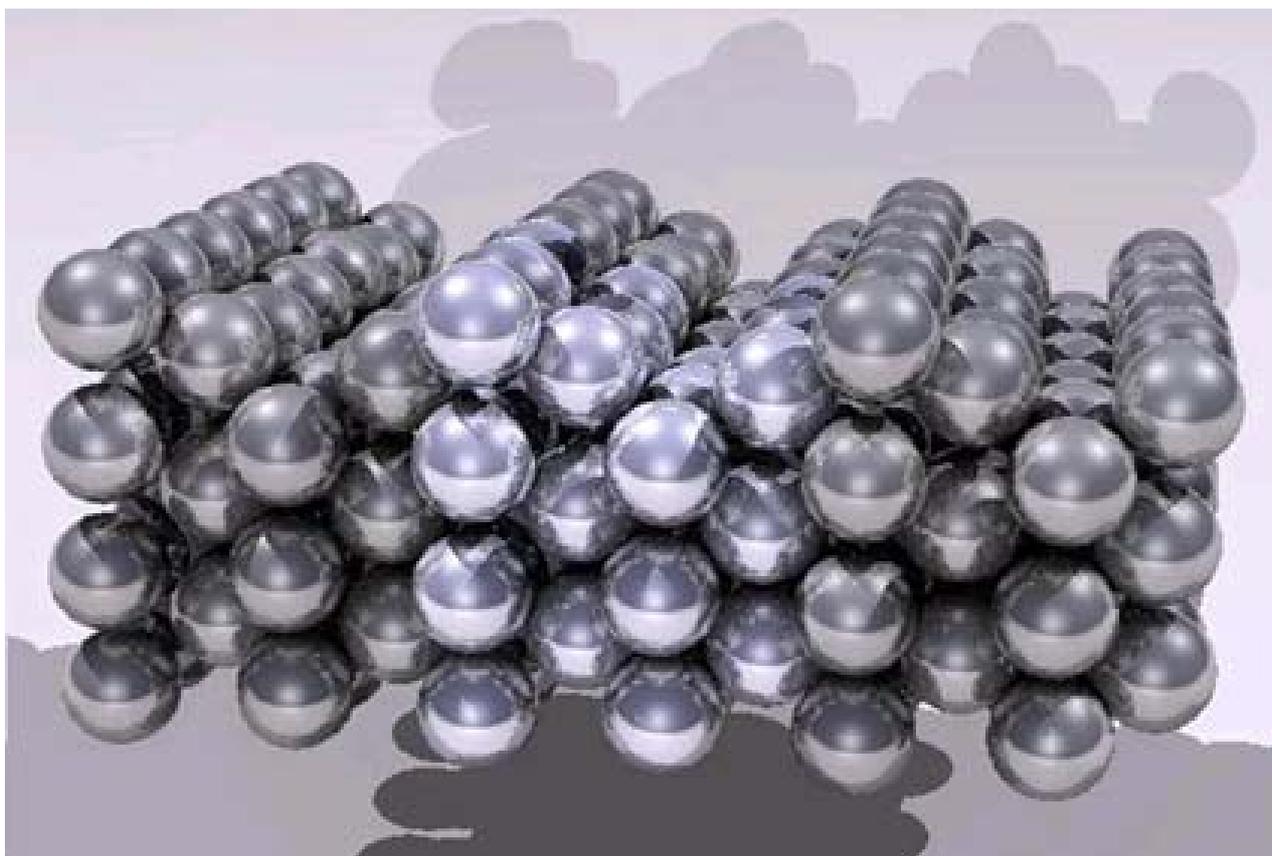


MATERIALI PER L'ELETTROTECNICA



Daniele Mazza

Daniele Mazza
Dipartimento di Scienze Applicate
Politecnico di Torino
daniele.mazza@polito.it

Indice

Introduzione allo Stato Solido

Cap.1 La costituzione dell'atomo	5
Cap.2 I solidi cristallini e vetrosi	19
Cap.3 I diagrammi di stato	47

I materiali conduttori

Cap.4 La tecnologia dei metalli	59
Cap.5 I conduttori metallici	67
Cap.6 Materiali per resistori	83
Cap.7 Materiali superconduttori	91

I semiconduttori

Cap.8 Tecnologia e materiali semiconduttori	101
---	-----

I materiali magnetici

Cap.9 Magnetismo e fenomeni magnetici	123
Cap.10 Materiali magnetici-1	145
Cap.11 Materiali magnetici-2	167
Cap.12 Materiali magnetici-3	173

I materiali dielettrici

Cap.13 La polarizzazione dielettrica	179
Cap.14 I condensatori elettrolitici e l'alluminio	191
Cap.15 La scarica elettrica	197
Cap.16 Materiali ferroelettrici	207

I materiali isolanti e funzionali

Cap.17 Materiali ceramici	215
Cap.18 Materiali polimerici	219
Cap.19 Olii isolanti	241
Cap.20 Materiali ausiliari : La mica, il vetro e la carta	245
Cap.21 Le vernici per l'elettrotecnica	259

Capitolo 1 : La costituzione dell'atomo

Introduzione

La materia è costituita da atomi, eguali o diversi, uniti tra loro da forze di legame strettamente correlate alla struttura elettronica degli atomi. Le proprietà della materia sono condizionate non soltanto dalla natura degli atomi che la costituiscono, ma anche dalla natura dei legami che tengono uniti tali atomi. Sono ancora i legami tra atomi e /o molecole che, spezzandosi e formandosi, giocano un ruolo da protagonisti nelle trasformazioni e reazioni chimiche della materia.

Costituzione dell'atomo

Prima di affrontare lo studio dei legami chimici, della loro energia, struttura e caratteristiche occorre riassumere le conoscenze sulla costituzione degli atomi stessi.

L'introduzione concettuale del termine atomo (dal greco indivisibile) indicante il mattone costitutivo della materia risale al filosofo greco Democrito (460-370 a.C.). In epoca moderna si è dimostrato che gli atomi non sono particelle indivisibili ma sono dotati di una precisa struttura interna e sono tutti costituiti dall'aggregazione di tre particelle elementari. Il numero delle particelle elementari conosciute cresce continuamente, quelle coinvolte nella costituzione degli atomi sono il protone, il neutrone e l'elettrone. Il primo ed il terzo sono dotati di carica elettrica (eguale in valore assoluto ma di segno opposto) ed hanno una vita media infinita anche come particelle indipendenti. Il neutrone non possiede carica elettrica ed ha una vita media di 904 secondi se non legato ad uno o più protoni, in questo caso essendo stabile per tempi indefiniti.

<i>Particella</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Carica elettrica (C)</i>
protone	p	$1,672 \cdot 10^{-27}$	$+ 1,60 \cdot 10^{-19}$
neutrone	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0
elettrone	e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$- 1,60 \cdot 10^{-19}$

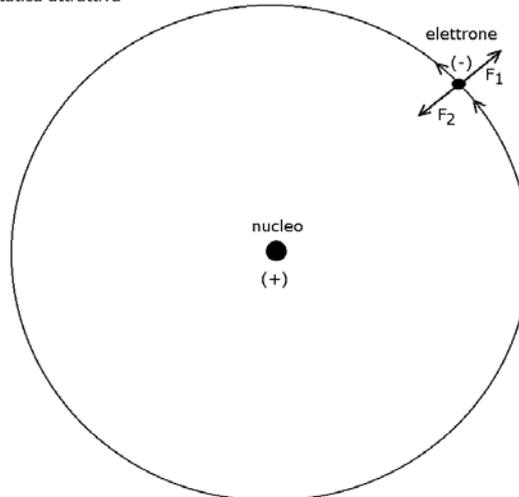
Le particelle più pesanti (protone e neutrone), dette nucleoni, costituiscono la quasi totalità della massa dell'atomo (circa 99,9 %) e sono confinate in un aggregato di piccolissime dimensioni (**0,1 pm**), detto nucleo. I nucleoni sono legati da interazioni di tipo nucleare forte, forze radicalmente diverse dalle interazioni elettrostatiche, estremamente intense ma con raggio di azione dell'ordine del diametro nucleare. Il diametro atomico ha un ordine di grandezza di **0,1 nm**, mille volte maggiore di quello nucleare. Gli elettroni sono attratti dalla carica positiva del nucleo mediante interazioni elettriche, molto più deboli delle interazioni all'interno del nucleo, ma con un raggio d'azione molto più ampio, che si estende ben oltre i confini dell'atomo.

