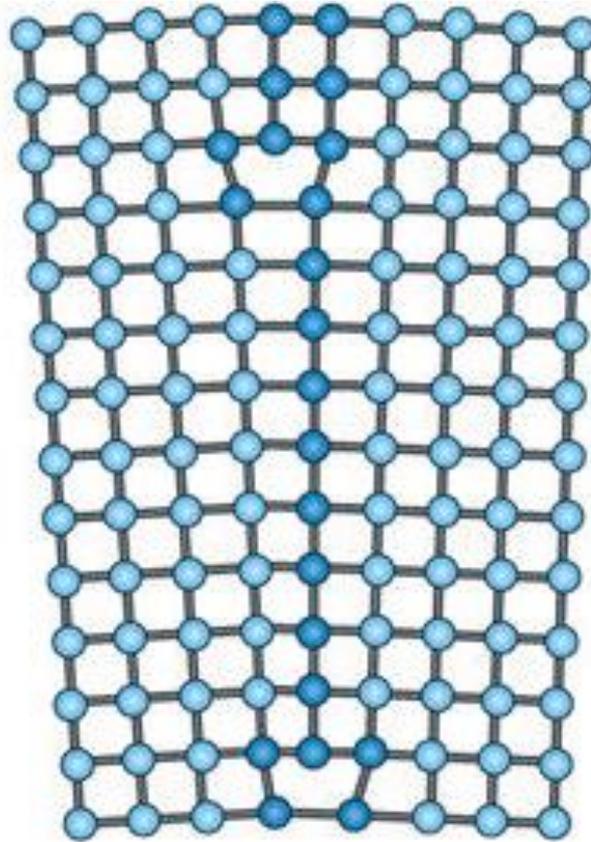


- Campione metallico con superficie lucidata
- Superficie del campione dopo attacco chimico
- Struttura interna dei grani rivelata da ulteriori attacchi

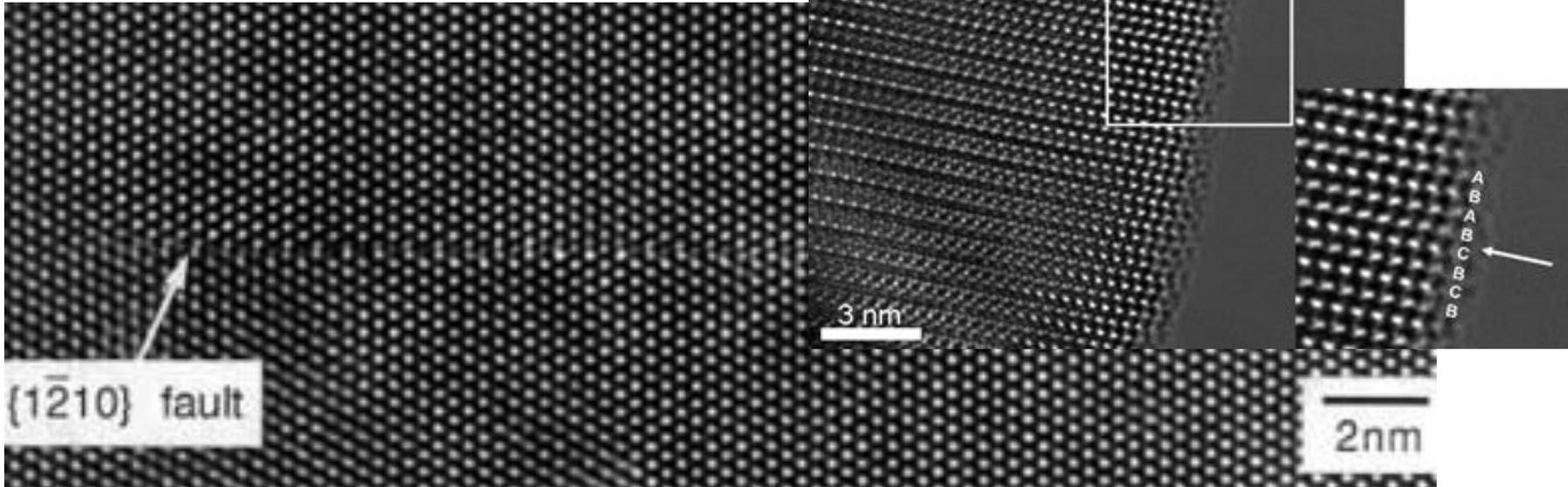
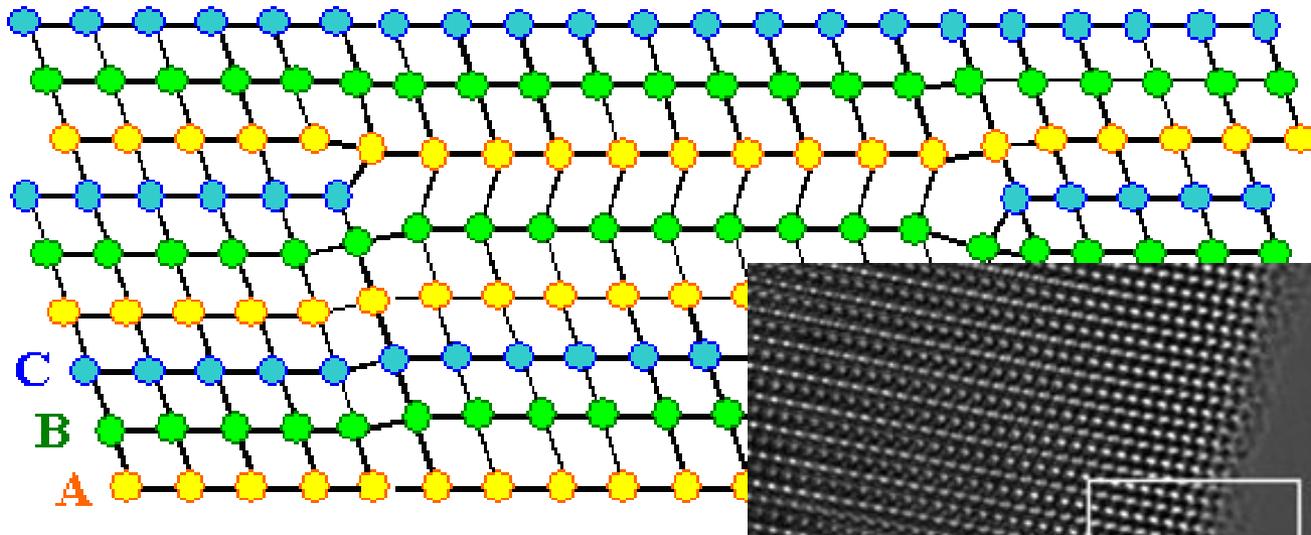
Bordi di grano a basso angolo



