

STM prima intercorso

Materiali

Sistemi più o meno complessi di particelle elementari, compatti e che, in dipendenza delle loro proprietà, svolgono determinate funzioni. Li distinguiamo in materiali strutturali e funzionali:

- Strutturali se danno luogo a manufatti di grande rigidità, di fatto è molto importante la loro resistenza meccanica;
- Funzionali se la loro destinazione d'uso è definita da specifiche proprietà chimiche e/o fisiche.

Un solido è tale solo se le particelle che lo formano sono posizionate in modo ordinato.

I materiali solidi possono essere:

- Monofasici: una sola fase (es. leghe metalliche, vetri, ecc.)
Da un punto di vista microstrutturale la fase costituente può essere formata da:
 - Un unico dominio, dotato di continuità ed esteso all'intera dimensione del manufatto
 - Da insieme di più domini distinti e contigui, di dimensioni finite (cristalliti o grani)
- Polifasici: più fasi (es. leganti), possono essere ottenuti anche attraverso il connubio di materiali di natura diversa (es. compositi).
Da un punto di vista microstrutturale sono sempre costituiti dall'insieme di più domini.

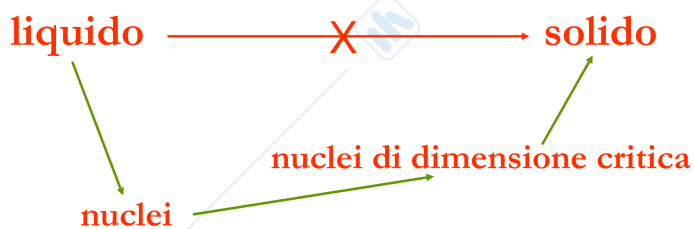
Fase: porzione di materia omogenea sia dal punto di vista chimico sia dal punto di vista fisico.

Domini: i cristalli (o grani cristallini) che formano lo stato solido.

Processo di solidificazione/cristallizzazione

I solidi vengono ottenuti per solidificazione di un liquido:

1. Nucleazione: si forma il primo nucleo
2. Accrescimento del nucleo: porta alla formazione dei cristalli. Bisogna considerare che si formano molti nuclei ma solo alcuni accresceranno: quelli in grado di raggiungere la dimensione critica. Se la dimensione critica non viene raggiunta si rischia che il nucleo venga urtato e rotto da un'altra cella elementare.



Pochi nuclei → pochi cristalli grossi

Tanti nuclei → tanti cristalli piccoli

3. I cristalli combaceranno tra di loro ma non in modo perfetto: si formano con orientazioni diverse e le superfici esterne che formano l'interfaccia non aderiscono perfettamente le une con le altre, sono le cosiddette superfici di bordo dei grani (quando un materiale si frantuma, lo fa proprio lungo queste linee di bordo).

I monocristallini hanno proprietà migliori dei policristallini, quindi l'ideale sarebbe avere più materiali policristallini. È possibile effettuare il processo di nucleazione artificiale: si inserisce all'interno del liquido un nucleo dall'esterno e si accresce solo quello.

Materiali compositi

Classifichiamo i materiali in:

- Metallici
- Ceramiche (materiali inorganici)
- Organici

Quando si compongono diversi materiali appartenente ad una o a più delle categorie viste si va a definire il materiale composito che comprendono in genere:

- Una fase disperdente, detta matrice. I materiali polimerici rappresentano questa fase: hanno una buona malleabilità ma scarse proprietà meccaniche.
- Una o più fasi disperse, dette cariche o rinforzi.

Effetto sinergico: se messi insieme questi materiali possono sviluppare delle proprietà tali che siano migliori non solo delle due prese singolarmente ma anche della semplice somma delle due.

Proprietà dei materiali

Dipendono:

- Dalle fasi;
- Dalla morfologia, dimensione e distribuzione dei domini;
- Dalle forze di coesione intergranulari;
- Dalla presenza di porosità: macro-, meso- e microporosità.