Il modello atomico di Bohr

Una volta appurata la costituzione particellare dell'atomo, si tentò agli inizi del secolo scorso di descriverne un modello dinamico, in quanto era evidente fin da allora che un modello statico di cariche elettriche non poteva essere in equilibrio. Inizialmente Rutherford considerò gli elettroni come cariche elettriche puntiformi ruotanti attorno al nucleo e successivamente (1913) N. Bohr fornì a questo modello atomico le prime basi teoriche. Bohr ipotizzò un modello planetario dell'atomo, in cui le forze elettriche attrattive vengono compensate dalla forza centrifuga degli elettroni stessi nella loro rotazione

Modello planetario dell'atomo

F1 = forza centrifuga
F2 = forza elettrostatica attrattiva



Il movimento degli elettroni attorno al nucleo, anche nel caso più semplice dell'atomo di idrogeno (costituito da un protone e da un solo elettrone) non può venire descritto sulle basi della fisica classica.

Una trattazione semplificata può partire dalla equazione di Einstein relativa alla equivalenza tra massa ed energia:

$$E = mc^2$$

quindi dalla relazione di Planck tra frequenza della radiazione elettromagnetica ed energia del quanto di radiazione (fotone):

$$E = hf$$

(h, costante di Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J_s). Ricordando che la frequenza $f = c/\lambda$ (dove c è la velocità di propagazione della luce, 300000 km/s e λ è la lunghezza d'onda) e combinando le prime due equazioni eliminando E si ottiene per il fotone:

$$\lambda = h/mc$$

dove il termine al denominatore rappresenta la quantità di moto del fotone. De Broglie estese l'enunciato di cui sopra ad ogni corpo materiale come :

$$\lambda = h/mv$$

per cui ogni corpo di massa m in movimento risulta possedere un movimento ondulatorio di lunghezza d'onda λ .

L'onda associata ad un elettrone ruotante attorno ad un nucleo atomico deve essere stazionaria, affinché non si creino fenomeni di interferenza; se supponiamo, secondo il modello originario di Bohr, che l'elettrone compia attorno al nucleo delle orbite circolari, la lunghezza d'onda associata al movimento dell'elettrone deve risultare un multiplo intero della circonferenza percorsa dall'elettrone, per cui deve essere:

$$[2] \quad 2\pi r = nh/mv \quad ; \quad mvr = nh / 2\pi$$

dove "n" è un numero intero positivo, detto numero quantico principale.

La penultima relazione esprime la quantizzazione del momento angolare secondo Bohr; se a questa relazione associamo le considerazioni, secondo l'elettrodinamica classica, relative all'energia potenziale dell'elettrone si può

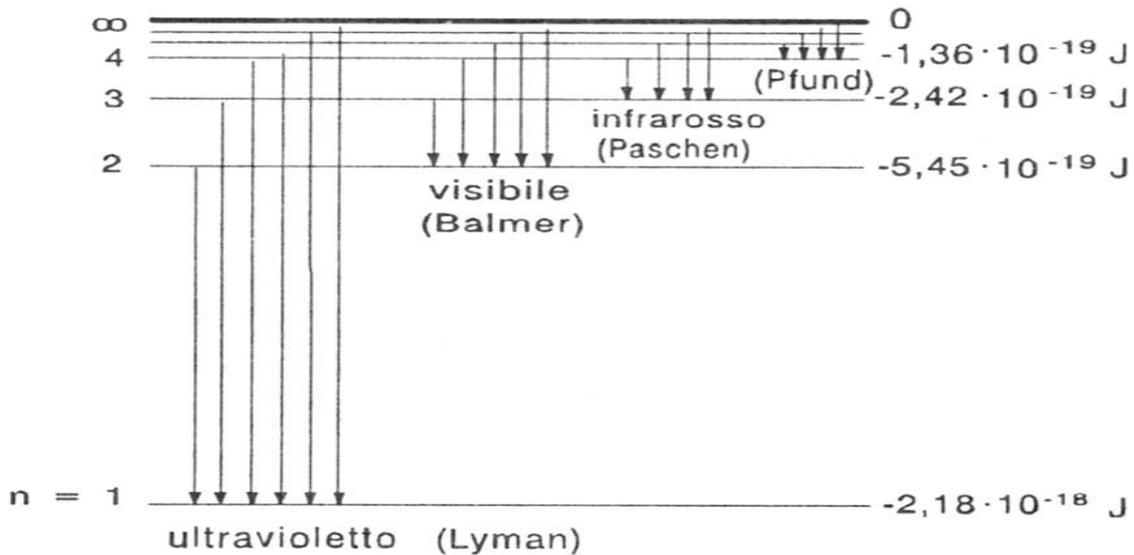


Fig. Livelli energetici e transizioni nell'atomo di idrogeno

ricavare una relazione esplicita tra numero quantico ed energia dell'elettrone. Considerando un atomo di idrogeno (1 e⁻ ed 1 p⁺), l'elettrone sarà attratto da una forza

$$F = q^2 / 4 \pi \epsilon_0 r^2 \quad (\epsilon_0 = \text{costante dielettrica del vuoto})$$

a cui corrisponderà una accelerazione di tipo centripeto pari a v²/r. Per cui applicando l'equazione di Newton F = ma si avrà :

$$[3] \quad q^2 / 4 \pi \epsilon_0 r^2 = m v^2 / r$$

La [3] può essere riscritta come

$$r \cdot (4 \pi \epsilon_0 m v^2 r - q^2) = 0$$

Questa equazione ammette, oltre alla soluzione banale r = 0 , la soluzione

$$r = q^2 / 4 \pi \epsilon_0 m v^2$$

Sostituendo nella (3) il valore di v che deriva dalla (2) si ha:

$$r = \epsilon_0 h^2 / \pi m q^2 \cdot n^2 \quad (n = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

Sostituendo nella (4) i valori numerici per h(Js), m(kg), q(Coulomb) si ottiene:

$$r = 52,9 \cdot n^2 \quad (\text{pm})$$

Da questa relazione risulta che all'elettrone sono permesse solo determinate orbite, che dipendono dal valore del numero quantico principale. In particolare per $n=1$, r assume il valore di 52,9 pm ovvero il raggio di Bohr per l'atomo di idrogeno.

In base a questo dato si può calcolare l'energia dell'elettrone. Essa è la somma dell'energia cinetica ($\frac{1}{2}mv^2$) e potenziale. Quest'ultima necessita di un riferimento per essere definita. Assumendo potenziale di riferimento 0 per l'elettrone a distanza infinita dal nucleo essa vale $-q^2 / 4\pi\epsilon_0 r$ per cui si ha:

$$E(\text{tot}) = \frac{1}{2} mv^2 - q^2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

Ricavando il valore di mv^2 dalla precedente relazione si può scrivere :

$$E(\text{tot}) = \frac{1}{2} \cdot q^2 / 4\pi\epsilon_0 r - q^2 / 4\pi\epsilon_0 r = - q^2 / 8\pi\epsilon_0 r$$

Introducendo il valore di r dato dalla relazione sopra si ottiene :

$$E(\text{tot}) = 2,18 \cdot 10^{-18} \cdot 1/n^2 \text{ joule}$$

Questa espressione dimostra che all'elettrone che ruota intorno ad un nucleo, e quindi all'atomo' sono permessi solo determinati valori dell'energia che dipendono dal valore del numero quantico principale 'n'. Si ha pertanto un primo importante esempio di quantizzazione dell'energia. Lo stato che corrisponde a $n = 1$ (che si ha quando l'elettrone nell'atomo di idrogeno ruota con il raggio minimo di 52,9 pm) ha il valore minimo dell'energia e prende il nome di stato fondamentale.