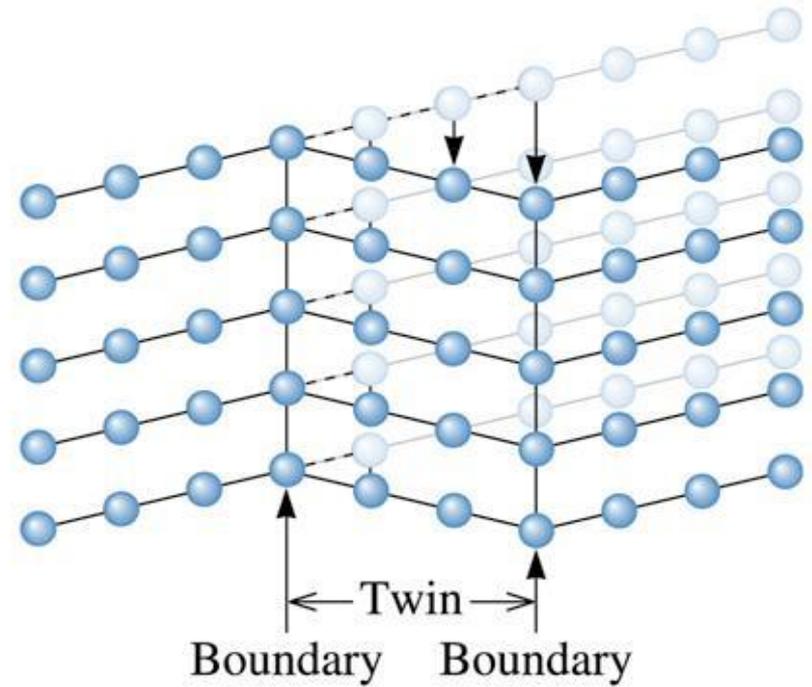
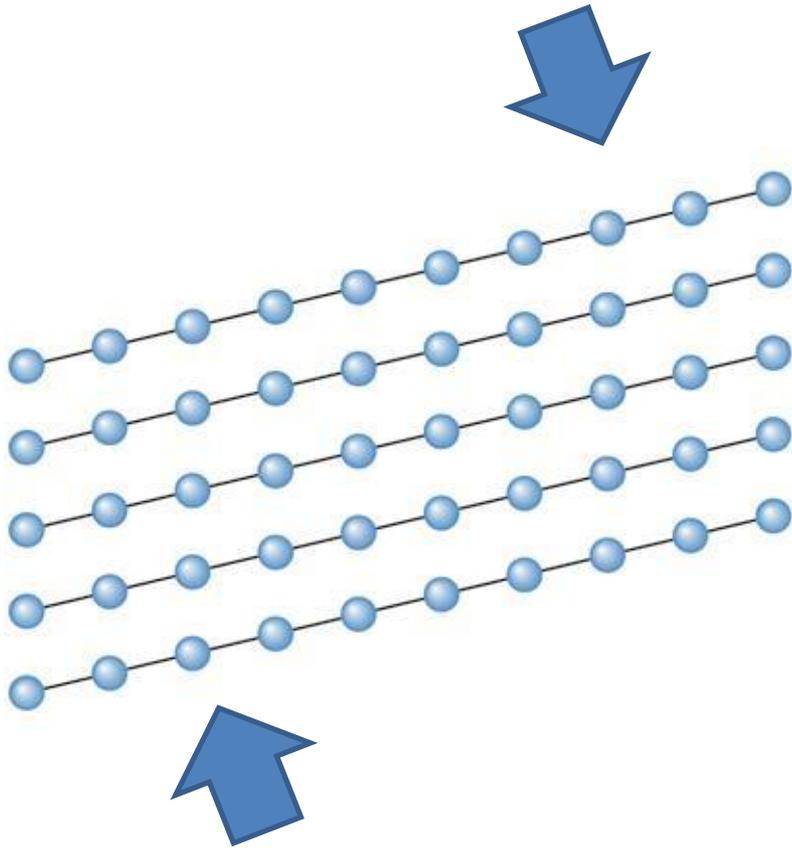
Sequenza di dislocazioni



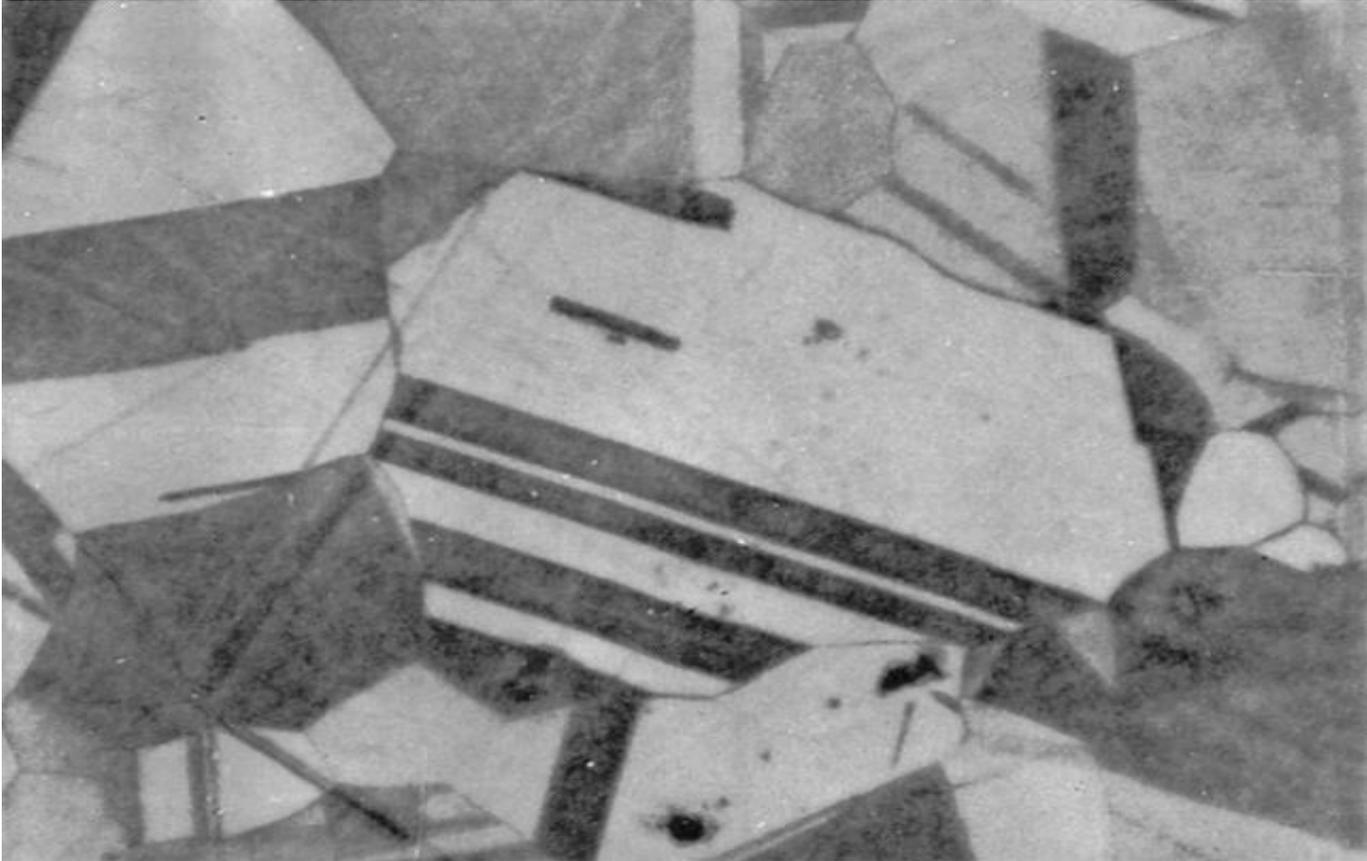
Difetto di Impaccamento (Stacking Fault)