Tale distinzione viene regolata dalla IUPAC:

- Micropori: diametro inferiore a 2nm;
- Mesopori: diametro da 2 e 50 nm;
- Micropori: diametro superiore a 50 nm.

Le proprietà dei solidi dipendono:

- Dalla natura chimica delle particelle costituenti;
- Dai legami che le tengono unite;
- Dalla struttura.

Struttura dei solidi

Lo stato solido è quello a cui compete il più basso volume specifico e quindi la densità maggiore.

Potrebbe contenere di pori per questo bisogna tenere conto anche della microstruttura.

Un solido è tale solo se le particelle che lo formano sono posizionate in modo ordinato.

Alcune strutture reticolare hanno una certa geometria a livello atomico, ma aumentando la temperatura assumono strutture diverse: fasi polimorfe o allotropiche.

Allotropia → si considerano singoli atomi

Polimorfismo → non si ha una sola specie atomica

Ordine

Il concetto di ordine viene definito attraverso gli elementi di simmetria (centri, assi e piani di simmetria) e delle operazioni di simmetria (ribaltamento, rotazione e traslazione).

Per definire l'ordine basta considerare la posizione degli elementi. Le posizioni vengono individuate con una serie di punti e l'insieme di questi costituisce il reticolo.

Se un sistema è ordinato le distanze fra i punti sono regolari.

Celle elementare: porzione ripetitiva più piccola presente in un reticolo, ovvero quest'ultimo si può costruire trasladando nelle varie direzioni la cella elementare.

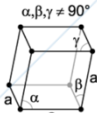
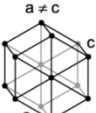
Tutti i calcoli vengono fatti sulla cella perché rappresentativa del materiale.













Parleremo di:

- Cella primitiva quando contiene un unico punto reticolare;
- Cella multipla quando ne contiene più di uno.

Reticoli di Bravais

Si può sempre individuare la cella elementare fra uno dei cosiddetti 14 reticoli di Bravais:

Classe Cristallina	Parametri	Semplice	Corpo Centrato	Basi Centrate	Facce Centrate
Romboedrica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Esagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				

Classe Cristallina	Parametri	Semplice	Corpo Centrato	Basi Centrate	Facce Centrate
Cubica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Ortorombica	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclina	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Triclina	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

Qualunque sia l'ordine, la cella elementare è riconducibile ad una di queste.

Corpo centrato: al centro della cella c'è un'altra posizione reticolare.

Base centrare: al centro delle basi c'è un'altra posizione reticolare.

Facce centrate: al centro di ogni faccia c'è un'altra posizione reticolare.

Elementi costitutivi dei reticoli: punti reticolari, direzioni reticolari e piani reticolari.

La posizione del punto reticolare è definita da una terna di indici che corrispondono alle coordinate del punto in un sistema spaziale di assi cartesiani.

La direzione reticolare è una linea retta che unisce due punti reticolari: coincide con un filare, è rappresentativa di un fascio e ha due versi. Anch'essa rappresentata da una terna di indici interi che coincidono con la terna di coordinate del primo punto lungo la direzione, che, a partire dall'origine, abbia coordinate intere.

Il piano reticolare è un piano che passi per tre punti reticolari. Rappresentato da una terna di indici interi detti indici di Miller. Ciascun piano è rappresentativo di un fascio ed è caratterizzato da una distanza d detta distanza reticolare, che è la distanza fra due piani contigui dello stesso fascio.

Gli indici di Miller sono i reciproci dei valori delle intercette del piano con i tre assi cartesiani. Se non interi vengono resi tali, convertendo le frazioni nelle loro equivalenti con comune denominatore ed eliminando quest'ultimo.

Piano $\rightarrow (h,k,l)$

Direzione $\rightarrow []$

Coordinate $\rightarrow \emptyset$

Densità areale: il numero di punti reticolari presenti in un piano reticolare, considerato come unità di superficie

$$\delta_A = \frac{N \text{ punti}}{A}$$

Rapporto fra il numero di punti presenti nel piano e l'area del piano stesso.

