La struttura del Ferro

Il ferro è un metallo bianco splendente, duttile e malleabile, è ferromagnetico a bassa temperatura e tipicamente polimorfo: esistono cioè delle forme allotropiche, stabili entro determinati intervalli di temperatura, denominate "alpha", ("beta"), "gamma" e "delta". La rappresentazione grafica del "diagramma di stato" del solo ferro in funzione della temperatura è data da un segmento separato dai punti critici di transizione:

```
-------------------770°C  -----------------912°C-----------------------1394°C  ----------------1538°---------
 Fe (α)                      Fe(β)                   Fe (γ)                        Fe(δ)                  Fe
--------------------CCC ---------------------- | ---------- CFC ------------ | ------------CCC --------| ----liq----
```

Il Fe cristallizza nel sistema "cubico" ma varia il modo con cui gli atomi sono distribuiti nella cella elementare:

Fe (α) Cubico a Corpo Centrato (CCC), con 2 atomi per cella unitaria
lato della cella = 2,86 A° (Angstrom = 10^{-10} m) = 0,286 nm (nanometri =10^{-9}m)
raggio atomico = 1,250 A°

Fe (γ) Cubico a Facce Centrate (CFC), con 4 atomi per cella unitaria
lato della cella = 3,63 A° =0,363 nm
raggio atomico = 1,260 A°

Fe (δ) Cubico a Corpo Centrato (CCC), con 2 atomi per cella unitaria come il Fe (α)
lato della cella = 2,93 Å

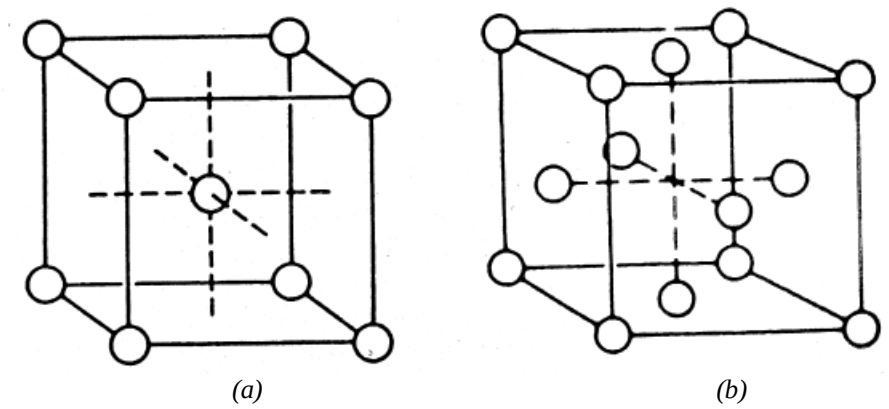


Fig. 1 Cella elementare: (a) del Fe (α) e del Fe(δ), (b) del Fe (γ).

Le strutture del Fe (α) e del Fe (δ) differiscono solo per il valore della costante reticolare (lato della cella elementare). L'aumento di tale dimensione è dovuto ad un effetto di dilatazione termica. Si

può pertanto ritenere che si tratti di un'unica fase con una lacuna di stabilità compresa tra 912 °C e 1394 °C, intervallo nel quale è viceversa stabile il Fe (γ). Si osservi a questo proposito la figura 2.

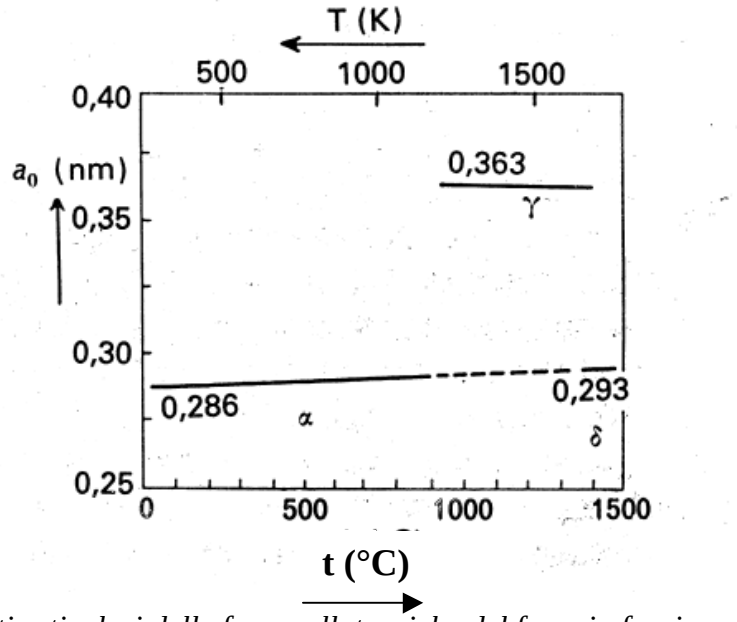


Fig. 2 Costanti reticolari delle forme allotropiche del ferro in funzione della temperatura.