Geminazione (Twinning)



Geminazione (Twinning)



Geminati in lega di ottone (x250)

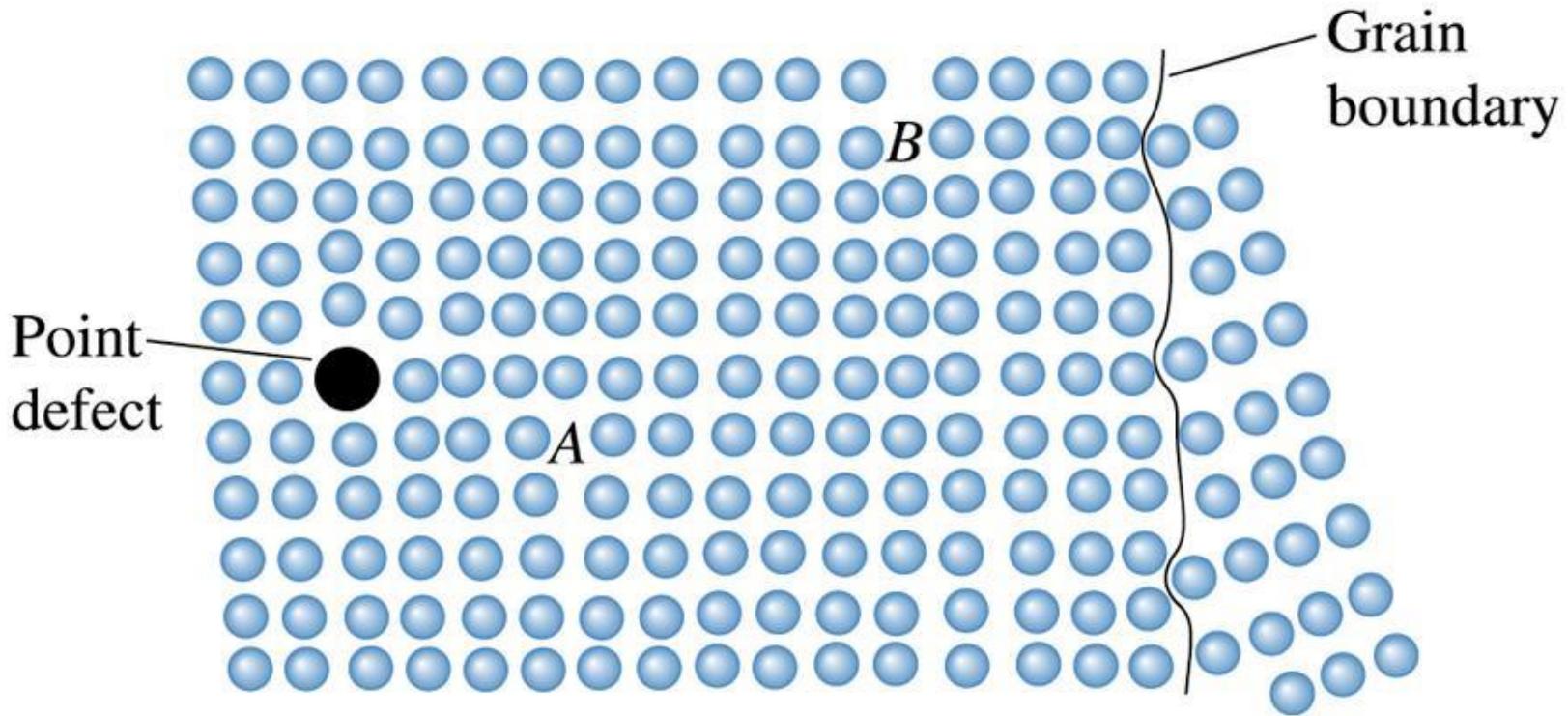
TABLE 4-3 ■ Energies of surface imperfections in selected metals

Surface Imperfection (energy/cm²)	Al	Cu	Pt	Fe
Stacking fault	200	75	95	—
Twin boundary	120	45	195	190
Grain boundary	625	645	1000	780

Section 4.9

Importance of Defects

- Effect on Mechanical Properties via Control of the Slip Process
- Strain Hardening
- Solid-Solution Strengthening
- Grain-Size Strengthening
- Effects on Electrical, Optical, and Magnetic Properties



(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

Figure 4.22 If the dislocation at point *A* moves to the left, it is blocked by the point defect. If the dislocation moves to the right, it interacts with the disturbed lattice near the second dislocation at point *B*. If the dislocation moves farther to the right, it is blocked by a grain boundary.

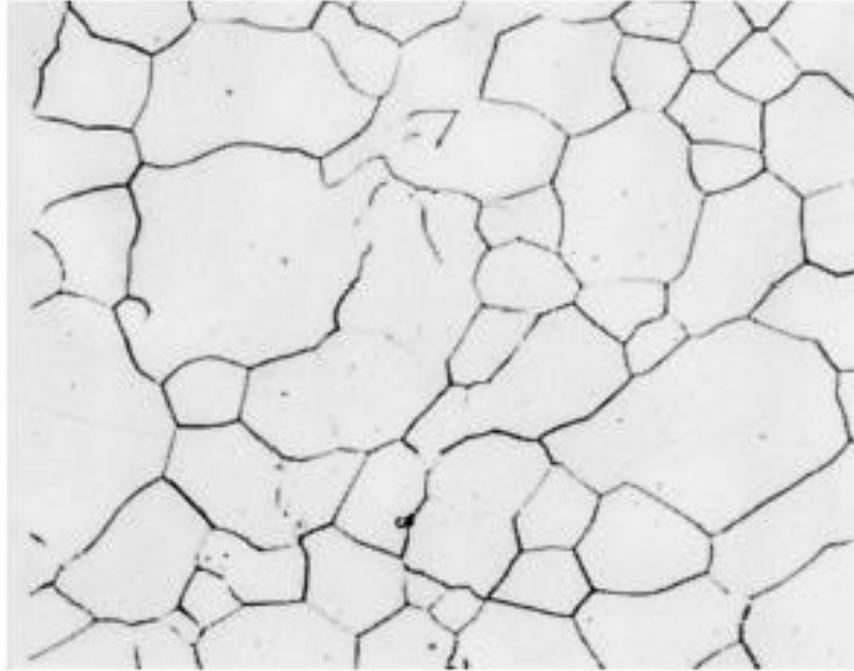


Figure 4.23 Microstructure of iron, for Problem 4-54 (x500). (*From ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and Microstructure (1985), ASM International, Materials Park, OH 44073.*)