Densità lineare: il numero di punti in una direzione del reticolo per unità di lunghezza

$$\delta_L = \frac{N \text{ punti}}{L}$$

Nel caso della densità lineare le porzioni di appartenenza possono essere solo 1 o $\frac{1}{2}$ perché stiamo considerando una direzione.

Solidi ideali

Il passaggio dai reticoli spaziali alle strutture dei solidi comporta il passaggio da un insieme ordinato di punti immateriali ad un insieme ordinato di particelle materiali.

Le particelle sono fisicamente definite da un raggio.

Le strutture particellari vengono rappresentate da celle elementari appartenenti alle classi cristalline individuate dai reticoli di Bravais. Gli elementi strutturali saranno particelle, direzioni (filari di particelle) e piano e saranno sempre rappresentati da una terna di indici.

Per definire un solido ideale si fanno le seguenti ipotesi:

1. Le particelle costitutive sono assimilabili a delle sfere;
2. I legami interparticellari sono puri;
3. I siti strutturali devono essere tutti regolarmente occupati;
4. Non esistono altri siti oltre a quelli previsti dalla struttura.

Continuità tra legame ionico e covalente

Il legame covalente è l'unico che può essere puro: si definisce puro quando si crea fra due elementi della tavola periodica coincidenti, aventi quindi stessa elettronegatività. Quando si ha una differenza di elettronegatività il legame assume una certa polarità. Se la differenza è maggiore di 1 allora all'aumentare della differenza aumenta il grado di ionicità che è dato dalla seguente formula:

$$I = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\chi_a - \chi_b}{2} \right)^2 \right]$$

Per avere legame ionico puro si dovrebbe avere una differenza di elettronegatività infinita, ma siccome tutti gli elementi hanno valori finiti di elettronegatività non ci potrà mai essere una differenza infinita. Nel legame ionico ci sarà sempre un certo grado di covalenza.

Continuità fra legame metallico e covalente

Ci sono alcune strutture metalliche che presentano legami covalenti.

Il legame metallico conferisce una certa duttilità alla struttura e il legame covalente conferisce una certa fragilità.

Polimorfismo Sn_α/Sn_β .

Continuità fra legame ionico e metallico

I composti intermetallici possono essere considerati un misto fra legami ionici e metallici. Questa ibridità impartisce determinate caratteristiche meccaniche al materiale. Essa viene descritta dal diagramma triangolare o diagramma di Normann.

Classificazione dei solidi

Tipo di solido	Legame principale	Elemento strutturale	Esempi
Reticolare Dimensionalità: 3,2,1	Covalente	Reticolo 3D Strato Catena	C (diamante) C (grafite), P (nero) S_n , nanotubi, polimeri
	Metallico	Reticolo 3D	Metalli
	Ionico	Reticolo 3D Strato	Sali binari, ossidi $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$
	Ionico-covalente	Reticolo 3D Strato	Sali ternari, silicati Argille, miche
Molecolare Dimensionalità: 0	Secondario	Unità molecolari Unità atomiche	Fullerene, H_2O , CH_4 Gas nobili

Solidi reticolari: abbiamo atomi o ioni nelle posizioni reticolari

Solidi molecolari: abbiamo molecole nei siti reticolari

Dimensionalità:

- 3: l'elemento strutturale è il reticolo 3D
- 2: l'elemento strutturale è uno strato
- 1: l'elemento strutturale è una catena
- 0: l'elemento strutturale è una molecola isolata. Distinguiamo unità molecolari, ovvero molecole che occupano le posizioni reticolari e unità atomiche, ad esempio i gas nobili dove fra un atomo e l'altro non intervengono legami primari ma solo secondari.