La questione dell'esistenza di un Fe (β) deriva dal fatto che al di sopra del 769-770°C il ferro perde la caratteristica di essere magnetizzabile in modo permanente (ferromagnetismo) per diventare "paramagnetico" senza che vi sia una trasformazione strutturale vera e propria. La variazione di comportamento è causata dall'aumento dell'agitazione termica degli atomi, che non sono più in grado di mantenere l'allineamento dei propri vettori magnetici originati dalla presenza di elettroni "non accoppiati" in alcuni degli orbitali caratteristici (lo spin di ogni elettrone genera un vettore magnetico di Bohr) .
Il Fe possiede 6 elettroni esterni di tipo "d" i quali occupano i 5 orbitali "3d". Ben 4 di questi mantengono i propri vettori di spin tra loro "paralleli". Questi possono essere allineati da un campo esterno e rimanere allineati anche quando il campo viene sottratto. Tuttavia, quando la temperatura supera un certo valore detto "Temperatura di Curie", l'allineamento non è persistente e la magnetizzazione non è permanente.
Dal punto di vista prettamente strutturale e del concetto di "fase", il Fe (α) ed il Fe (β) non sono distinguibili, perciò questa distinzione cessa di avere significato e resta solo come notazione "storica" per distinguere la variante "paramagnetica" da quella "ferromagnetica" del ferro.

IMPACCAMENTO ATOMICO NEI CRISTALLI CUBICI

Caso del <u>cubico "primitivo"</u>, CP

L'unità strutturale è rappresentabile da otto atomi posti ai vertici di un cubo ideale, disposti in modo da essere a contatto come sfere rigide.
Una cella elementare contiene un solo atomo perché ad ognuno degli 8 vertici corrisponde 1/8 di atomo: 8 x 1/8 = 1. Il volume di ogni atomo è quello di una sfera di raggio R ($V = \frac{4}{3}\pi R^3$). La distanza tra due atomi in contatto corriponde a 2R ed è uguale al parametro di cella *a*. Il raggio atomico corrisponde, dunque, alla metà del lato della cella: $R = a/2$.

Il numero di atomi più vicini (in questo caso anche in contatto) ad un atomo centrale è 6 (*numero di coordinazione*).
Il *coefficiente di impaccamento (c.i.),* cioè il rapporto tra il volume pieno (occupato da 1 atomo considerato una sfera rigida di volume $V = \frac{4}{3}\pi R^3$) e il volume totale della cella di lato $a = 2R$ ($V_{cella} = 8R^3$), risulta pari a $\pi/6 = 0{,}524$.

Caso del cubico <u>"corpo centrato",</u> CCC

L'unità strutturale è rappresentabile da otto atomi posti ai vertici di un cubo ideale (come nel cubico primitivo) disposti in modo che possano contenere al centro un altro atomo, ovvero una sfera dello stesso diametro. In questo modo gli atomi ai vertici non sono in contatto tra loro. Viceversa sono in contatto gli atomi sulla diagonale del corpo della cella nella sequenza "vertice-centro-vertice".
Una cella elementare contiene 2 atomi complessivi. Infatti si ha 1/8 di atomo in corrispondenza di ciascuno degli 8 vertici, più un atomo al centro della cella: (8 x 1/8) + 1 = 2.
Il numero di atomi più vicini ad uno centrale (numero di coordinazione) è 8.
In questo modo sono a contatto i 3 atomi (4 raggi) lungo la diagonale del cubo che vale $a\sqrt{3}$. La minima distanza tra due atomi vale $2R = \frac{(a\sqrt{3})}{2} = 0{,}866\, a$ e corrisponde alla distanza di due sfere in contatto lungo la diagonale del cubo.
Il raggio atomico vale $R = \frac{(a\sqrt{3})}{4} = 0{,}433\, a$.
Il coefficiente di impaccamento (c.i.) si calcola dal rapporto tra il volume di 2 atomi ($V = 2\times\frac{4}{3}\pi R^3$) e il volume della cella di lato $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$ ($V_{cella} = \frac{64R^3}{3\sqrt{3}}$):

$$c.i. = \frac{2\times\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{64R^3}{3\sqrt{3}}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}680$$

