

STRUTTURA CHIMICA

Il materiale

Le caratteristiche macroscopiche sono frutto dell'unione di 4 diversi elementi:

1. Legame con cui sono organizzati gli atomi
2. La struttura del materiale
3. Come è fatto da un punto di vista degli elementi
4. Come è stato lavorato

Legami chimici

Gli atomi di ciascun elemento sono legati tramite diversi legami. I principali legami che andiamo a studiare sono 3:

1. Legame covalente = in questo tipo di legame avviene una compartecipazione di elettroni affinché ogni atomo completi il proprio ottetto e diventi dunque stabile. Il legame, estremamente forte, è direzionale dunque non si deforma otticamente; ciò comporta un materiale estremamente rigido e fragile con un'alta temperatura di fusione.
2. Legame ionico = in questo tipo di legame avviene un trasferimento di elettroni e dunque i cationi e gli anioni subiranno un'attrazione elettrostatica. Il materiale, elettricamente neutro, fonderà a temperature elevate e sarà caratterizzato da una deformazione limitata a causa della rigidità del sistema.
3. Legame metallico = in questo tipo di legame gli elettroni di valenza sono immersi in una nube elettronica; gli elettroni, non appartenendo al singolo atomo e sono dunque molto mobili.

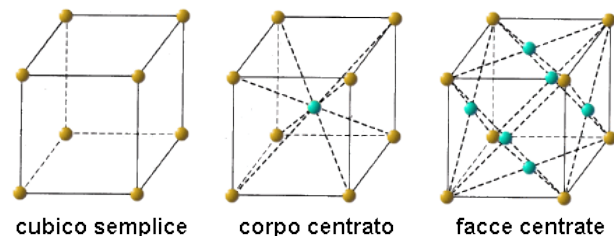
A seconda del tipo di legame che si instaura tra diversi atomi si avranno diverse proprietà del materiale.

Struttura chimica

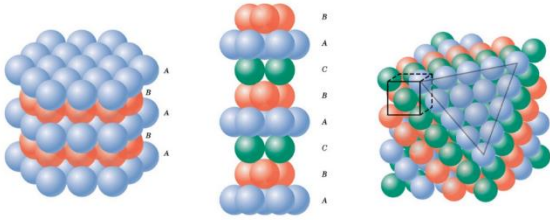
Anche la composizione chimica influenza le proprietà di un materiale. Materiali metallici e ceramici sono caratterizzati da un reticolo cristallino. Dal punto di vista puramente geometrico esistono 7 sistemi cristallini che sono definiti dagli angoli che legano gli assi e dalla dimensione della cella unitaria nella direzione degli assi stessi (parametri reticolari). I sette sistemi cristallini sono:

1. Cubico
2. Tetragonale
3. Ortorombico
4. Monoclino
5. Triclino
6. Esagonale
7. Romboedrico e trigonale

Tali reticoli cristallini possono essere ulteriormente suddivise in base alla forma della cella unitaria, o elementare, e in totale, secondo Bravais possono essere ricondotti a 14 diverse configurazioni. Noi prendiamo in considerazione 4 particolari reticoli di Bravais:



- Struttura cubica semplice = gli atomi sono posti ai vertici del cubo
- Struttura a corpo centrale = gli atomi sono disposti ai vertici del cubo e al centro del cubo stesso
- Struttura a faccia centrale = gli atomi sono disposti ai vertici del cubo e al centro di ogni faccia
- Struttura esagonale



Se si parte da uno strato compatto si possono ottenere due diversi tipi di strutture:

1. Una struttura cristallina esagonale compatta costituita dunque da due diversi layer ripetuti (ABAB)
2. Struttura cubica a facce centrate costituita da tre diversi layer (ABCABC)

Indici di Miller

Gli indici di Miller sono un sistema di notazione utilizzato in cristallografia per descrivere i differenti piani e direzioni in un reticolo di Bravais. Ogni indice è composto da 3 diversi numeri. Per poter ricavare gli indici di Miller per la direzione cristallografica è necessario:

1. Individuare un vettore parallelo alla direzione da descrivere e passante per l'origine degli assi
2. Determinare la lunghezza delle proiezioni sugli assi x, y, z
3. Normalizzare tali valori così da rendere unitarie le lunghezze delle proiezioni stesse
4. Scrivere tra parentesi quadre e senza virgole i numeri ottenuti: [x y z]
5. Gli eventuali numeri negativi vengono soprastegnati

Nel caso di reticoli cubici direzioni aventi come indici di Miller la stessa terna permutata, indipendentemente dal segno, descrivono direzioni cristallografiche equivalenti dunque rappresentano una famiglia di direzioni.