I parametri fisico-strutturali ci permettono di avere una struttura piuttosto che un'altra. Sono due i parametri che definiscono il grado di compattezza di una struttura:

- Numero di coordinazione (N.C): è il numero di particelle di cui una particella si circonda e con le quali è a diretto contatto.
- Fattore d'impacchettamento (f.i.): è il rapporto fra il volume proprio delle particelle e il volume del poliedro che le contiene.

Nel caso dei solidi ionici si parla di numero di coordinazione anionico e cationico perché ci sono dei casi in cui questi non coincidono.

Solidi covalenti

Sono dei solidi reticolari basati sul legame covalente aventi come dimensionalità possibili: 3, 2, 1.

Un esempio è dato dal Carbonio che presenta il fenomeno dell'allotropia: può trovarsi in diverse forme cristalline che si possono convertire l'una nell'altra attraverso opportune transazioni solido-solido.

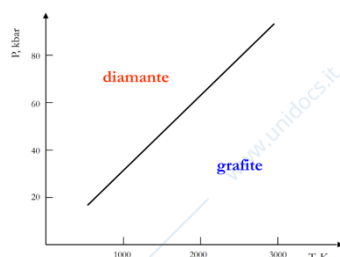
Il carbonio dà tre strutture che appartengono a:

- Solidi reticolari a dimensionalità 3: diamante
Il legame è covalente omopolare e il carbonio ha ibridazione sp^3 . La cella elementare è CFC (cubica a facce centrate) e ci sono altre 4 posizioni all'interno della struttura sulle diagonali del cubo: la cella elementare contiene 8 atomi di carbonio, ognuno legato ad altri 4 atomi di C.
- Solidi reticolari a dimensionalità 2: grafite
Il carbonio ha ibridazione sp^2 e la struttura è a strati. Ogni maglia esagonale prende il nome di grafene. Il legame è covalente omopolare nell'ambito di ciascun strato e secondario fra i vari strati. La cella elementare ha simmetria esagonale. E le maglie sono perfettamente allineate.
- Solidi reticolari a dimensionalità 1: nanotubi di C
Sono materiali le cui unità corrispondono a strutture di grafene avvolte a forma di tubi. Molto spesso i nanotubi sono a doppio strato e, a volte, si trovano anche strutture a triplo strato. Questi materiali possono fungere da serbatoi di elettroni e il fatto che non sono sferici può essere utile poiché portano alla formazione di campi elettrici non uniformi e di campi magnetici.
- Solidi reticolari a dimensionalità 0: fullereni (in realtà andrebbero considerati come solidi molecolari).
Molecole di forma sferoidale o ellissoidale contenenti decine o centinaia di atomi di carbonio. Il carbonio è ibridizzato approssimativamente sp^2 ma non è planare. Il legame è covalente apolare. Gli elettroni degli orbitali non ibridizzati sono delocalizzati su tutta la molecola, facendone un serbatoio di elettroni.

Polimorfismo diamante /grafite

Andando ad analizzare le fasi in termini di pressione e temperatura, si può costruire un diagramma che mette a confronto diamante e grafite.

La grafite è la forma stabile del carbonio in condizioni ambientali; il diamante è stabile per basse temperature ma con pressioni più elevate.

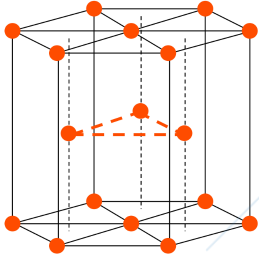


Solidi metallici

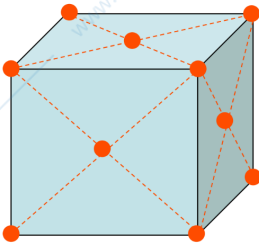
Un insieme di particelle atomiche tutte uguali fra di loro e disposte ordinatamente nello spazio. Si tratta di un insieme ordinato di ioni positivi che sono tenuti insieme dalla nube elettronica del legame metallico, il quale vede una delocalizzazione degli elettroni di valenza. Ciò comporta che l'energia contenuta in un solido metallico sia minore della sommatoria delle energie dei singoli atomi separati.