Caso del cubico "<u>a facce centrate</u>" CFC

L'unità strutturale è rappresentabile da otto atomi posti ai vertici di un cubo ideale, 6 atomi posti al centro della facce, nessun atomo al centro.
Una cella elementare contiene complessivamente 4 atomi. Infatti si ha 1/8 di atomo in corrispondenza di ciscuno degli 8 vertici e 1/2 di atomo in corrispondenza di ciascuna delle 6 facce: (8 x 1/8) + (6 x 1/2) = 4.
Il numero di coordinazione è 12.
In questa cella sono in contatto gli atomi lungo la diagonale della faccia del cubo (lunga $a\sqrt{2}$), nella sequenza "vertice-centro faccia-vertice". La minima distanza tra due atomi vicini è $2R = \frac{(a\sqrt{2})}{2} = 0{,}707\, a$ e corrisponde alla distanza di due atomi posti in contatto lungo la diagonale di una faccia.
Il raggio atomico vale $R = \frac{(a\sqrt{2})}{4} = 0{,}354\, a$.
Il coefficiente di impaccamento (c.i.) si calcola dal rapporto tra il volume di 4 atomi ($V = 4\times\frac{4}{3}\pi R^3$) e il volume della cella di lato $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$ ($V_{cella} = \frac{32R^3}{\sqrt{2}}$):

$$c.i. = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{32 R^3 / \sqrt{2}} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0{,}740$$

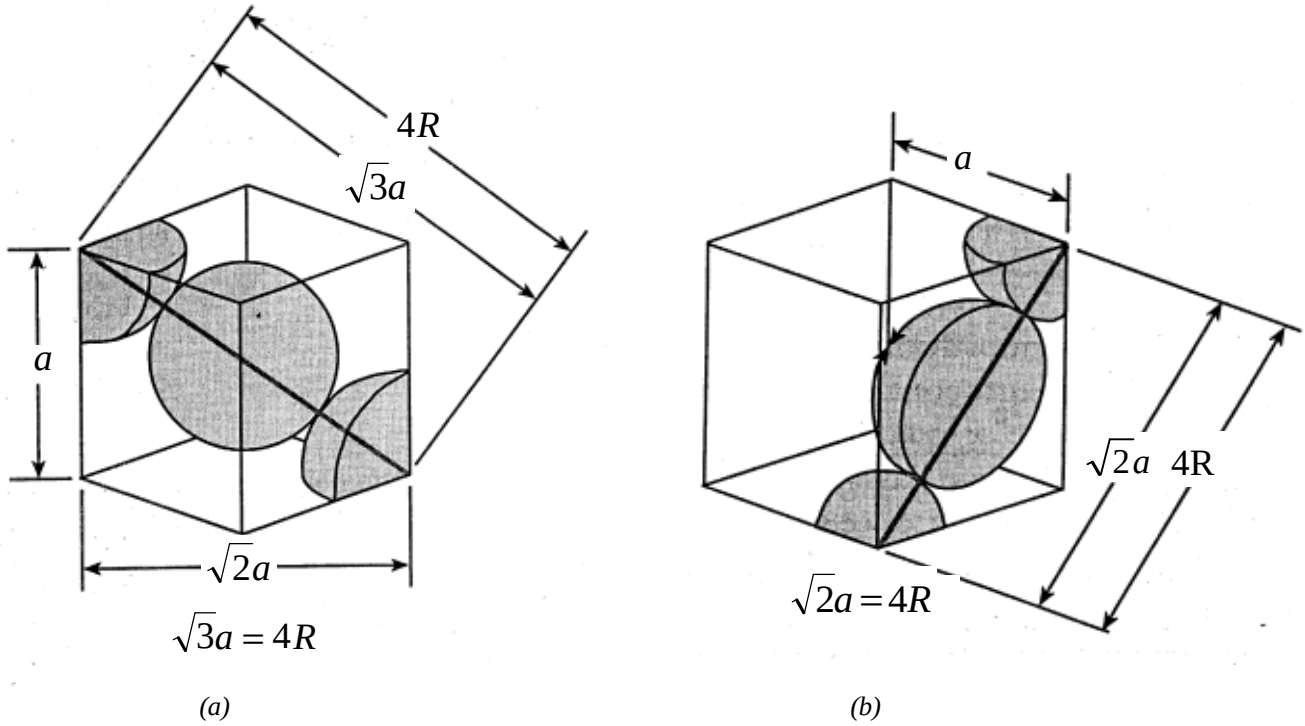


Fig.3 Celle elmentari (a) CCC e (b) CFC che mostrano le relazioni che intercorrono tra la costante reticolare a e il raggio atomico R.

Nel caso dei cristalli cubici CCC la distanza dell'atomo posto al centro del corpo in posizione (x,y,z) = (1/2, 1/2, 1/2) dall'origine del cristallo, cioè da un vertice con coordinate spaziali (0,0,0), si può calcolare con la formula di Pitagora:

$$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 2R$$

Questa distanza corrisponde a 2 raggi R, per cui il raggio atomico vale:

$$R = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Nel caso dei cristalli cubici CFC la distanza dall'origine del cristallo dell'atomo posto al centro della faccia in posizione (1/2, 1/2, 0), in base alla formula di Pitagora, sarà pari a:

$$\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + 0} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

Questa distanza corrisponde a 2 raggi R, per cui il raggio atomico vale:

$$R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

La Tabella I riassume questi parametri.