Nel caso dell'atomo di idrogeno, nel quale l'elettrone si muove nel campo elettrico esercitato dal nucleo senza essere influenzato dal campo di altri elettroni, esiste un ottimo accordo tra il modello di Bohr ed i dati di differenza di energia tra livelli con numero quantico principale n diverso. Questi dati sono in particolar modo ricavati da misure spettroscopiche (assorbimento od emissione di fotoni di ben determinata energia).

Il modello iniziale di Bohr non è in grado di interpretare alcuni sdoppiamenti nelle righe di spettri di emissione di atomi plurielettronici, a iniziare dall'elio; inoltre esso non consente di conoscere la posizione delle zone dove si concentra la densità di carica elettronica, fattore estremamente importante per descrivere la reattività e la formazione di legami interatomici.

Il modello atomico secondo la fisica quantistica

Nonostante i perfezionamenti ad esso apportati il modello atomico di Bohr si è rivelò inadatto a rappresentare tutti i dati sperimentali inerenti al comportamento spettroscopico degli atomi più complessi e a fornire una soddisfacente interpretazione dei legami chimici. Ciò senza contare che esso è in un certo senso viziato alla base da un difetto di origine: quello di prendere le mosse dalle leggi fondamentali della meccanica classica, innestando però su di esse alcune ipotesi quantistiche che a tali leggi sono totalmente estranee e con loro in contrasto.

Un'altra debolezza del modello atomico di Bohr-Sommerfeld consiste nel fatto che esso presuppone che gli elettroni si muovano su orbite determinate e con velocità definite, tali che conoscendo la posizione dell'elettrone in un determinato momento si possa prevedere con esattezza quali saranno le sue posizioni future. Affinché ciò abbia un senso fisico reale occorre che velocità e posizione dell'elettrone siano, almeno in teoria, sperimentalmente osservabili e determinabili con sufficiente precisione.

Ciò però non è possibile, come è stato indicato nel 1925 da W.Heisenberg con il cosiddetto *principio di indeterminazione*. Secondo quello che è l'aspetto più importante di tale principio la precisione con cui possono essere determinate la posizione e la quantità di moto di una particella sono interdipendenti fra loro secondo la relazione

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq h / 4\pi$$

dove ' Δx ' è l'errore nella misura della posizione, $\Delta(mv)$ l'errore nella misura della quantità di moto ed ' h ' la costante di Planck. Il valore di questa costante fisica fondamentale nel sistema S.I. è $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

Il movimento ondulatorio di un corpo non deve però essere inteso come oscillazione attorno ad una traiettoria altrimenti rettilinea, ma bensì come variazione periodica della sua "funzione d'onda": il significato fisico di questa funzione d'onda risulta condensato nel fatto che il quadrato di questa funzione d'onda, ψ^2 , esprime la densità di probabilità del corpo di massa m . In base a questo concetto Erwin Schrödinger propose più tardi di descrivere il moto dell'elettrone in base ad un'equazione derivata da modelli fisici di propagazione di onde in mezzi isotropi (es. onde acustiche nell'aria). La funzione d'onda $\psi(x,y,z)$ relativa al moto dell'elettrone attorno al nucleo deve descrivere uno stato stazionario, e si può ricavare attraverso modelli matematici ed il calcolo differenziale :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - V) \psi = 0$$

dove ' h ' è la costante di Planck, V l'energia potenziale della particella, m la sua massa ed E l'energia totale (cinetica e potenziale) dell'elettrone.

L'unico significato fisico della funzione d'onda ψ è che il suo quadrato in valore assoluto $|\psi|^2$ rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un determinato punto dello spazio di coordinate x,y,z .

Per ottenere una soluzione accettabile dell'equazione d'onda sono necessari procedimenti matematici piuttosto complessi, anche nel caso più semplice di un elettrone che orbita attorno ad un protone (atomo di idrogeno). La complessità dell'equazione diventa tale per atomi o molecole appena più complessi dell'idrogeno che la sua risoluzione esatta non è possibile se non ricorrendo a metodi approssimati. Attualmente queste soluzioni approssimate non rappresentano però una limitazione del metodo in quanto forniscono risultati perfettamente accettabili.

Le soluzioni di questa equazione differenziale prendono il nome di autofunzioni mentre i corrispondenti valori di E_t il nome di autovalori. Nel caso dell'atomo di idrogeno si può dimostrare che ψ è continua, finita e normalizzata soltanto se alcuni valori (n,l,m) assumono valori interi (in unità $h/2\pi$), in particolare se:

n	1,2,3,4,5,6,7...
l	0,1,2,3...(n-1)
m	0,±1,±2,±3,...±l

"n", in analogia al modello di Bohr, prende il nome di numero quantico principale, "l" è il nome di numero quantico angolare o del momento della quantità di moto ed "m" il nome di numero quantico magnetico; esiste inoltre un quarto numero quantico legato al moto di rotazione dell'elettrone intorno a se stesso, m_s , che può assumere soltanto i valori di $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. I valori dei numeri quantici n ed l , principalmente quello di n , determinano, in assenza di campi esterni, le energie degli orbitali, le cui forme sono invece definite principalmente dal valore di l , e le cui orientazioni relative sono dipendenti dal valore di m .

Il numero quantico ' l ' può essere considerato una misura del momento angolare o momento della quantità di moto classica (mvr) dell'elettrone, quantunque questo concetto manchi di una definizione fisica nella meccanica ondulatoria, dato che l'elettrone non viene più considerato come una particella avente velocità e posizione definite. Il valore del momento angolare orbitale risulta essere dato da:

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \cdot h/2\pi = mvr$$

Il numero quantico **m** indica quantisticamente l'orientazione del momento angolare orbitale **L** rispetto ad una direzione fissa di riferimento, per questo motivo esso viene talvolta indicato con m_l . Più precisamente esso indica la componente di **L** lungo questa direzione del tutto arbitraria, che qui indicheremo con "z". Questo numero quantico 'm' può assumere $(2l+1)$ valori, interi o seminteri simmetrici attorno allo zero, quindi questi

valori non possono che essere i numeri interi con lo zero, compresi tra $-l$ e $+l$. In altre parole la proiezione di \mathbf{L} lungo "z" può assumere solo $2l+1$ valori discreti, dati da $L_z = m \cdot (h/2\pi)$. Come conseguenza di ciò \mathbf{L} non potrà mai essere parallelo all'asse z, in quanto $\sqrt{l(l+1)}$ è sempre maggiore di l .

Infine esiste un ultimo numero quantico, da correlare con la rotazione dell'elettrone su sé stesso (= spin), detto numero quantico di spin, che si indica con m_s . Anche questo numero quantico è collegato al momento angolare, ma dell'elettrone su se stesso. Poiché non è stato possibile definire per ora un raggio per la particella elettrone, questo numero quantico non può essere correlato direttamente con quantità 'classiche' come nel caso di l .