Il legame metallico è non direzionale e si possono pertanto fare considerazioni geometriche per prevedere la loro struttura: tendono alla massima compattazione.

Distinguiamo una struttura esagonale compatta (EC): definita dalla sequenza ABABAB, è costituita da un prisma esagonale a basi centrate, che include altre tre sfere fra le due basi.



Distinguiamo una struttura cubica a facce centrate (CFC): definita dalla sequenza ABCABC, è costituita da una cella con simmetria cubica a facce centrate.

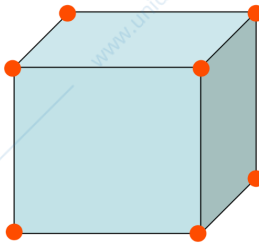


Entrambe le strutture hanno f.i.=0,74 e N.C.= 12. Dunque, c'è un fattore di vuoto pari a 0,26, questi vuoti prendono il nome di lacune.

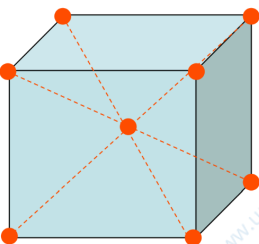
Distinguiamo:

- Lacune tetraedriche che si ottengono unendo i centri di 4 sfere, tre di uno strato e una dello strato successivo. Il lato delle facce del tetraedro è il doppio del raggio delle sfere.
- Lacune ottaedriche che si ottengono unendo fra di loro i centri di 6 sfere. Il lato della base quadrata è il doppio del raggio.

Distinguiamo una struttura cubica semplice (CS): caratteristica solo del Polonio ed è la struttura di sfere tutte uguali a contatto con f.i. più basso (circa 0,52).



Distinguiamo struttura cubica a corpo centrato (CCC): gli atomi delle basi non devono essere a contatto fra di loro. Ha un N.C. e un f.i. maggiore della struttura del CS.



Polimorfismo $Fe_\gamma - Fe_\alpha$

La fase α è caratterizzata da una cella CCC e si ritrova a temperatura ambiente, mentre quella γ è caratterizzata da una cella CFC. Queste strutture si trasformano l'una nell'altra variando la temperatura: a pressione atmosferica e ad una temperatura di circa 907°C la fase α si trasforma in fase γ .

Queste sono trasformazioni reversibili: a circa 1398°C il ferro riassume una struttura CCC e riscaldando ancora fonde a 1576°C ; se si effettua il processo al contrario, si fa raffreddare il ferro, alle stesse temperature si ha il passaggio inverso. Ciò è possibile grazie alla non direzionalità del legame metallico e per questo non c'è rottura di legami.

Queste trasformazioni più semplici e reversibili sono dette di spostamento, quelle irreversibili sono dette trasformazioni ricostruttive.

Solidi ionici

Nelle posizioni reticolari troviamo ioni positivi o negativi e non atomi.

Sono insiemi di particelle cariche disposte in maniera ordinata in modo tale da garantire l'elettro neutralità. Si ha una limitazione sull'impacchettamento delle particelle.

Il legame ionico non è direzionale. Si devono disporre ioni positivi e negativi in modo alternato e spesso si riescono ad ottenere strutture piuttosto compatte.

Ipotesi di Magnus: un solido ionico binario può essere immaginato come un insieme ordinato di sfere più grandi con le sfere più piccole disposte ordinatamente nelle lacune. I cationi sono le sfere piccole e gli anioni quelle grandi.

Esiste, inoltre, la regola di Magnus che mette in relazione il numero di coordinazione cationico con il rapporto raggio cationico/raggio anionico, il quale è solitamente minore di 1. Conoscendo i raggi, si può prevedere la struttura che il solido avrà in natura.