PROPRIETÀ STRUTTURALI DEI RETICOLI CUBICI

Tipo di cella cubica	**CP**	**CCC**	**CFC**
Atomi per cella	1	2	4
Numero di coordinazione	6	8	12
Distanza tra gli atomi più vicini	a	$a\sqrt{3}/2 = 0{,}866a$	$a\sqrt{2}/2 = 0{,}707a$
Raggio atomico	$a/2$	$a\sqrt{3}/4 = 0{,}433a$	$a\sqrt{2}/4 = 0{,}354a$
Coefficiente di impaccamento	$\pi/6 = 0{,}524$	$\pi\sqrt{3}/8 = 0{,}680$	$\pi\sqrt{2}/6 = 0{,}740$

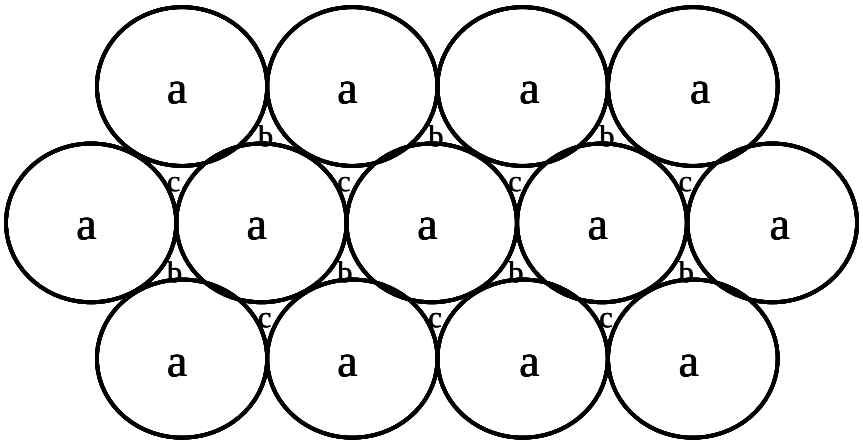
Tabella I

Massimo impaccamento con sfere rigide di uguale diametro

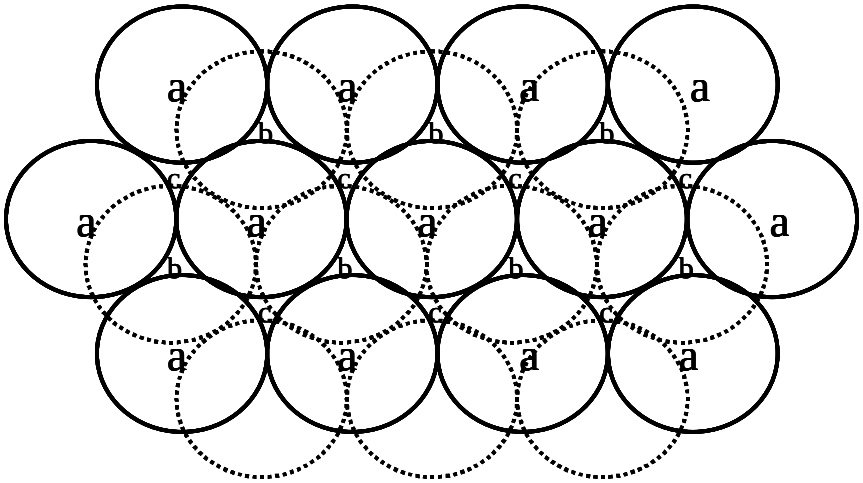
E' interessante porsi questa domanda: qual è l'impaccamento cristallino più compatto che possa essere ottenuto usando atomi sferici ed indeformabili? Si può osservare che costruendo un piano con atomi impaccati in modo che ciascuno sia contornato da altro sei, questo è il più efficace modo di riempire lo spazio piano. La posizione di ogni sfera può essere indicata con "a" ed è circondata da 6 vuoti trigonali che possiamo chiamare in modo alternato "b" e "c".

Un secondo strato può essere costruito e sovrapposto al precedente in modo che ogni sfera si sistemi nella concavità trigonale "b" (oppure "c") dello strato precedente. In questo modo ciascuna sfera è in contatto con altre tre dello strato sottostante; di conseguenza 4 sono le sfere in contatto reciproco. Congiungendo i loro 4 centri è evidente che esse formano un tetraedro. Non c'è differenza se la collocazione delle sfere del nuovo piano avviene in corrispondenza dei vuoti "c" anziché "b".