Vi è una analogia abbastanza stretta con la quantizzazione del momento angolare orbitalico, in quanto occorre quantizzare sia il momento angolare $|\mathbf{S}|$ che la proiezione di esso lungo una direzione arbitraria di riferimento "z" (che non coincide necessariamente con la precedente) cioè S_z che risulta in analogia a L_z pari a $m_s \cdot h/2\pi$. Iniziamo a discutere di $|\mathbf{S}|$ e del numero quantico che esprime la sua quantizzazione, detto 's'. Non sappiamo quanto può valere s, ma $|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot h/2\pi$, in analogia ad l . Inoltre, sempre in analogia a prima, m_s può assumere $(2s+1)$ valori interi o seminteri simmetrici attorno a 0. Sappiamo dall'evidenza sperimentale che questi valori sono 2, quindi non possono che essere $+1/2$ e $-1/2$ in unità $h/2\pi$. Inoltre poiché $(2s+1)$, numero totale di valori per m_s , vale 2 ne deriva che $s=1/2$!. Essendo 's' un numero quantico che può assumere solo un valore ($1/2$) non viene MAI considerato, ma può esserci utile per valutare \mathbf{S} , momento angolare di spin, che vale, per quanto sopra, $\sqrt{s(s+1)}$ cioè $\sqrt{3/2}$ in unità $h/2\pi$. Come detto appena sopra, la proiezione di \mathbf{S} lungo una direzione arbitraria vale m_s , cioè può valere $+1/2$ oppure $-1/2$. Per quanto concerne la quantizzazione del momento angolare di spin viene quindi sempre usato solo questo numero quantico, m_s , che esprime la quantizzazione della proiezione del momento angolare di spin \mathbf{S} , costante, lungo una direzione arbitraria.

Gli elettroni, come altre particelle a spin frazionario, non possono possedere, in un unico campo di interazione elettrica, i quattro numeri quantici eguali, per conseguenza essi si sistemano in un atomo plurielettronico occupando dapprima gli orbitali a energia minore ("n" minore) situati a distanza minore dal nucleo, e quindi in seguito gli orbitali più esterni. Per convenzione gli orbitali vengono indicati con un numero (da 1 a 7) indicante il valore di "n", seguito da una lettera minuscola che indica il valore di "l" (s per $l=0$, p per $l=1$, d per $l=2$, f per $l=3$) ed eventualmente ancora seguito da una funzione di x,y,z caratterizzata dalla stessa simmetria della funzione d'onda di quell'orbitale. Queste funzioni sono semplicemente "x", "y" e "z" per gli orbitali di tipo p e "xy", "xz", "yz", "z²" e "x²-y²" per gli orbitali di tipo d.

La sequenza energetica degli orbitali negli atomi plurielettronici è determinata anche da fattori di schermatura e dalla forma degli orbitali stessi (ad esempio gli orbitali s sono più penetranti e risentono meno della schermatura degli elettroni sottostanti rispetto ai d, infatti l'orbitale 4s viene riempito prima del 3d ed il 6s prima del 4f). Cionondimeno si può evidenziare uno schema come segue, iniziando dai livelli ad energia potenziale più bassa:

1s	n=1	l=0	m=0	$m_s = \pm 1/2$	2
2s	n=2	l=0	m=0	$m_s = \pm 1/2$	2
2p	n=2	l=1	m=0,1,-1	$m_s = \pm 1/2$	6
3s	n=3	l=0	m=0	$m_s = \pm 1/2$	2
3p	n=3	l=1	m=0,1,-1	$m_s = \pm 1/2$	6
4s	n=4	l=0	m=0	$m_s = \pm 1/2$	2
3d	n=3	l=2	m=0,1,-1,2,-2	$m_s = \pm 1/2$	10
4p	n=4	l=1	m=0,1,-1	$m_s = \pm 1/2$	6
5s	n=5	l=0	m=0	$m_s = \pm 1/2$	2
4d	n=4	l=2	m=0,1,-1,2,-2	$m_s = \pm 1/2$	10
5p	n=5	l=1	m=0,1,-1	$m_s = \pm 1/2$	6
6s	n=6	l=0	m=0,1,-1,2,-2	$m_s = \pm 1/2$	2
4f	n=4	l=3	m=0,1,-1,2,-2,3,-3	$m_s = \pm 1/2$	14

E' possibile costruire idealmente un atomo, immaginando di partire da un nucleo di carica positiva unitaria e di porre nel campo di questo un elettrone, poi di aggiungere alternativamente una carica positiva al nucleo ed un elettrone nel campo elettrico di questo fino a raggiungere il numero atomico dell'atomo che si vuol costruire (Aufbau). Se, una volta effettuata questa costruzione, si ordinano gli atomi secondo valori crescenti del numero atomico, andando a capo ogniqualvolta il numero quantico principale n aumenta di una unità, si constata una ripetizione periodica delle strutture elettroniche esterne (Tavola Periodica).

Poichè è la struttura elettronica esterna di un atomo a determinare le sue proprietà chimiche, queste proprietà risultano strettamente condizionate dal numero, dalle forme e dalle energie degli orbitali esterni. Il riempimento dei livelli elettronici degli elementi può essere riassunto dalla seguente tabella.

NUMERI QUANTICI - RIASSUNTO

"n" $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ Determina l'energia totale associata all'orbitale

Numero quantico principale

"l" $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$ Determina la forma dell'orbitale
Numero quantico angolare (o del momento delle quantità di moto)

Il momento angolare dell'orbita è quantizzato e può assumere solo i seguenti valori

$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

(In contraddizione al modello di Bohr, in cui $L = n \hbar = n h / 2\pi$)

"m" ("m_l") $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$

Determina l'orientamento dell'orbitale e per $l > 1$ anche la forma. Numero quantico magnetico

La componente di L (momento angolare dell'orbita) lungo una direzione arbitraria = "z" può assumere solo $2l+1$ valori discreti

$$L_z = m \cdot \frac{h}{2\pi}$$

"m_s" $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ("s")
 $m_s = \pm s$

Dovuto al momento angolare intrinseco dell'elettrone (rotazione su se stesso = spin). Numero quantico di spin

Anche qui la componente di L_s (momento angolare di spin) lungo una direzione arbitraria può assumere $2s+1$ valori ma questi valori sono 2, quindi
 $2s+1=2$; $s = \frac{1}{2}$

La componente del momento angolare di spin totale, che vale

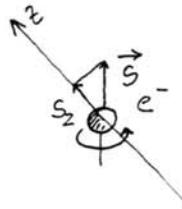
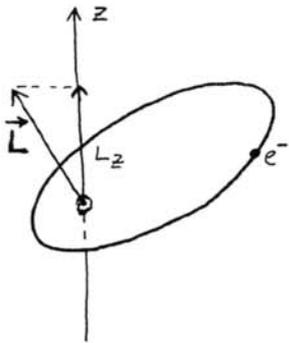
$$S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \text{ lungo una direzione arbitraria } z \text{ è quantizzata e vale}$$

$$\left(S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \right) \quad S_z = m_s \cdot \frac{h}{2\pi} \text{ dove } m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Quantizzazione del MOMENTO ANGOLARE dell'elettrone

ORBITALICO (\vec{L})

DI SPIN (\vec{S})



$$|L| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

$$l=0 \quad |L| = 0$$

$$l=1 \quad |L| = \sqrt{2} \hbar$$

$$l=2 \quad |L| = \sqrt{6} \hbar$$

⋮

①

quantizzazione di \vec{L}

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

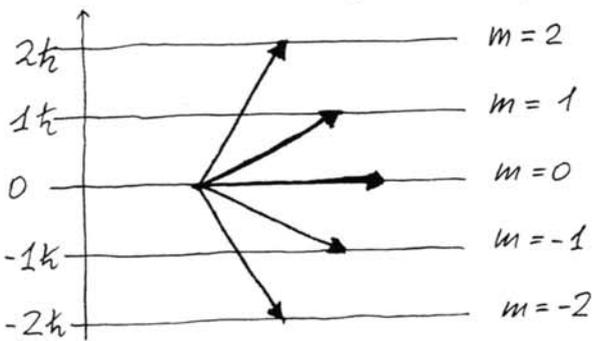
$$s = 1/2 \quad |S| = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866 \hbar$$