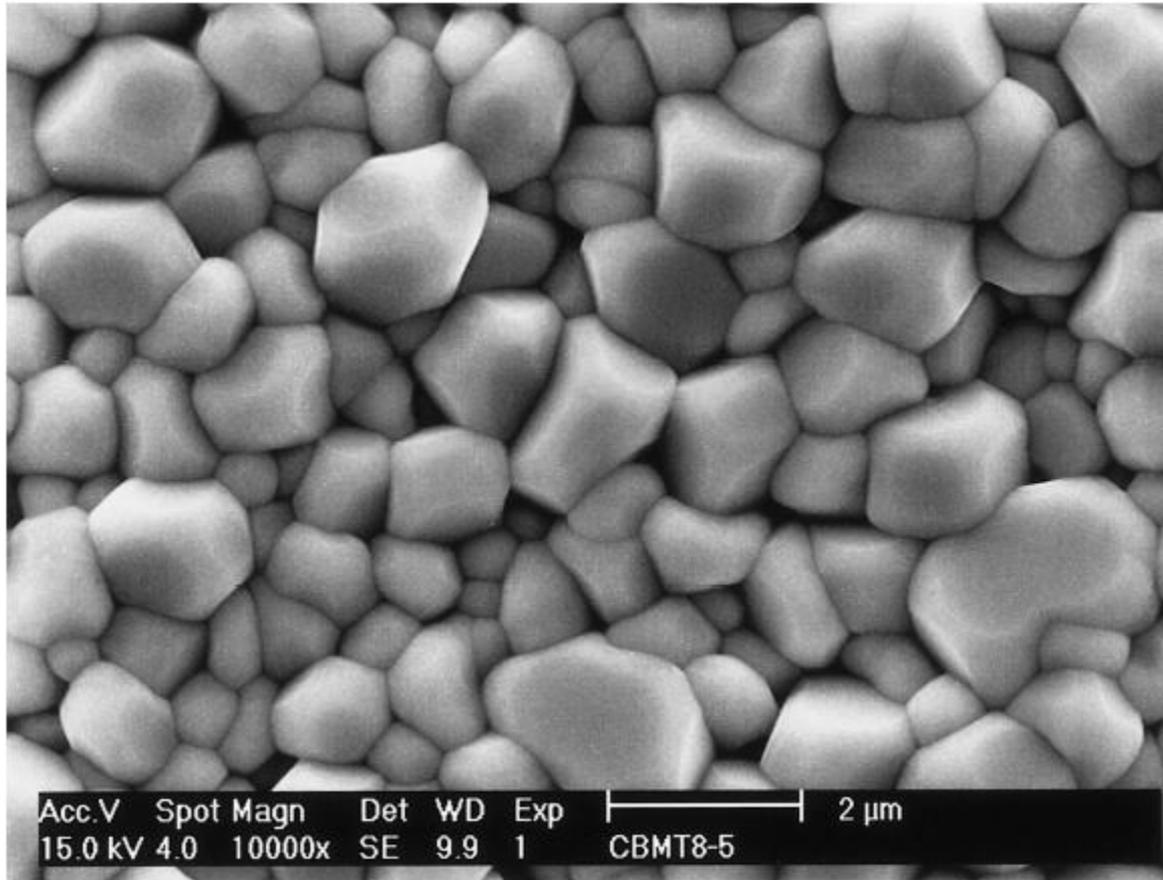
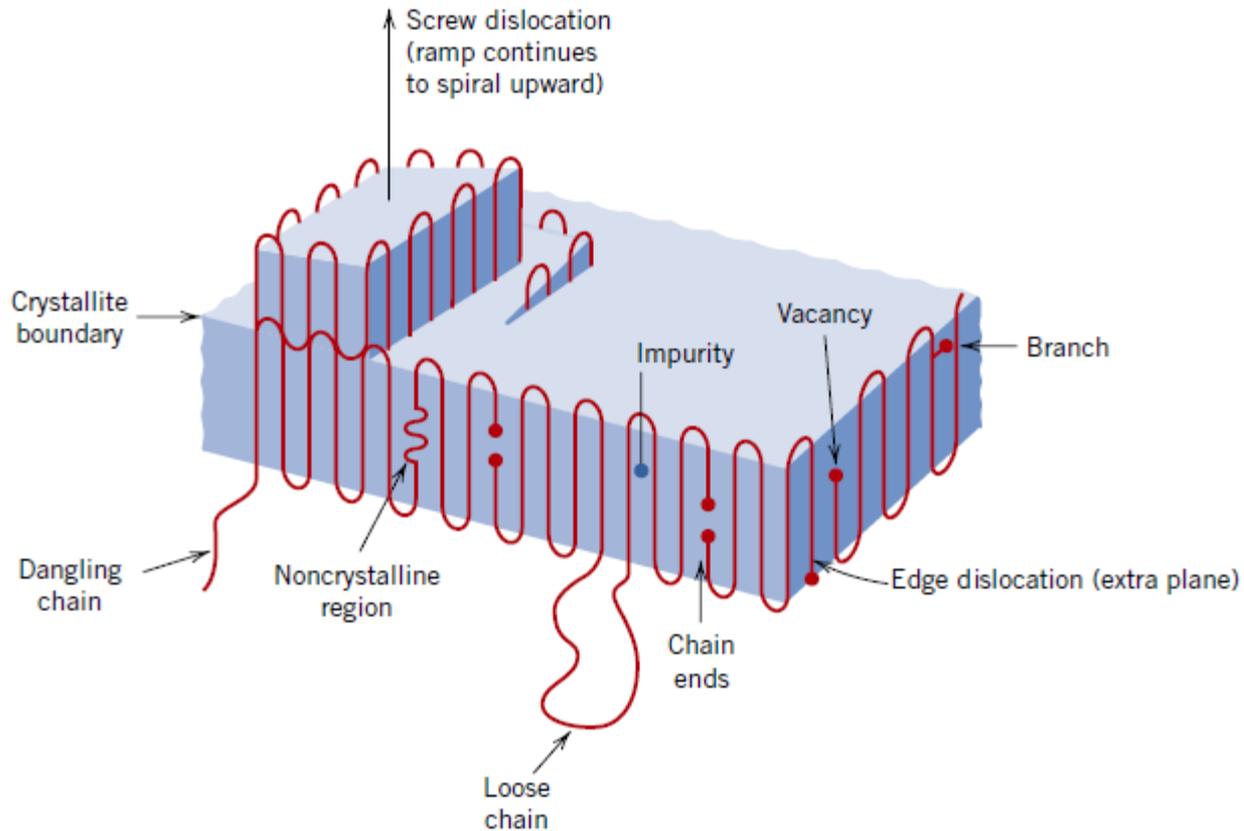


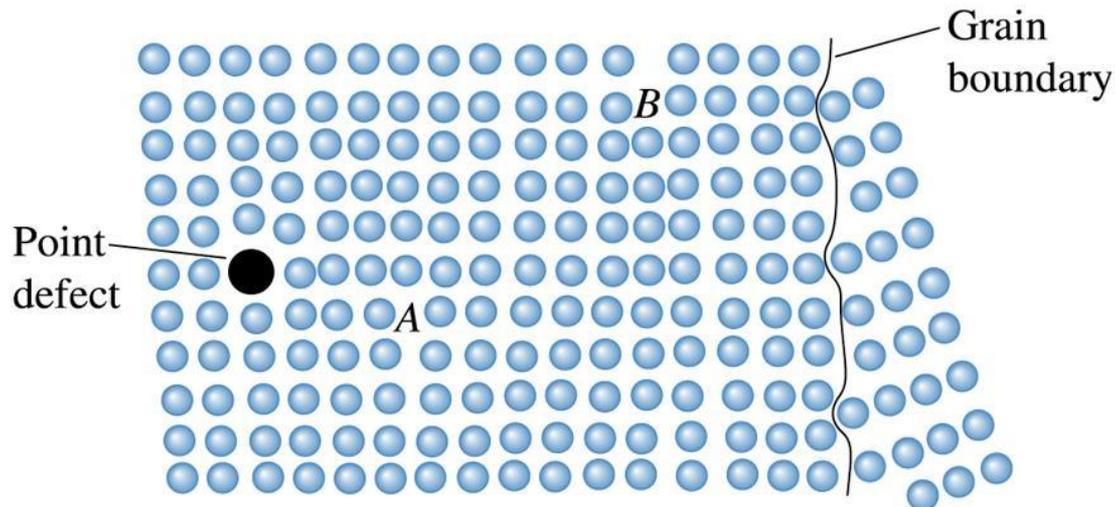
Figure 4.24 The microstructure of BMT ceramics obtained by compaction and sintering of BMT powders. (*Courtesy of H. Shirey.*)