Il terzo strato può essere sistemato nelle due posizioni distinte "a" e "c", ma equivalenti in termini di compattezza. Se il terzo strato viene posto in corrispondenza delle posizioni "a" del primo strato, occupate da sfere, abbiamo una sequenza "a-b-a" che può essere replicata dando una struttura "a-b-a-b-a-b" che corrisponde alla sequenza del sistema cubico a facce centrate (CFC) visto nella direzione del piano diagonale del cubo. Sostanzialmente si tratta della stessa sistemazione vista secondo due direzioni diverse: per veder il cubo bisogna guardare lungo le direzioni x,y,z del sistema cartesiano di riferimento; per vedere il sistema esagonale bisogna guardare lungo la direzione della diagonale del cubo, nella direzione (111) secondo la notazione degli indici di Miller. Se, invece, il terzo strato viene posto nel vuoto trigonale "c" si genera la sequenza "a-b-c" che può essere replicata dando una struttura "a-b-c-a-b-c" che corrisponde alla sistemazione "esagonale compatta". Anche in questo caso il coefficiente di impaccamento raggiunge il valore di 0,740 che è il massimo ottenibile con sfere rigide delle stesse dimensioni.



(a)



(b)

Fig. 4 Impaccamento compatto di sfere.
(a) Primo strato di atomi sferici con il centro posto nei siti di tipo "a". (b) Primo e secondo strato di atomi sferici. Gli atomi del secondo strato hanno il centro posto nei siti di tipo "b".

I VUOTI INTERSTIZIALI

Cella cubica primitiva (CP) e cella cubica a corpo centrato (CCC)

Consideriamo una cella cubica primitiva (CP). Anche se questo tipo di cella non si trova in natura, possiamo utilizzarla per introdurre il ragionamento usato nel calcolo delle dimensioni dei vuoti interstiziali.
La cella CP è costituita da 8 atomi sistemati ai vertici di un cubo in modo che il lato del cubo abbia lunghezza pari a due raggi delle sfere atomiche.
Osservando la figura 5, possiamo individuare il triangolo formato da un lato della cella cubica, dalla diagonale della cella e dalla diagonale di una faccia. La figura 5 illustra questa scelta e permette di ricavare che:

$$R:(R+r)=S:S\sqrt{3} \qquad \text{(similitudine tra i triangoli ABC e DBE)}$$

$$R\sqrt{3}=R+r \longrightarrow r=(\sqrt{3}-1)R=0{,}732R$$

Dove *r* è il raggio della sfera che può stare all'interno dello spazio ottaedrico presente nel cubo primitivo senza determinare l'allontanamento reciproco delle sfere poste sui lati del cubo stesso.

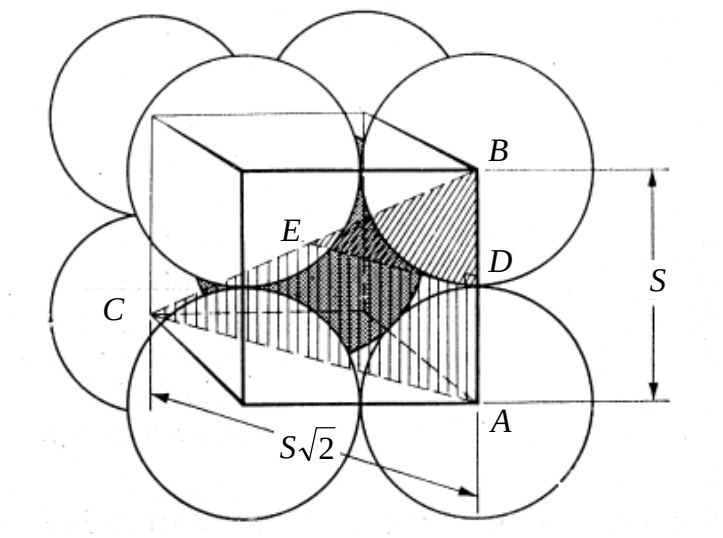


Fig. 5 Arrangiamento ottaedrico di otto sfere bianche (costituenti una cella CP) attorno ad una scura centrale (in parte nascosta). Sono mostrati i triangoli ABC e DBE usati nella determinazione del raggio r della sfera centrale.