Tipi di lacune

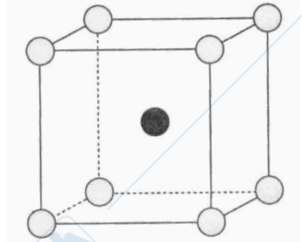
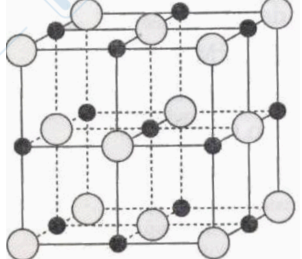
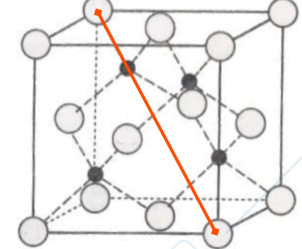
- lacune bidimensionali
Noto il raggio delle sfere, si può calcolare il raggio della sfera inscritta nella lacuna. Se non ho i raggi posso calcolare il rapporto fra i raggi che è conservato qualunque siano le dimensioni. Dalla disposizione esagonale si ottengono lacune triangolari, dalla disposizione quadrata si ottengono lacune quadrate.
- Lacune tridimensionali
Distinguiamo la lacuna tetraedrica che si ritrova sulle diagonali della cella CFC, anche in questo caso, assegnato il raggio della sfera grande, è possibile determinare il raggio della sfera inscritta. Distinguiamo la lacuna ottaedrica che si trova al centro della struttura CFC, in questo caso la sfera grande ha lo stesso raggio della sfera inscritta.

Il rapporto fra il raggio catione e il raggio anione, man mano che si passa dalla triangolare alla ottaedrica, cresce; quando si arriva alla CFC o EC il rapporto raggio catione/raggio anione è pari ad 1.

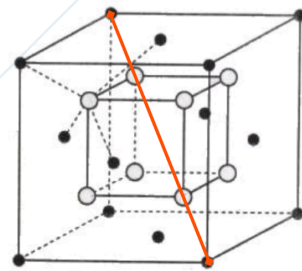
N.C.	Geometria	r_c/r_a (valore minimo)	r_c/r_a (intervallo di validità)
3	Triangolare	0,155	[0,155-0,225)
4	Tetraedrica	0,225	[0,225-0,414)
6	Ottaedrica	0,414	[0,414-0,732)
8	CS	0,732	[0,732-1)
12	CFC, EC	1	-

Il numero di coordinazione 12 si ha solo nella situazione ideale in cui anione e catione hanno lo stesso raggio.

Solidi binari con rapporto 1:1, solidi del tipo MX

Tipo	r_c/r_a	N.C.	struttura
CsCl	0.93	Anionico o cationico = 8	
NaCl	0.52	Anionico o cationico = 6	
ZnS (blenda)	0.40	Anionico o cationi = 4	

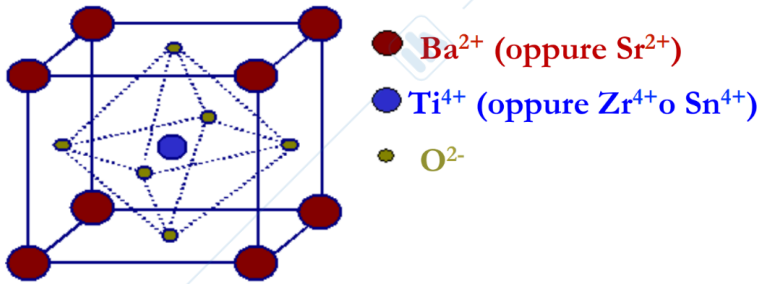
Solido ionico del tipo MX₂

Tipo	r_c/r_a	N.C.	struttura
CaF ₂	0.73	Cationico = 8 Anionico = 4	

Solidi ternari

La formula generale è MNX_3 . Stiamo considerando dei solidi ionico-covalenti. All'interno di queste strutture c'è una coesistenza di legami ionici e legami covalenti. Un esempio è il titanato di bario anche detto perovskite. La sua struttura è la seguente:

(perovskite $BaTiO_3$)



Materiali simili si dicono appartenenti alla famiglia delle perovskiti.