①

↑ S
quantizzazione di S

$$L_z = m \cdot \hbar \quad (m = -l, \dots, +l)$$

$$\text{Esempio } l=2 \quad (|L| = \sqrt{6} \hbar)$$

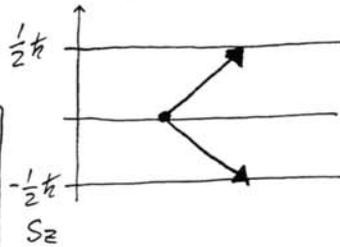


L_z

②

quantizzazione di L_z

$$S_z = m_s \cdot \hbar$$



$$m_s = +1/2$$

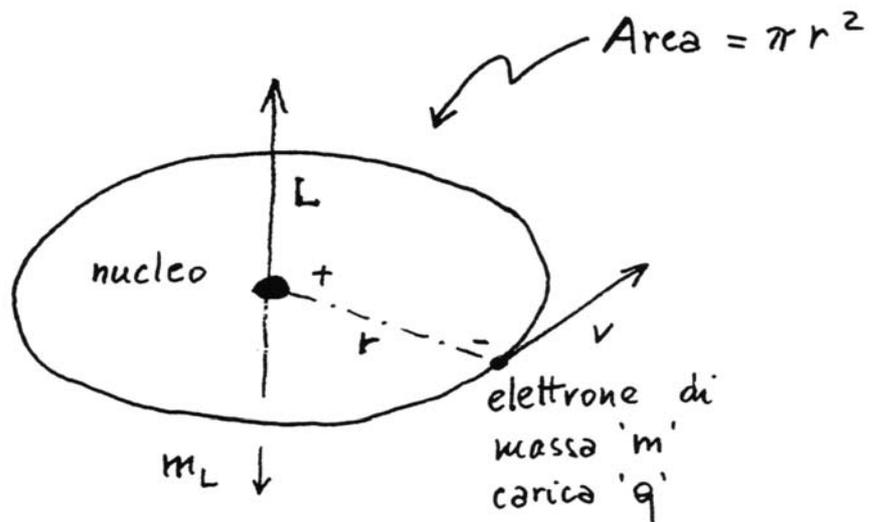
$$m_s = -1/2$$

②

quantizzazione di S_z

intensità della corrente di 1 elettrone

$$I = q \cdot v / 2\pi r$$



$$\vec{m}_L = \text{momento magnetico } e^-$$

$$\vec{L} = \text{momento angolare } e^-$$

Correlazione tra Momento magnetico e Momento angolare

Pur essendo una particella quantistica, l'elettrone durante il suo movimento di rotazione attorno ad un nucleo possiede pur sempre un momento angolare, in quanto la sua massa non è nulla, ed un momento magnetico, come ogni carica elettrica in movimento. La correlazione tra questi due momenti, sorprendentemente, non richiede l'intervento della fisica quantistica, ma può essere ricavata da considerazioni di fisica classica. Chiamiamo \vec{m}_L il momento magnetico dell'elettrone (il grassetto indica un **vettore**) e \vec{L} il momento angolare. \vec{m}_L è dato dal prodotto dell'intensità di corrente elettrica per l'area chiusa attorno alla quale la corrente circola, cioè

$$\vec{m}_L = i \cdot \text{Area}$$

Ora l'intensità di corrente dovuta al movimento elettronico, cioè la quantità di carica che passa attraverso una sezione dell'orbita nell'unità di tempo, vale $i = q \cdot v / (2\pi r)$.

Quindi

$$\vec{m}_L = q \cdot \frac{v \cdot \pi r^2}{2\pi r} = \frac{1}{2} q v r$$

Il momento angolare vale per definizione $\vec{L} = m_e v r$, quindi combinando le ultime due equazioni si ottiene :

$$|\mathbf{m}_L| = m_L = \frac{q}{2m_e} \cdot L \quad (1)$$

Si noti come il momento magnetico sia orientato in direzione opposta ad L, essendo q (carica dell'elettrone) negativa. Da quanto esposto in precedenza si ha:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot h/2\pi$$

per cui si ha

$$m_L = \frac{q \cdot h/2\pi}{2 \cdot m_e} \cdot \sqrt{l(l+1)}$$

Introduciamo ora il magnetone di Bohr, μ_B , espresso come :

$$\mu_B = \frac{q \cdot h/2\pi}{2 \cdot m_e} = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ (Am}^2\text{)}$$

ne deriva una relazione quantistica anche per il momento magnetico associato ad un elettrone di numero quantico 'l', cioè :

$$m_L = \mu_B \cdot \sqrt{l(l+1)}$$

Si giunge quindi all'importante conclusione, ai fini delle proprietà magnetiche della materia, che gli elettroni su orbitali s (1s, 2s, 3s ecc.) non possono dare alcun contributo magnetico; esso inizia a manifestarsi per gli orbitali p (2p, 3p ecc.) e con maggior intensità per gli orbitali d (l=2) ed f (l=3).

Una simile trattazione non può essere estesa direttamente anche al momento magnetico di spin, che riveste però particolare importanza nei solidi, in quanto può essere facilmente orientato da un campo magnetico esterno (a differenza del momento magnetico orbitalico). Il motivo di ciò può farsi risalire alla indeterminazione del raggio fisico dell'elettrone in senso classico. Si può tuttavia introdurre un fattore empirico, detto rapporto giromagnetico dell'elettrone ed indicato con 'g' che compare come fattore moltiplicativo empirico in una espressione quantistica del momento magnetico di spin dell'elettrone, m_S , in funzione del suo momento angolare di spin S, che è analoga alla precedente.

$$m_S = g \cdot \frac{q}{2 \cdot m_e} \cdot S \text{ dove } g = 2,0023$$

Approssimando $g = 2$ e tenendo conto che $|S| = \sqrt{s(s+1)} \cdot h/2\pi$, si ha

$$m_S = \frac{2 \cdot q \cdot h/2\pi}{2 \cdot m_e} \cdot \sqrt{s(s+1)} = \frac{q \cdot h \sqrt{3/2} \pi}{2 \cdot m_e} = \sqrt{3/2} \mu_B$$

Arriviamo quindi ad una quantificazione diretta del momento magnetico di spin, relativa ad un solo elettrone in un certo orbitale atomico. Se su di uno stesso orbitale sono presenti due elettroni, essi devono avere spin antiparalleli, e quindi i loro momenti magnetici si annullano.

Nel caso di più elettroni disaccoppiati (solitari) disposti su orbitali di uno stesso atomo, per il principio di Hund, o del massimo disaccoppiamento, essi tendono a disporre i loro spin in maniera parallela. Per ricavare la risultante magnetica esistono regole quantistiche di combinazione di vettori magnetici, per cui non possono semplicemente essere sommati i momenti magnetici dei singoli elettroni, ma bisogna ricorrere a S .

Per un solo elettrone disaccoppiato, l'ultima equazione può anche essere scritta come

$$\mu_S = g \cdot \sqrt{s(s+1)}$$

intendendo con μ_S il momento magnetico misurato in magnetoni di Bohr (μ_B), dove s vale ovviamente $\frac{1}{2}$, per un solo elettrone. Si può dimostrare che per atomi (o ioni) con più elettroni spaiati, il momento complessivo di spin μ_S è dato da :

$$\mu_S = g \cdot \sqrt{S(S+1)}$$

Così ad esempio per lo ione Fe^{3+} in disposizione ad alto spin (5 e^- disaccoppiati nei 5 orbitali 3d a disposizione) $S = 5/2$ e quindi $\mu_S = 5.92 \mu_B$.

I dipoli magnetici elementari posseduti dai singoli atomi, che danno luogo al paramagnetismo ed al ferromagnetismo, derivano da due fattori. Il primo è collegato al numero quantico angolare l , quando per un elettrone esso assume valori diversi da zero e si riferisce ad un elettrone disaccoppiato su di un orbitale (altrimenti gli effetti si annullano reciprocamente per due elettroni con gli stessi 3 numeri quantici identici e spin opposto). Questo primo fattore, determinante per gli atomi allo stato di gas o in fase liquida, non ha in pratica importanza per i solidi: infatti gli orbitali elettronici sono in questo caso impediti nel loro spostamento in funzione del campo magnetico esterno, dai forti campi elettrici locali dovuti agli ioni o agli atomi situati in posizione adiacente nel reticolo. Si dice quindi che i momenti angolari orbitalici sono in qualche modo congelati. Di importanza preponderante nei solidi è quindi la componente magnetica di spin. Infatti alla rotazione dell'elettrone su se stesso è associato un momento magnetico non nullo se l'elettrone risulta disaccoppiato sul suo orbitale.