Sostituendo alla sfera di raggio *r* una sfera di dimensioni uguali a quelle delle 8 sfere poste nei vertici, possiamo ricavare la cella cubica a corpo centrato CCC. Il raggio della sfera centrale di questa nuova cella è uguale a R ed è dunque aumentato di

$$(1{,}000-0{,}732)R=0{,}268R$$

rispetto al valore di *r* sopra calcolato.
Le facce della cella CCC sono costituite da sfere che non sono in contatto diretto, ma sono distanti di una quantità pari alla differenza tra il lato *(a = 2R)* della cella CP e il lato ($a' = 4R/\sqrt{3}$) della cella CCC*:*

$$\Delta a = a' - a = 0{,}309R$$

In questo modo il sito ottaedrico della cella CP viene occupato ma si forma un altro sito, di tipo ottaedrico, centrato sulla faccia della cella CCC.
La cella CCC presenta solo questo tipo (ottaedrico) di sito interstiziale collocato al centro di ciascuna della 6 facce. Complessivamente, poiché ogni faccia contiene metà di un sito ottaedrico, ad una cella corrispondono 3 siti ottaedrici completi. La dimensione dell'atomo interstiziale che potrebbe inserirsi nel vuoto ottaedrico che si è formato in corrispondenza di ogni faccia può essere calcolato osservando la figura 6.

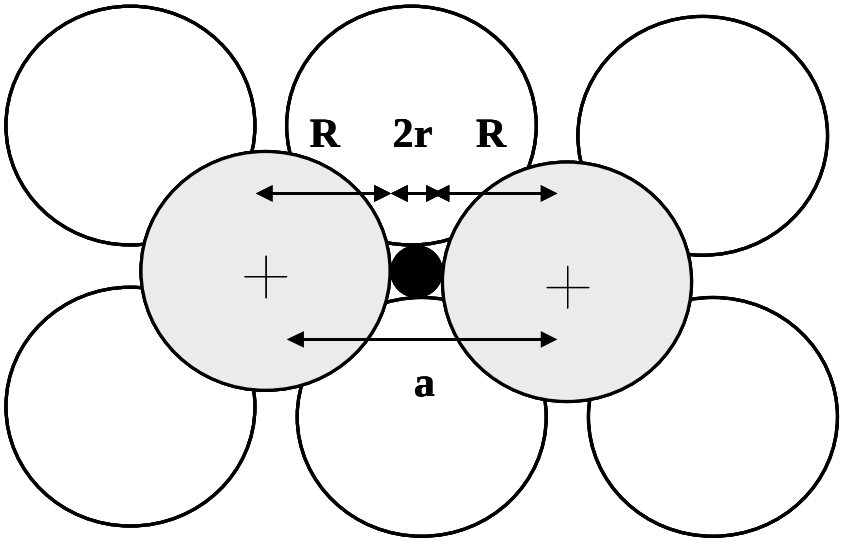


Fig. 6 Due celle CCC viste dall'alto. E' mostrata la procedura geometrica per ricavare il raggio r della sfera (di colore scuro) che può collocarsi nel vuoto ottaedrico presente in corrispondenza della faccia comune alle due celle.

Sostanzialmente si osserva che al massimo, nel vuoto ottaedrico, può stare una sfera di raggio tale da essere tangente alla due sfere centrali delle due celle CCC contigue.
Il diametro dell'atomo interstiziale potrà, dunque, essere al massimo uguale alla distanza (Δd) tra tra questi due atomi centrali. Tale distanza è pari alla differenza tra il lato della cella ($a = 4R/\sqrt{3}$) e la somma dei raggi *(2R)* dei due atomi centrali.

$$\Delta d = \left(4R/\sqrt{3} \right) - (2R) = 0{,}309R$$

Nel vuoto ottaedrico potrà allora essere inserito un atomo di raggio *r = 0,155 R*.

Cella cubica a facce centrate (CFC)

E' interessante e importante verificare il modo in cui gli spazi vuoti (o cavità) sono disposti nel cristallo che abbia una struttura compatta CFC. In questa struttura sono possibili due tipi di "cavità" cioè di "siti interstiziali": ottaedrici e tetraedrici.

Il centro di un "sito ottaedrico", com'è mostrato in figura 7, giace a metà di ciascuno spigolo della cella ed è circondato da 6 atomi vicini posti ai vertici di un ottaedro. Una cella cubica ha dodici spigoli (lati del cubo) ognuno dei quali è comune a 4 celle, in modo tale che il numero dei siti ottaedrici è 12:4 = 3. A questi 3 siti è necessario aggiungere quello completamente inserito al centro della cella, per un totale di 4 siti ottaedrici, come pure 4 sono gli atomi contenuti nella cella CFC.