Silicati

Materiali tecnologici che presentano una struttura formata da polianioni.

La loro struttura si basa sul tetraedro dell'anione silicato.

L'ossigeno fa da ponte tra due tetraedri otteniamo una struttura bilanciata elettricamente neutra.

Nesosilicati:

c'è un unico tetraedro con il catione che va a bilanciare parte delle cariche negative. Ogni anione è circondato da cationi.

Sorosilicati:

strutture in cui si ha almeno un ponte di ossigeno. I sorosilicati con 3 o più tetraedri sono detti ad anello.

[i nesosilicati e i sorosilicati sono detti silicati a dimensione 0, hanno legame non direzionale]

Inosilicati:

hanno dimensione 1 perché hanno un'estensione in una direzione. È formato da un poliossianione a catena, la cui unità ripetitiva è $Si_2O_6^{4-}$.

Ogni tetraedro ha 2 ossigeni a ponte ma non si chiude l'anello e vanno così a formare una catena.

Filosilicati:

hanno dimensione 2 e possono essere considerati come un susseguirsi di Inosilicati a doppia catena.

Ogni atomo di silicio che si trova al centro di un tetraedro è legato a 3 ossigeni a ponte con altri 3 tetraedri e un ossigeno libero.

Tectosilicati:

geometrica cubica e ci sono delle posizioni reticolari a $\frac{1}{4}$ delle diagonali del cubo. La cella elementare è CFC formata da atomi di silicio e all'interno abbiamo dei tetraedri formati da silicio e ossigeno.

Hanno struttura tridimensionale con tutti gli ossigeni a ponte, pertanto tutte le cariche sono saturate.

Argille:

costituite da uno strato di ossipoliani fillosilicato con tutti i vertici verso il basso, detto foglietto tetraedrico (T) e uno strato di ossiidrossipoliano che ha tutte le cariche positive ed è detto foglietto ottaedrico (O).

Ogni foglietto è elettricamente neutro. Questi strati si trovano uno di fianco all'altro e costituiscono strati a due foglietti (caolinite).

Vicarianza

Detta anche sostituzione isomorfa, consiste nella sostituzione di un elemento chimico all'interno di un solido con un altro, a patto che quest'ultimo soddisfi le seguenti condizioni:

- Deve avere le stesse dimensioni (è tollerabile una differenza pari al 15%)
- Deve avere stesso numero e stessa geometria di coordinazione
- Stesso potenziale di ionizzazione.

Solidi reali

Difetti nei solidi reali: il modello dei solidi ideali non trova riscontro in natura, i solidi reali infatti non sono cristalli perfetti e presentano un grande numero di imperfezioni che possono essere presenti naturalmente o comparire in seguito a lavorazioni. La presenza di difetti nella struttura provoca distorsioni in essa, andando quindi a influenzare quelle che sono le proprietà del materiale in questione.

I difetti li possiamo dividere in due principali categorie:

- Difetti di natura fisica;
- Difetti di natura chimica.

Partendo da quelli di natura fisica, il più comune è la **vacanza** che consiste nella mancanza di una particella in una posizione reticolare, potrebbe però essere causato anche da difetti di natura chimica. **Nel caso dei metalli** queste si formano spontaneamente nel corso delle solidificazioni, ma si possono originare anche in seguito a lavorazioni che prevedono deformazioni plastiche. Sono dovute alla mobilità delle particelle all'interno della struttura che cresce all'aumentare della temperatura, è possibile infatti che particelle con energia più elevata della media sfuggano alla loro posizione dando così origine alla vacanza.