Limitando il nostro studio ai solidi, si può quindi trascurare il contributo magnetico orbitalico commettendo un'approssimazione non superiore al 10%, come si può verificare dalla seguente tabella, dove si confronta il momento magnetico dei singoli atomi o ioni con quello calcolato teoricamente in base alla componente di solo spin (vedi sopra) o in base alla componente complessiva spin + orbita

Ione	disaccoppiati	$\mu_S(\text{calc})$	$\mu_{S+L}(\text{calc})$	$\mu(\text{osservato})$
V^{4+}	1	1.73	3.00	≈ 1.8
V^{3+}	2	2.83	4.47	≈ 2.8
Cr^{3+}	3	3.87	5.20	≈ 3.8
Mn^{2+}	5 (high spin)	5.92	5.92	≈ 5.9
Fe^{3+}	5 (high spin)	5.92	5.92	≈ 5.9
Fe^{2+}	4 (high spin)	4.90	5.48	$5.1 \div 5.5$
Co^{3+}	4 (high spin)	4.90	5.48	≈ 5.4
Co^{2+}	3 (high spin)	3.87	5.20	$4.1 \div 5.2$
Ni^{2+}	2	2.83	4.47	$2.8 \div 4.0$
Cu^{2+}	1	1.73	3.00	$1.7 \div 2.2$

Il momento magnetico atomico complessivo, μ_{S+L} , sotto l'effetto di un campo magnetico esterno H , compie un movimento di precessione, simile a quello di un solo elettrone, ed anche per campi molto intensi esso non può allinearsi parallelamente ad H . Le risultanze della analisi quantistica ci dicono che deve essere

quantizzata anche la proiezione di μ_{S+L} rispetto una direzione arbitraria che in presenza di campo magnetico esterno \mathbf{H} coincide con la direzione di questo. Questo fatto trova una perfetta analogia alla quantizzazione per un solo elettrone, discussa precedentemente. Questa proiezione, detta μ_H , può assumere i valori di :

$$\mu_H = \beta \cdot M \quad \text{BM (BM = magnetoni di Bohr)}$$

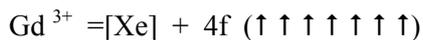
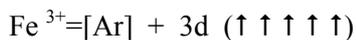
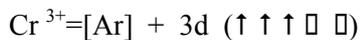
dove M è un numero quantico che può assumere i valori :

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm S \quad \text{se } S \text{ è intero oppure}$$

$$M = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots, \pm S \quad \text{se } S \text{ è semintero.}$$

Il momento magnetico massimo effettivo di un singolo atomo è dato da μ_H , in quanto il momento reale complessivo, μ_S non può mai allinearsi ad H. Infatti M vale al massimo S che è sempre minore di $\sqrt{S \cdot (S+1)}$. Quindi per i solidi, trascurando i contributi di momento magnetico orbitalico β è molto vicino a 2 e quindi μ_H (a saturazione) = $2 \cdot n \cdot \frac{1}{2} \text{ BM} = n \text{ BM}$ (n è il numero degli elettroni spaiati nell'atomo o nello ione).

Ad esempio per Cr^{3+} , Fe^{3+} e Gd^{3+} n vale 3,5,7 rispettivamente (si vedano qui di seguito riportate le configurazioni elettroniche) ed i risultati sperimentali di momento atomico apparente si accordano bene con 3,5,7 BM a saturazione.



Capitolo 2 : I solidi cristallini e vetrosi

La struttura dei materiali

La scienza dei materiali permette di correlare la natura, la disposizione, la forza dei legami interatomici con le proprietà macroscopiche di un solido, come durezza, resistenza a trazione (proprietà meccaniche), conducibilità elettrica, magnetizzazione (proprietà elettriche), reattività superficiale, effetti catalitici (proprietà chimiche).

La conoscenza della struttura atomica di un solido è alla base della comprensione e previsione delle sue proprietà. Se il solido è cristallino esiste una ripetizione regolare nelle tre dimensioni della struttura atomica. Se non è possibile identificare nel solido alcun ordine ripetitivo tra le posizioni dei vari atomi il solido viene detto amorfo. Tipici esempi sono i vetri comuni, ottenuti per fusione di silice, calce e soda: la loro struttura può essere considerata quella di un liquido mentre le loro caratteristiche fisiche sono collegabili all'altissima viscosità dello stesso liquido. Altri esempi di solidi amorfi sono forniti da molte classi di polimeri e anche da metalli, quando raffreddati ad altissime velocità dallo stato fuso. In altri casi il particolare processo di sintesi del materiale non ha potuto permettere di ottenere una struttura ordinata (es. silicio amorfo ottenuto per implantazione ionica, ossidi ottenuti per decomposizione di sali ossigenati, come nitrati).

Tracciare una linea di confine tra lo stato vetroso e lo stato liquido non è così immediato come si può immaginare. Lo stato vetroso non è definito con precisione e noi sappiamo molto meno su di esso di quanto conosciamo sullo stato cristallino. Un vetro è in realtà un liquido con una viscosità così alta da mantenere la sua forma per tempi lunghissimi, preservando così distanze e angoli di legame di un atomo con i suoi immediati vicini.

Il vetro da finestra sembra abbastanza solido, tuttavia è risultato che il vetro di finestre molto antiche si è deformato. Noi possiamo descrivere il vetro da finestra come un liquido molto viscoso; a temperatura ambiente possiamo considerarlo un liquido congelato piuttosto che un solido. Un criterio utile per distinguere un solido cristallino da una sostanza vetrosa è che un solido cristallino possiede un punto di fusione ben definito. A meno che un composto puro si decomponga per riscaldamento, esso può essere caratterizzato in base al suo punto di fusione, definito in modo preciso ed inequivocabile.

Il vetro d'altra parte non attraversa una transizione ben definita tra il suo stato solido e quello liquido; al contrario la sua viscosità semplicemente diminuisce all'aumentare della temperatura finché rammolisce visibilmente e si trasforma alla fine in un liquido fluido. La diminuzione della viscosità all'aumentare della temperatura è un tipico comportamento dei liquidi e quindi il vetro si comporta come tale attraverso un ampio spettro di temperature.

Se un solido fonde esattamente ad un'unica temperatura ne consegue che esso solidifica alla stessa temperatura. Quando l'acqua congela le molecole si assestano in modo da mantenere l'equilibrio termodinamico, bilanciando entalpia ed entropia fino a raggiungere uno stato con la minor energia libera, ma i vetri sono impediti nel raggiungere lo stato a minore energia libera possibile. Lo stato vetroso si verifica quando un liquido si raffredda rapidamente e diventa così viscoso che le molecole perdono la possibilità di rilassarsi nello stato cristallino. Le molecole possono avere la tendenza a raggrupparsi in una disposizione ordinata e regolare, ma ciascuna deve aspettare che le altre raggiungano una posizione definita mentre molte sono impedito in questo dai movimenti di ancora altre nelle vicinanze. Infine ad una qualche temperatura inferiore alla temperatura in cui il vetro - se raffreddato più lentamente - si sarebbe stabilizzato in uno stato cristallino ordinato, il liquido vetroso è diventato così viscoso da apparire solido. Esso è quindi bloccato in uno stato instabile. I vetri sono anche noti come solidi amorfi.