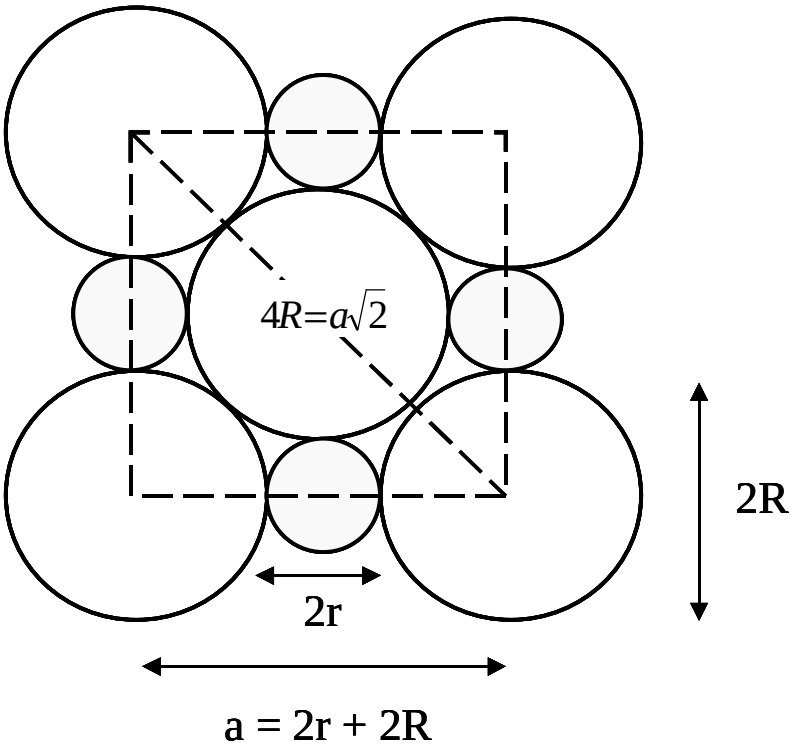


Fig. 7 Collocazione di siti ottaedrici (occupati da sferette di raggio r) in un reticolo CFC. E' mostrata la procedura gometrica per ricavare la relazione tra il raggio r del sito ottaedrico e il raggio R degli atomi usati per costruire il reticolo.

Usando la geometria elementare, possiamo calcolare la grandezza di un sito ottaedrico in una struttura CFC o, più precisamente, il raggio massimo *r* permesso ad un atomo interstiziale affinché possa occupare tale spazio, essendo tangente ai primi vicini.

Osservando la figura 7 possiamo verificare che la diagonale di una faccia (lunga $a\sqrt{2}$) vale *4R*, da cui $R = a\sqrt{2}/4$.

Da questa relazione possiamo ricavare che:

$$a = 2R + 2r = 4R/\sqrt{2}$$

$$R + r = 2R/\sqrt{2} \longrightarrow r = 0.4142\ R$$

Se invece vogliamo esprimere il raggio massimo *r* in funzione del lato della cella, si otiene:

$$r = \frac{a}{2} - R = \frac{a}{2} - \frac{a\sqrt{2}}{4} = 0{,}146a$$

Un atomo interstiziale che abbia un raggio inferiore o uguale a *0,4142 R* può entrare nel sito ottaedrico in modo stabile. Se invece il raggio è superiore a tale valore limite di una certa misura, allora l'inserimento non è possibile oppure non è stabile. L'eccesso sostenibile rispetto a questo rapporto è del 10-15%.

Queste osservazioni molto elementari sono la premessa per alcune teorie sulla stabilità delle soluzioni interstiziali e sostituzionali dovute a Zahariansen e a Hume-Rothery.

Il secondo tipo di sito interstiziale presente nella cella cubica CFC è quello "tetraedrico" che si ricava dal contatto di 4 sfere e che possiamo intravedere dalla sovrapposizione dei piani paralleli al piano diagonale del cubo (indici di Miller (111)). Questo tipo di sito tetraedrico è visibile nella sistemazione "a-b" in figura 4.
Anche nella struttura esagonale compatta (sistemazione"a-b-c") sono visibili entrambi i tipi di sito (ottaedrico e tetraedrico).