Se l'atomo che abbandona la sua posizione si va ad inserire in una posizione interstiziale si parla di difetto auto-interstiziale. La presenza di una vacanza favorisce un fenomeno detto **diffusione allo stato solido**, per temperature superiori allo zero kelvin, quando è presente una vacanza, le particelle adiacenti nell'oscillare possono cambiare posizione, cambiando anche la posizione della vacanza.

Dal punto di vista termodinamico, la presenza di queste imperfezioni, entro certi limiti, contribuisce alla stabilizzazione del solido in quanto si cambia la situazione energetica locale.

Nei solidi ionici la vacanza di uno ione genera una disparità di cariche, che viene bilanciata da uno ione di carica opposta che si ossida o riduce, a seconda delle necessità, **esempio FeO**. La mancanza di uno ione inoltre provoca una contrazione della struttura in quanto aumentano le forze di repulsione fra gli ioni costituenti.

Se la mancanza di un catione viene bilanciata dalla mancanza di un anione si ha una coppia di vacanza, questo difetto prende il nome di **difetto si Schottky**. La coppia di vacanza comunque provoca una distorsione della struttura del solido, che però diminuisce allontanandosi dal difetto. Potrebbe capitare poi che uno ione vada ad occupare una posizione che non gli compete, producendo un difetto auto-interstiziale e quindi una deformazione locale della struttura.

Difetti di natura chimica: partendo dai solidi metallici può esserci un **impurezza interstiziale**, ovvero un atomo di natura chimica diversa che si va a inserire in posizione interstiziale all'interno del reticolo e ciò accade quando l'atomo estraneo è molto più piccolo di quelli del solido metallico. Un altro caso è quello dell'**impurezza sostituzionale**, ovvero un atomo di natura chimica diversa che va a sostituire uno degli atomi del reticolo, in genere si manifesta quando l'atomo di natura chimica differente ha dimensioni prossime a quelle degli atomi del reticolo. Le condizioni per averla sono:

- Raggi atomici prossimi;
- Stessa struttura cristallina;
- Stessa valenza.

Nel caso dei **solidi ionici** queste impurezze possono manifestarsi ed esse producono distorsioni nelle posizioni limitrofe.

Difetti di linea: tipici dei metalli e sono:

- **Dislocazioni a spigolo**, si presentano quando si applica una forza tangenziale e derivano da errori in fase di solidificazione o da deformazioni meccaniche;
- **Dislocazione a vite**, è il risultato dell'applicazione di uno sforzo di taglio in direzione tangenziale ad un piano del solido, la deformazione indotta in questo caso ha la forma di una rampa elicoidale;
- **Dislocazione miste**, nel caso in cui siano presenti entrambe le precedenti.

Le dislocazioni portano alla rottura di un certo numero di legami forti e questo facilita la successiva deformazione del materiale.

Difetti di superficie: questi difetti sono dovuti al fatto che a un certo punto si interrompe la regolarità della struttura e ciò può avvenire sia sulla superficie esterna del solido sia ai bordi di un cristallo di un solido policristallino. I cristalli in un solido policristallino hanno un'orientazione diversa e gli atomi presenti sulla superficie esterna di essi si trovano in condizioni diverse da quelli all'interno dei cristalli. Questi, infatti, sono caratterizzati da un numero di coordinazione diverso (più basso) e da un'energia più elevata, rendendo così la superficie esterna dei cristalli più vulnerabile a tutte le interazioni con l'ambiente.

Durante il processo di solidificazione è altamente improbabile che i vari cristalli si vadano ad organizzare in modo perfettamente ordinato, per questo si vanno a creare delle zone ad impacchettamento atomico imperfetto che rappresentano, inoltre, il blocco di propagazione delle dislocazioni. Queste zone, essendo a maggior contenuto energetico, sono anche il luogo dove avranno inizio le trasformazioni che il solido subisce.

Difetti di volume: questi si ottengono dall'errato impacchettamento degli strati atomici, nei solidi metallici costituisce uno dei comuni difetti. Questo difetto porta a una variazione della coordinazione e di conseguenza della compattezza del solido.