Nei solidi cristallini si può individuare la ripetizione delle caratteristiche geometriche di legame secondo un certo modulo od unità ripetitiva. L'unità ripetitiva (nelle tre dimensioni) viene detta cella elementare. Se la

ripetizione spaziale è perfetta, senza difetti, le caratteristiche fisiche si possono derivare dalla struttura della stessa cella elementare. Il volume occupato dalla ripetizione traslativa della cella viene detto cristallo; si possono ottenere per sintesi cristalli di diversi metri, così come possono essere osservati in natura; più spesso nei materiali comuni le dimensioni dei cristalli sono microscopiche (alcuni μm) come nei metalli; in questo caso si parla di grani cristallini o cristalliti.

In alcuni rari casi di metalli nativi, ad esempio rame nativo, si possono rinvenire grossi cristalli cubici: la differenza tra il cristallo ed il grano cristallino risiede nel fatto che quest'ultimo non possiede facce regolari e lisce in quanto la sua crescita fu impedita dal contatto con altri grani cristallini o con superfici di contenimento, ma nel suo interno la disposizione degli atomi è regolare come nel cristallo cubico.

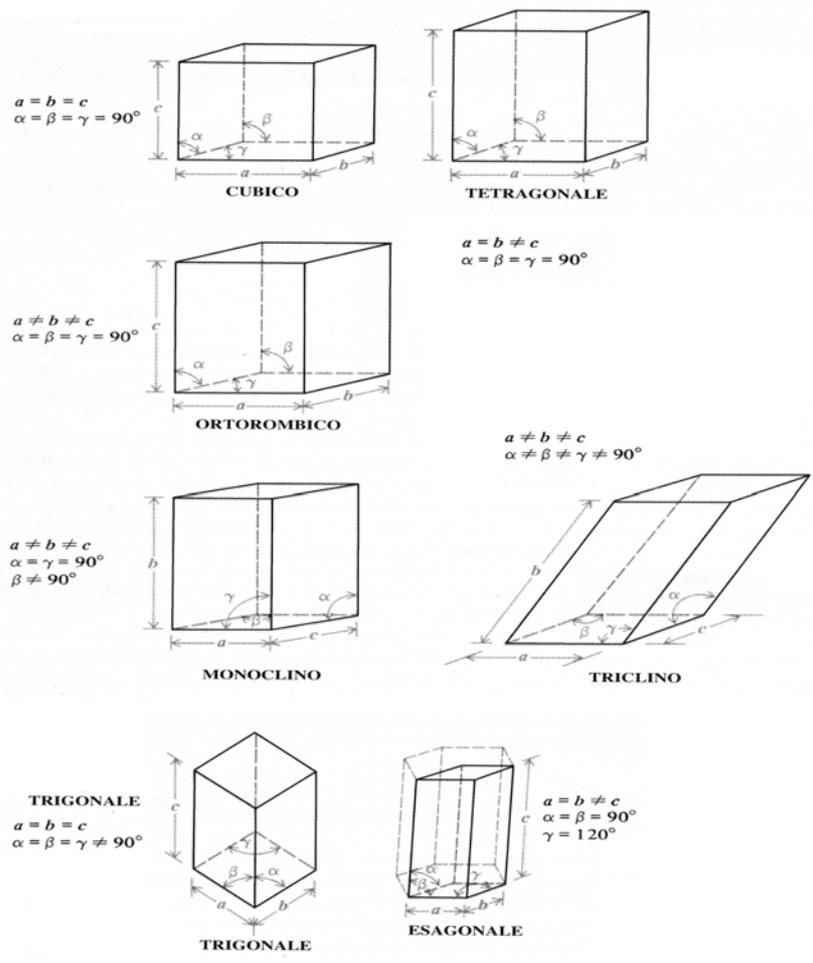
L'ordinamento ripetitivo della cella elementare non raggiunge mai una perfezione assoluta, anche nei cristalli apparentemente più puri insorgono diversi tipi di difetti come i difetti puntuali (atomi interstiziali o sostituzionali oppure lacune) o le dislocazioni in un metallo (organizzazione lineare o planare di più difetti di tipo displacivo). In ogni caso la ripetizione traslativa della struttura della cella elementare termina sulla superficie del grano cristallino e la superficie stessa costituisce un imprescindibile tipologia di difetto.

Esiste infine un terzo livello di organizzazione strutturale, la microstruttura. Essa descrive la disposizione spaziale dei grani cristallini a formare un volume macroscopico di solido. Questo livello organizzativo è di importanza essenziale, particolarmente quando i grani cristallini hanno dimensioni microscopiche (quindi importanti effetti di bordo di grano, orientazione etc.) e quando il materiale non ha costituzione monofasica (es. diversi ceramici e leghe).

Struttura reticolare e cella elementare

Il reticolo cristallino risulta quindi dalla ripetizione per traslazione degli atomi costituenti la cella elementare. La cella elementare è una piccolissima parte della struttura, formata mediante la connessione di punti reticolari in modo tale che l'intera struttura possa essere generata dalla cella elementare mediante una traslazione della stessa. La traslazione è un semplice spostamento di posizione che non implica altri movimenti come la rotazione. Muovendo questa cella nelle direzioni indicate dai lati della cella stessa viene generata l'intera struttura. La geometria della cella elementare viene determinata dalle lunghezze dei tre lati intersecantesi e dall'angolo tra loro. In linea generale saranno necessari tre lunghezze e tre angoli per definire la geometria della cella elementare.

Un'operazione di simmetria traslativa di questo tipo produce quindi un ricoprimento di tutto il reticolo, cioè tutti i punti originali vengono ricoperti dagli analoghi od equivalenti punti dello stesso oggetto, partendo da una unità costitutiva elementare. Così come risulta possibile ricoprire un piano soltanto con poligoni di determinata forma (es. quadrata od esagonale), così si può ricoprire completamente lo spazio tridimensionale soltanto con poliedri di determinata forma. La figura della pagina seguente e la tabella qui sotto elencano e illustrano le sette possibili forme di cella elementare atte ad un ricoprimento completo dello spazio per traslazione (non rotativa).



Come anticipato, possiamo caratterizzare le sette celle elementari, ed i relativi reticoli cristallini, in base alle cosiddette costanti di cella, ossia i lati **a,b,c** (detti anche a_0, b_0, c_0) ed i tre angoli tra di loro generati (α tra **b** e **c**, β tra **a** e **c**, γ tra **a** e **b**).

Relazioni tra i parametri di cella	Tipo di reticolo
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cubico
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonale
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	ortorombico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	monoclinico
$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triclinico
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	trigonale
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	esagonale

Si può dimostrare che il volume della cella unitaria è dato da:

$$V = abc \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Se i tre angoli sono di 90° allora i coseni si azzerano e la formula si riduce a

$V = abc$

che è il volume di un parallelepipedo rettangolare.

Se la cella elementare è esagonale la formula si riduce a :

$$V = a^2 c \cdot \sin(120^\circ) = a^2 c \sqrt{3}/2$$

Infine se la cella elementare è cubica si ha :

$$V = a^3$$

Se la massa del contenuto della cella unitaria è nota, considerando il fatto che la disposizione atomica della cella elementare riflette quella dell'intero cristallo, si può calcolare la densità teorica del cristallo che deve essere in accordo con la densità misurata sperimentalmente attraverso una delle numerose tecniche messe a punto per questo. Se consideriamo che all'interno di una cella elementare siano contenuti atomi (anche diversi) la loro massa totale sarà esprimibile in unità di massa atomica (uma) . La densità teorica del solido sarà data dalla massa della cella elementare (in grammi) diviso il volume (in centimetri). Occorrono delle piccole trasformazioni di unità di misura (1 uma = $1,66 \cdot 10^{-24}$ grammi per la massa e $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8}$ cm per la lunghezza) :

$$\text{densità (g/cm}^3\text{)} = \text{massa/volume} = \frac{M(\text{uma}) \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}}{V(\text{\AA}^3) \cdot 10^{-24}}$$