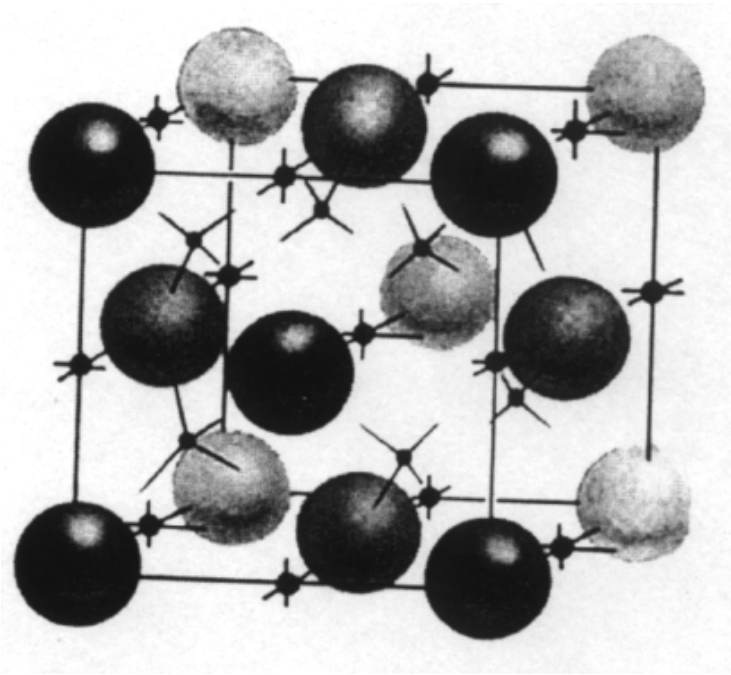


Fig. 8 Localizzazione delle posizioni interstiziali ottaedriche e tetraedriche nella cella elementare CFC. Le posizioni ottaedriche sono al centro della cella e nei punti medi degli spigoli del cubo. I vuoti tetraedrici sono localizzati nelle posizioni di tipo (1/4,1/4,1/4) che sono indicate in figura dai punti con i raggi nelle direzioni tetraedriche.

Gli spazi tetraedrici nella cella CFC si trovano nelle posizioni determinate da quattro sfere tangenti poste nelle posizioni (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) e (1/2,1/2,0), cioè oltre che nell'origine anche al centro delle 3 facce del cubo passanti per l'origine. Poiché i vertici che possono fungere da origine sono 8, si possono individuare 8 posizioni per i siti tetraedrici. Possiamo allora dire che i siti tetraedrici sono in numero doppio rispetto agli atomi (4) e rispetto ai siti ottaedrici (4).
Si vuole ora determinare il raggio massimo di una sfera che può esere collocata in un vuoto interstiziale tetraedrico di una cella CFC.

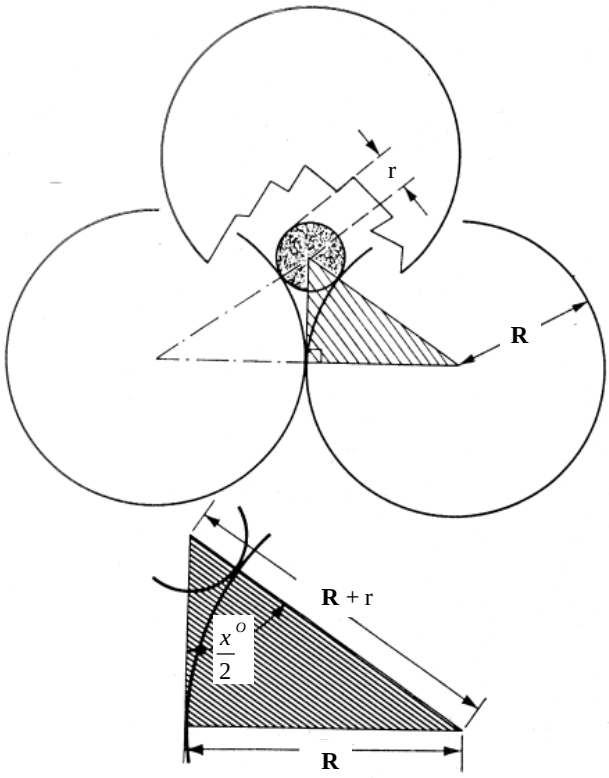


Fig. 9 Approccio seguito nella determinazione delle dimensioni del raggio massimo di una sfera che può essere collocata in un vuoto interstiziale tetraedrico di una cella CFC.

Il triangolo tratteggiato in figura 9 ha l'angolo superiore che è la metà dell'angolo al centro del tetraedro (109,5°), ovvero corrisponde a 54,75° (54°45"). Usando le relazioni trigonometriche possiamo osservare che:

$$(R + r)\ sen\ 54{,}75° = R$$

da cui possiamo ricavare subito che $r = 0{,}225\ R$.

Dalle osservazioni precedenti possiamo concludere che il volume disponibile in un sito interstiziale decresce nel seguente ordine, indicato dal raggio massimo inseribile *r*:

<u>Cella CP</u>
Sito interno all'esaedro $r = 0{,}732\ R$

<u>Cella CFC</u>
Sito di tipo ottaedrico $r = 0{,}4142\ R$ *Caso del Fe(γ): R = 1,260 A°, r = 0,522 A°*
Sito di tipo tetraedrico $r = 0{,}225\ R$ " " " *r = 0,284 A°*

<u>Cella CCC</u>
Sito di tipo ottaedrico $r = 0{,}155\ R$ *Caso del Fe(α): R= 1,250 A°, r =0,194 A°*

Queste osservazioni elementari permettono di giustificare alcuni dei fondamentali comportamenti delle leghe ferro-carbonio. Infatti prendendo per R il raggio atomico del ferro (*Fe(α): 1,250 A°, Fe(γ): 1,260 A°)* possiamo identificare gli spazi disponibili nelle varie strutture.