Difetti in cristalli polimerici



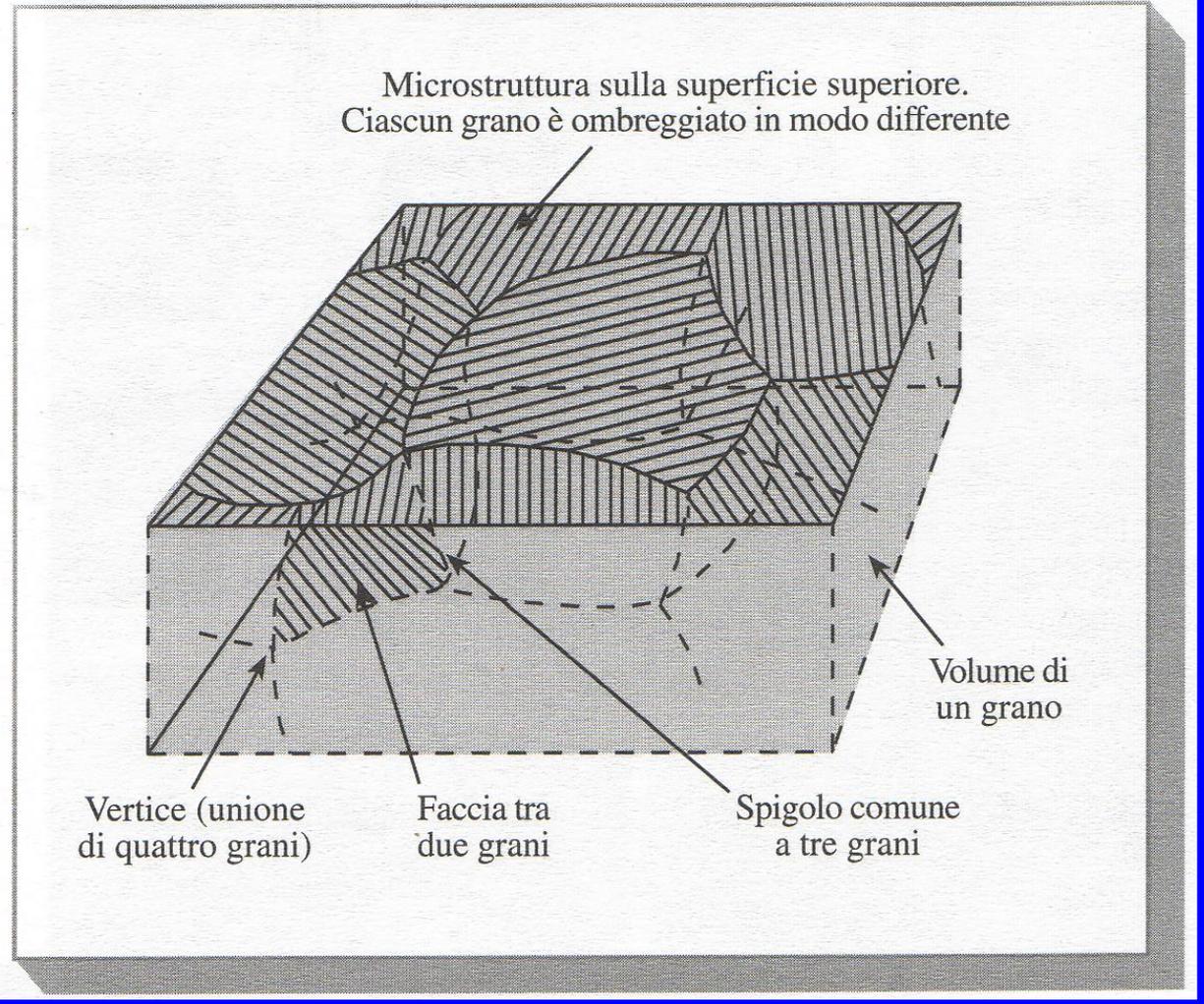
Importanza dei Difetti

- Effetto sulle proprietà meccaniche per effetto del controllo sui processi di scivolamento:
 - Strain Hardening
 - Solid-Solution Strengthening
 - Grain-Size Strengthening
- Effetto sulle proprietà elettriche, ottiche, magnetiche



Difetti di superficie

Schizzo che mostra la correlazione tra le due microstrutture bidimensionali di un materiale cristallino e la sottostante microstruttura tridimensionale. Sono mostrati solo alcuni dei grani che formano il pezzo in esame. [Da A. G. Guy, "Essential of Materials Science", McGraw-Hill, 1976].



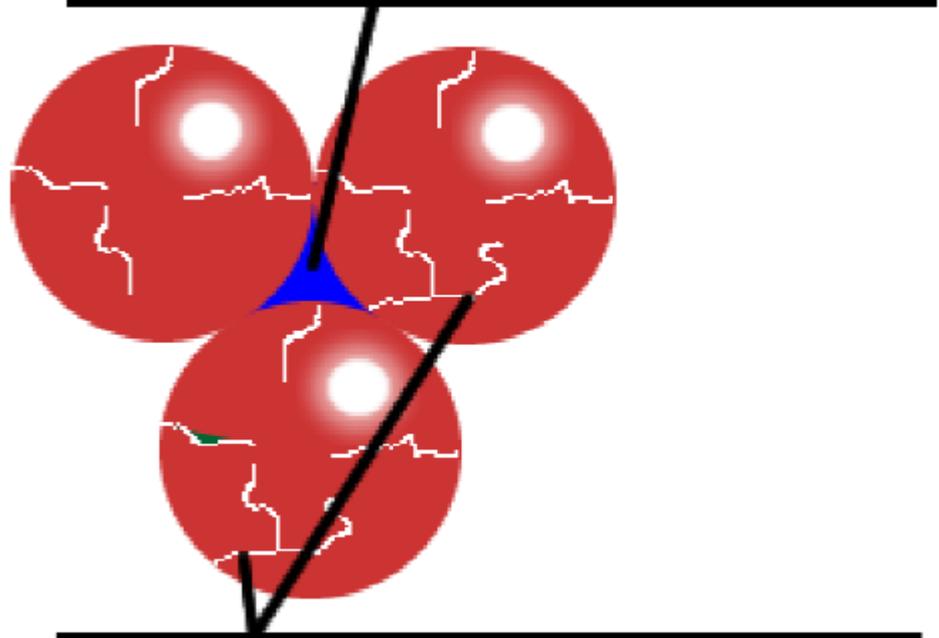
Difetti di volume

Difetti macroscopici a tre dimensioni o di massa:

- pori
- cricche
- inclusioni esogene

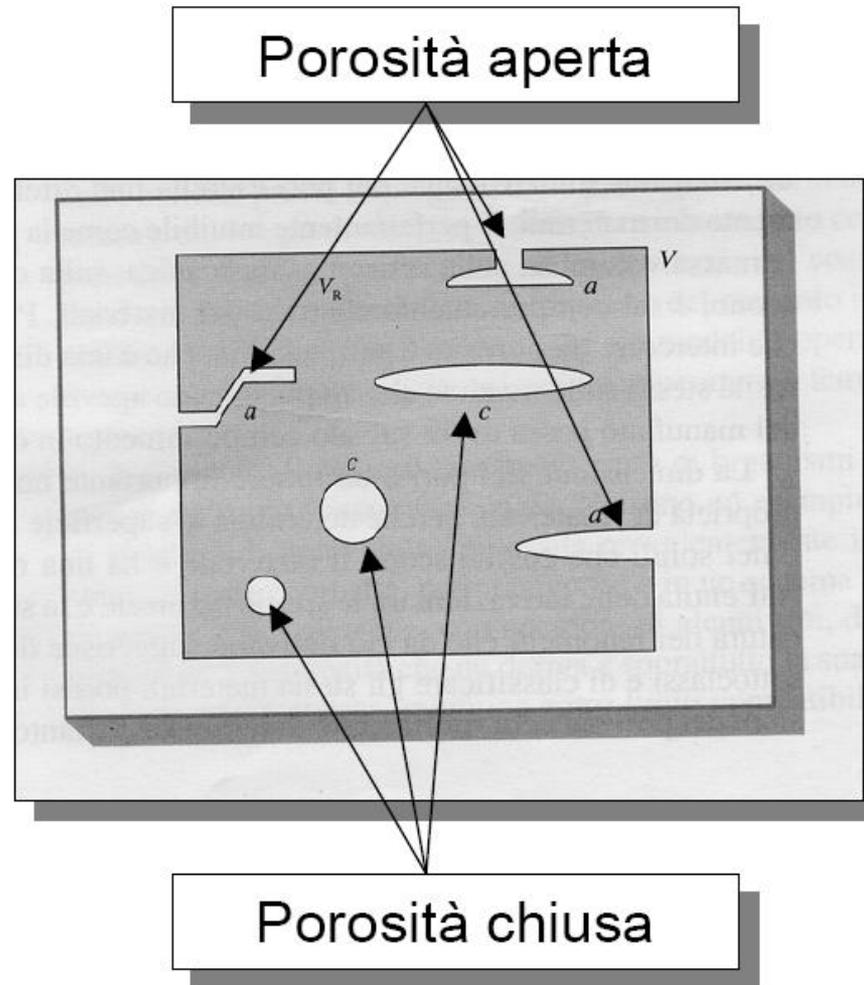
Difetti di volume

Porosità interparticellare

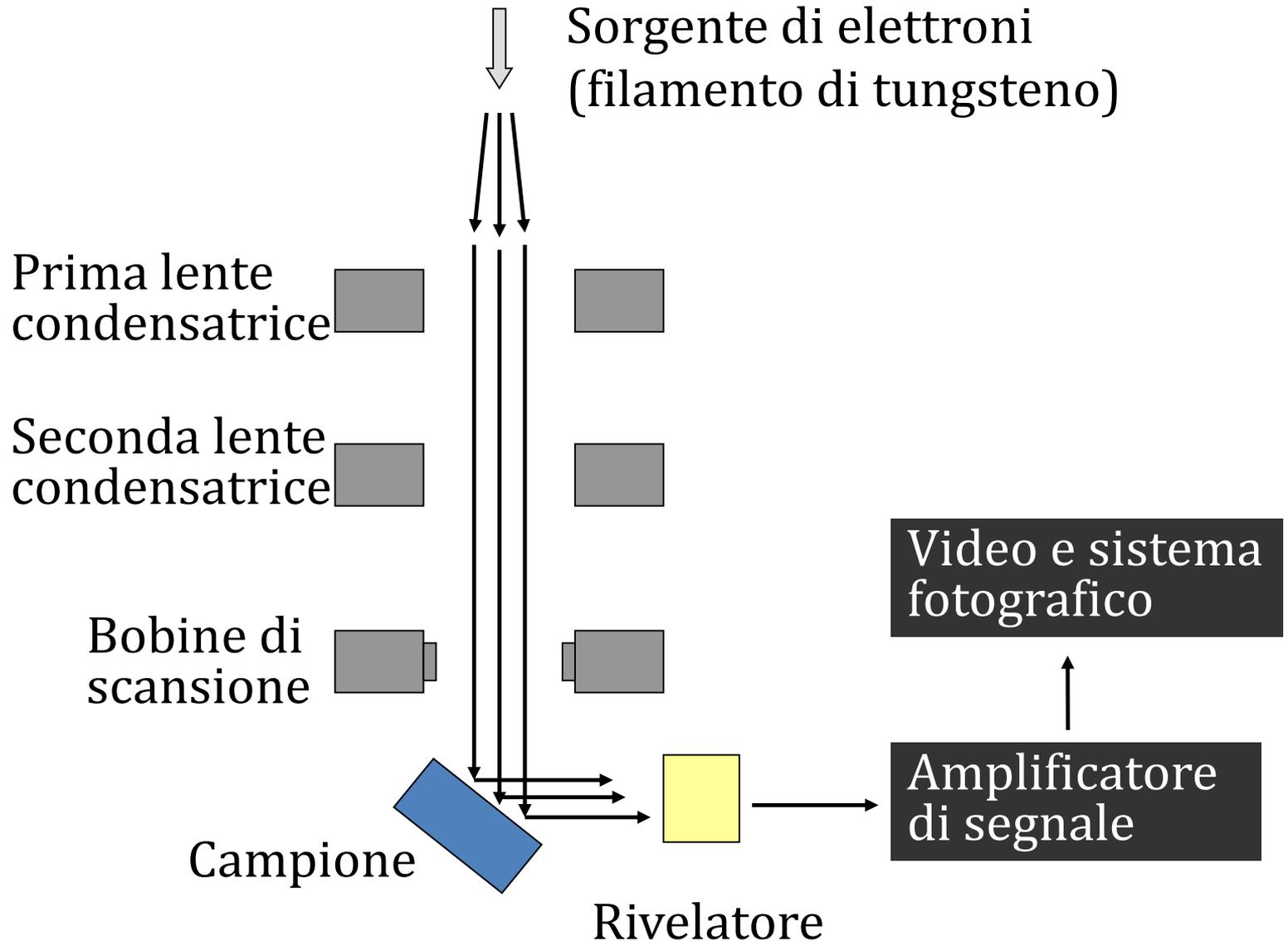


Porosità intraparticellare

Difetti di volume



SEM: microscopio a scansione elettronica



Interazione fascio-campione

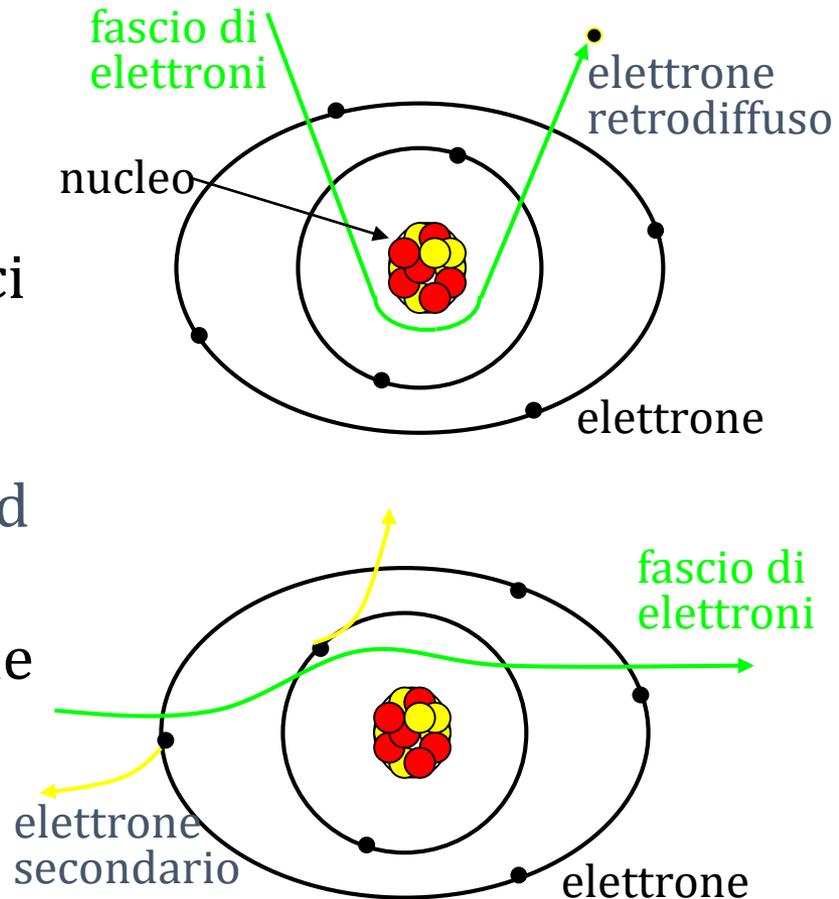
Quando il fascio di elettroni colpisce il campione ha energia sufficiente per dare luogo a diversi fenomeni:

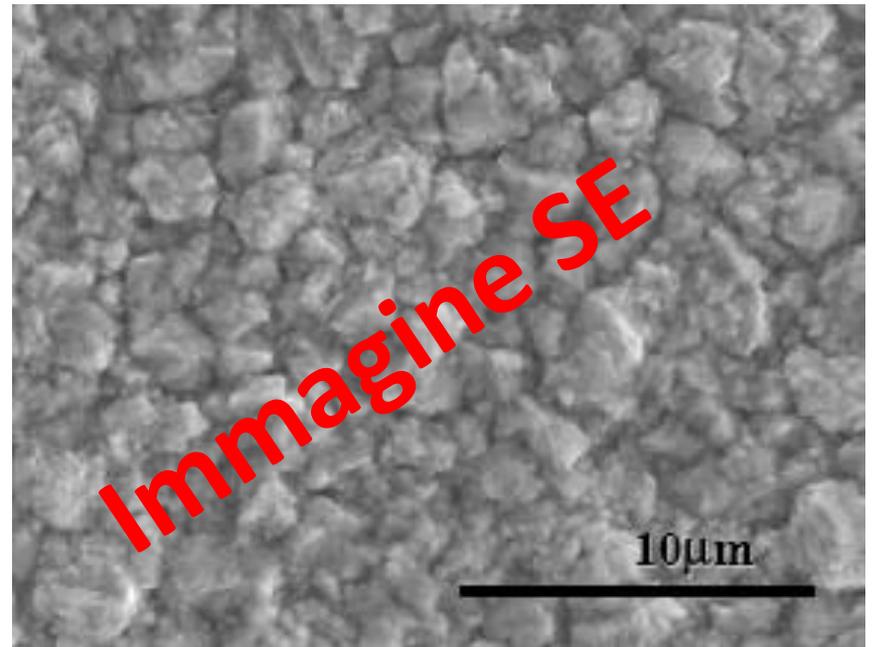
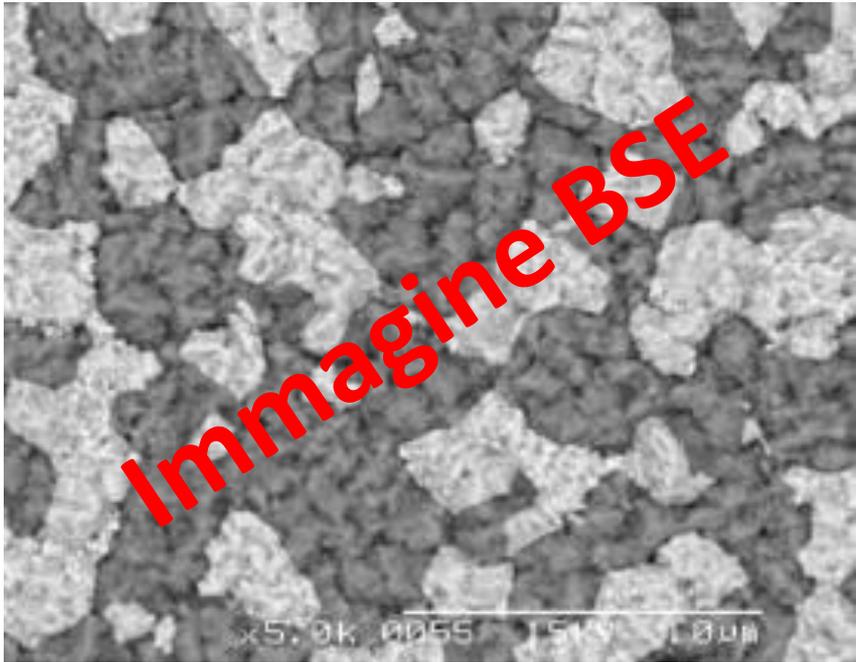
✓ Diffusioni anelastiche: secondary electron (SE)

Gli elettroni primari (incidenti) interagiscono con gli orbitali atomici perdendo energia ionizzando tali orbitali.

✓ Diffusioni elastiche: backscattered electron (BSE)

Gli elettroni a seguito della collisione con i nuclei del materiale vengono deviati o riflessi senza perdita apprezzabile di energia