Se invece devo trovare gli indici di Miller per piani cristallografici è necessario:

1. Traslare il piano in modo tale che non passi per l'origine del sistema
2. Determinare le coordinate delle intersezioni del piano con gli assi
3. Calcolare i reciproci di tale coordinate
4. Normalizzare se necessario così da avere lunghezze unitarie
5. Scrivere tra parentesi tonde e senza virgole i numeri ottenuti: (x y z)
6. Gli eventuali numeri negativi vengono soprastegnati

Nel caso di reticoli cubici, i piani aventi come indici di Miller la stessa terna permutata, indipendentemente dal segno, descrivono piani cristallografici equivalenti dunque rappresentano una famiglia di piani.

FCA e densità

L'unità di base per formare il reticolo cristallino è dunque la cella elementare che è dell'ordine di grandezza dei nanometri. Come già citato esistono solo 14 strutture fondamentali poiché l'intorno di ogni punto deve essere sempre uguale a se stesso. Dunque un reticolo cristallino sarà tale se e solo se ogni punto ha l'intorno uguale. Per comodità rappresentiamo gli atomi come semplici sferette; analizziamo ora come possono disporsi nello spazio per riempirlo al meglio. Le configurazioni possibili sono dunque due:

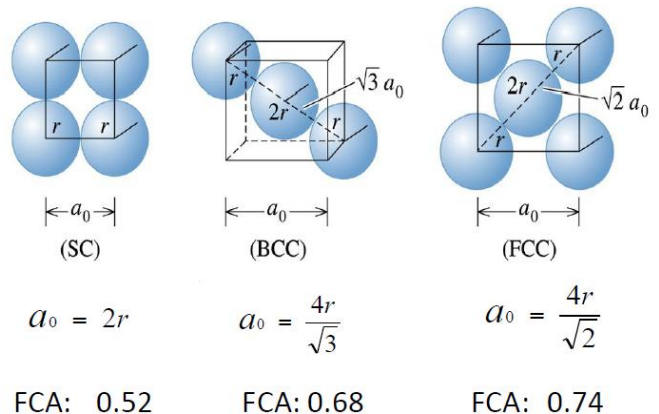
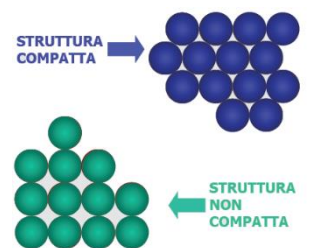
- a. Strutture compatta
- b. Struttura non compatta

Per definire se una struttura è compatta o meno si può analizzare la densità oppure il numero di particelle che sono a contatto con un singolo atomo.

La densità può essere calcolata come: $\rho = \frac{\text{(numero di atomi per cella)}(MM)}{\text{(volume della cella)}(NA)}$. Il numero degli atomi

primi vicini è detto numero di coordinazione. Si definisce fattore di compattazione atomico (FCA) la frazione del volume della struttura cristallina occupata dagli atomi:

$$FCA = \frac{\text{volume atomi cella}}{\text{volume cella}}$$

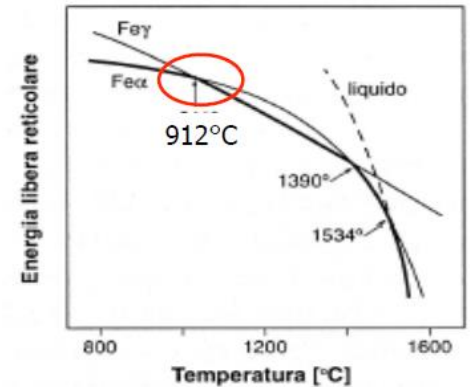


Materiali allotropici

Si definiscono materiali allotropici tutti quei materiali che cambiano struttura cristallina al variare della temperatura. Il cambiamento di fase che dipende dalla sola temperatura prende il nome di allotropia. Uno dei materiali allotropici per eccellenza è il ferro: esso cambia la propria struttura cristallina da cubico a corpo centrale (ferro α) a cubico facce centrate (ferro γ) in corrispondenza di certe temperature. Ricordiamo che il sistema tende ad avere il minor rapporto energetico di energia libera di Gibbs; dunque a seconda della curva di fusione del ferro si può intuire il cambiamento di struttura cristallina del ferro stesso:

- $T < 912^\circ$ struttura cubica a corpo centrato
- $T = 912$ le due strutture coesistono
- $912^\circ < T < 1394^\circ$ struttura cubica a facce centrate
- $1395^\circ < T < 1536^\circ$ struttura cubica a corpo centrato

Per poter effettuare un confronto tra le due strutture è necessario analizzarle quando coesistono e dunque a 912°C così da non essere influenzati dalle diverse temperature; intuimmo dunque che la geometria del reticolo cristallino dipende dalla temperatura, dalla composizione chimica e dalla struttura.



Le lacune

I reticoli cristallini, e quindi anche le celle elementari, non sono mai perfetti infatti molto spesso è possibile avere una mancanza di materia; tale zone "vuote" sono dette lacune o vuoti interstiziali. Le lacune sono fondamentali per la creazione di nuovi materiali e in generale spiegano come mai sia possibile che atomi di elementi diversi possano coesistere in uno stesso reticolo cristallino. Per poter dunque aggiungere degli atomi nelle lacune di un determinato elemento è fondamentale studiare sia la geometria che la dimensione delle lacune stesse, che dipendono dal raggio atomico. In base alla struttura cristallina possiamo dunque avere diversi tipi di lacune:

1. Per i siti interstiziali nelle celle a facce centrate possiamo visualizzare:
 - 1 lacuna ottaedrica al centro
 - 1 lacuna ottaedrica per ogni spigolo (in totale 12)
 - 2 lacune tetraedriche su ciascuna diagonale (in totale 8)
2. Per i siti interstiziali nelle celle a corpo centrale possiamo visualizzare:
 - 1 lacuna ottaedrica al centro di ogni faccia (in totale 6)
 - 1 lacuna ottaedrica per ogni spigolo (in totale 12)
 - 4 lacune tetraedriche su ciascuna faccia (in totale 24)

In genere la configurazione cristallina cubica a facce centrate presenta una lacuna ottaedrica molto più grande delle lacune presenti nel reticolo cubico a corpo centrale.

I difetti: introduzione

La definizione di reticolo cristallino e la struttura geometrica sembra essere molto rigida ma in realtà non corrisponde realmente a un solido cristallino. Se un solido cristallino seguisse veramente la definizione di reticolo cristallino la prima evidenza, cioè la forma, non sarebbe verificata perché gli atomi in superficie non hanno un intorno come quello degli atomi interni. Dunque i solidi cristallini, oltre alle lacune presentano anche dei difetti cioè deviazioni dalla definizione di reticolo cristallino ideale. Esistono tre tipi di difetti che hanno applicazioni pratiche e dirette:

1. Difetti di punto = sono adimensionali
2. Difetti di linea = sono monodimensionali come ad esempio la dislocazione.
3. Difetti di superficie = sono bidimensionali e sono anche detti interfacciali
4. Difetti macroscopici di volume o di massa = sono tridimensionali

Difetti di punto

I difetti di punto sono adimensionali e sono generati a livello di punti. Ne esistono diverse tipologie:

- Vacanze: mancanza di atomi. Una posizione reticolare che avrebbe dovuto essere occupata da un atomo in realtà è vuota. Tale difetto può avvenire per innumerevoli motivi. Il difetto consiste dunque nel fatto che gli atomi vicini hanno variata la distanza atomica. Il numero della vacanza è maggiore all'aumentare della temperatura. [Si avvicinano]
- Atomi auto interstiziali: posizioni reticolari che non andrebbero occupate sono invece occupate. Il difetto consiste in una variazione della distanza interatomica. [Si allontanano]
- Atomi interstiziali: posizioni reticolari di specie diversa cambia la distanza interatomica e il legame tra gli elementi nell'intorno del punto.
- Atomi sostituzionali: Posizioni reticolari corrette che dovrebbe essere occupate non vengono occupate da atomi della specie principale ma vengono occupati da atomi di una seconda specie. La difettosità è legata al fatto che il legame chimico è diverso dagli altri legami. [Si allontanano o avvicinano al raggio dell'atomo che si inserisce nel reticolo cristallino]

La presenza di un atomo che non dovrebbe stare lì distorce il reticolo stesso. I legami sono come molle che riescono a minimizzare i difetti dei difetti puntiformi. L'effetto della temperatura è sempre da tener presente.