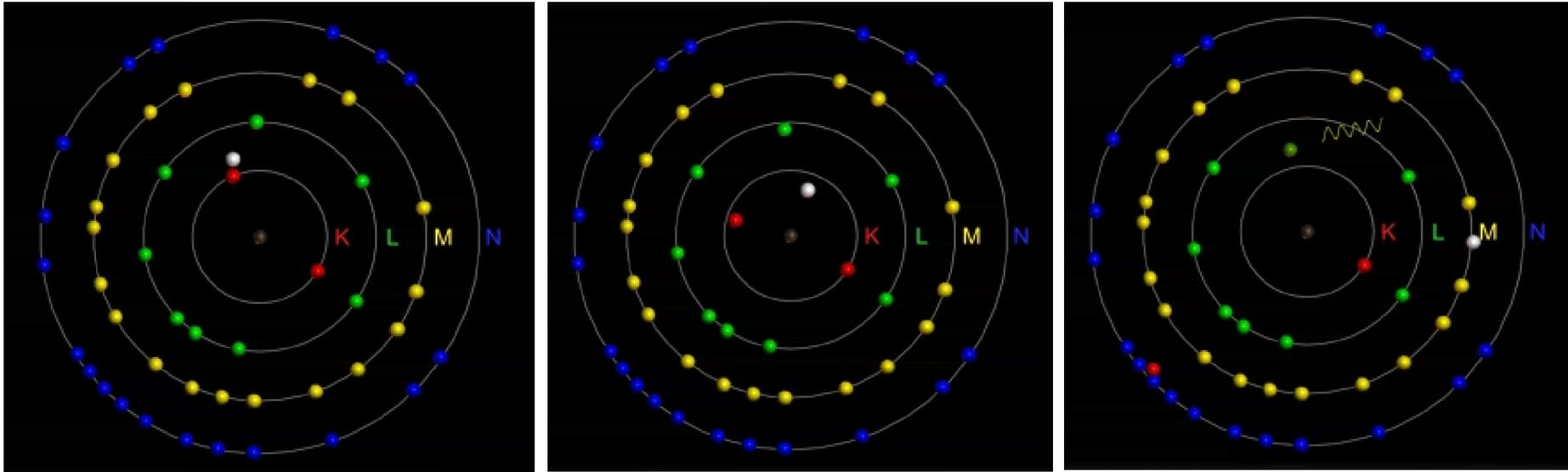


Interazione fascio-campione

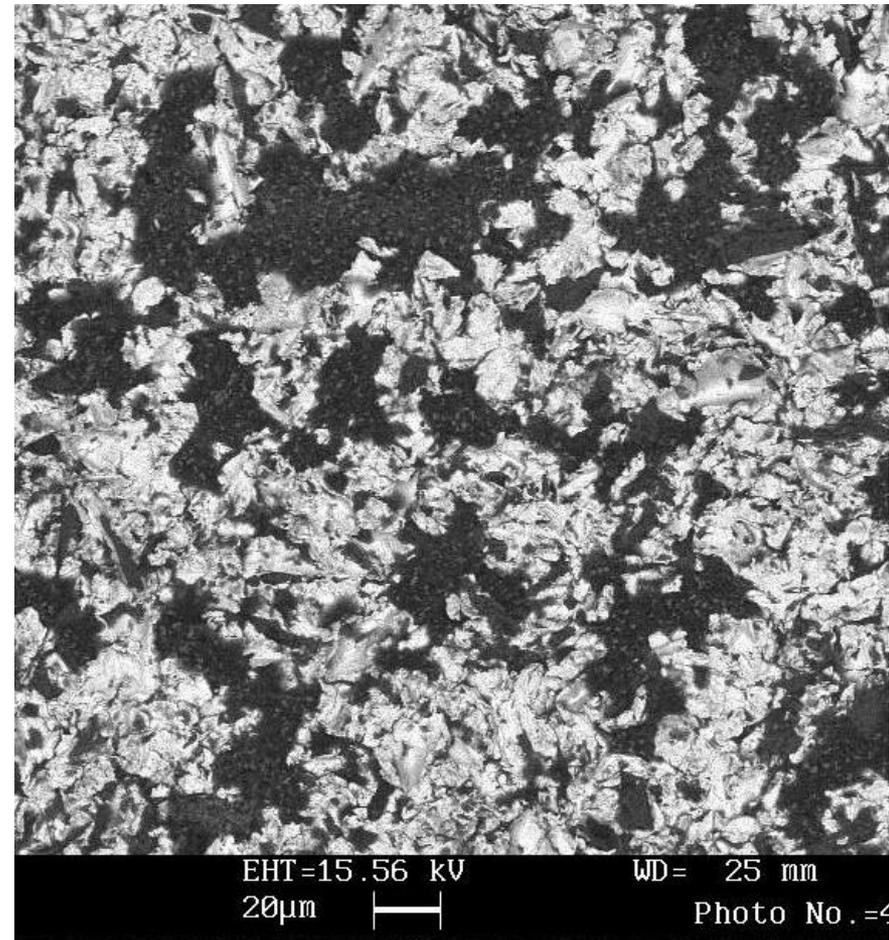
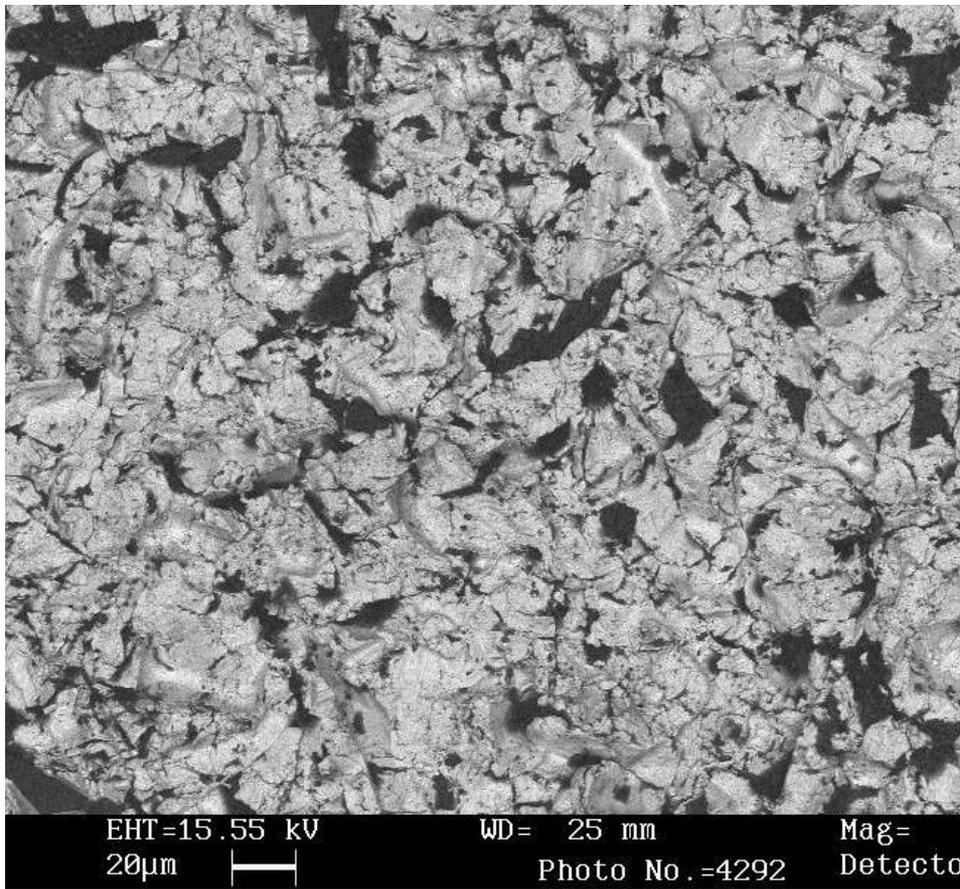
✓ Analisi EDS (o EDX) electron diffusion system

Durante la deflessione anelastica degli elettroni del fascio si possono produrre raggi X:

un elettrone può interagire con un elettrone degli strati più interni del materiale; quest'ultimo viene così ionizzato provocando la transizione di un elettrone da un livello esterno a quello interno con emissione di raggi X



Immagini SEM



Microanalisi EDX