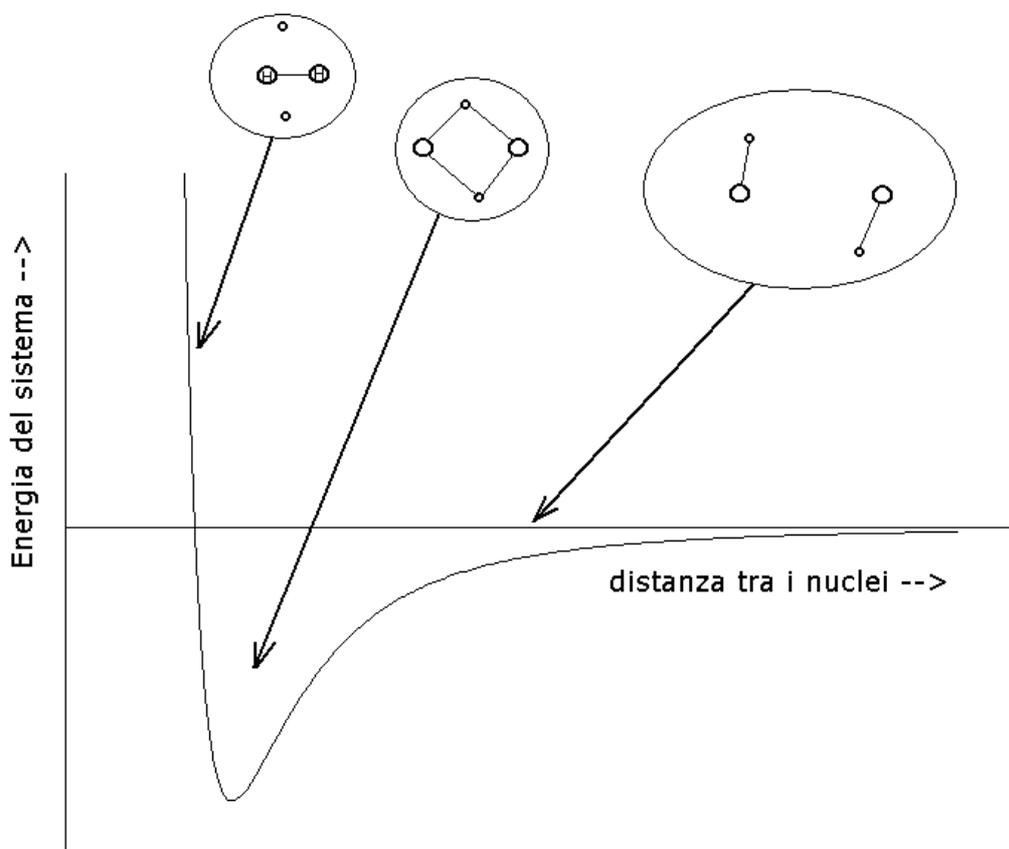
E' utile definire la posizione degli atomi all'interno della cella unitaria mediante tre coordinate cartesiane frazionarie, espresse come frazione dei tre parametri di cella (a,b,c). A questo proposito un vertice della cella unitaria viene scelto come origine del sistema di assi, gli assi sono poi scelti coincidenti con i lati della cella. Un atomo posto all'origine avrà dunque coordinate (0, 0, 0) mentre gli atomi posti negli altri sette vertici avranno coordinate (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1, 0, 1), (1, 1, 0), (0, 1, 1) e (1, 1, 1). Questi atomi sono generati per traslazioni successive dell'atomo posto all'origine di *a*, di *b*, di *c* o di una loro combinazione lineare. Un atomo posto al centro della cella ha coordinate ($1/2, 1/2, 1/2$), ed il modo migliore per definire la sua posizione è di partire dall'origine posta a (0, 0, 0), procedere per una distanza *a*/2 lungo *a*, quindi per una distanza *b*/2 lungo *b* ed infine per una distanza *c*/2 lungo *c*. Analogamente un atomo posto al centro di una faccia della cella elementare ha coordinate ($1/2, 1/2, 0$), ($1/2, 0, 1/2$) oppure ($0, 1/2, 1/2$).

Il legame chimico covalente

Il tipo più semplice di legame chimico tra due atomi è di tipo covalente. Questo legame si può estendere a tutto il reticolo originando un solido covalente (esempi diamante, grafite, silicio) . In alternativa questi legami possono limitarsi alle dimensioni di una sola molecola: in questo caso se esistono tra le molecole sufficienti intrazioni esse possono stabilizzarsi allo stato solido originando un solido molecolare (esempio ghiaccio, zucchero etc..). Il legame covalente, sia limitato alle molecole che esteso a tutto il solido si verifica se si raggiunge in questo modo una situazione di maggior stabilità rispetto ad una situazione in cui i due atomi non interagiscono. Ciò avviene attraverso una interazione elettrica tra gli elettroni di valenza degli atomi e il campo elettrico generato dalle cariche positive dei due nuclei. Data la massa assai maggiore dei nuclei rispetto agli elettroni si possono considerare questi ultimi sostanzialmente immobili, mentre gli elettroni che interagiscono con i due nuclei (elettroni di legame) orbitano attorno ad essi. La variazione di energia associata alla formazione del legame viene detta energia di legame.

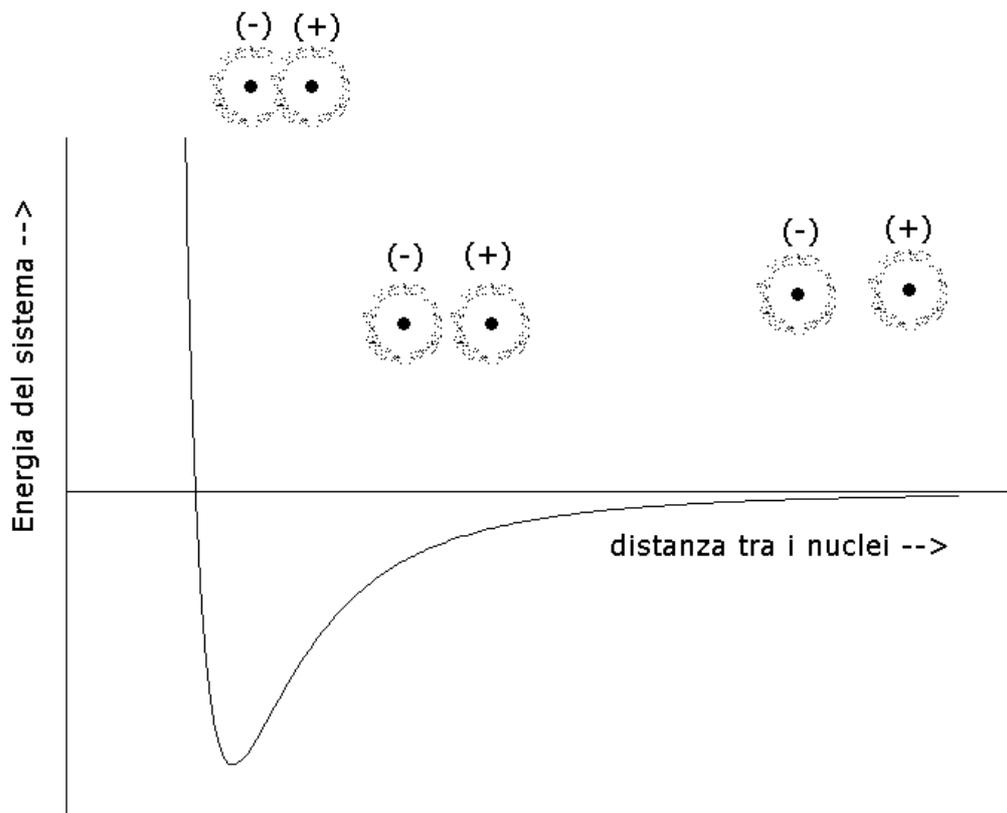
La formazione di un singolo legame chimico porta quindi ad una situazione di minore energia potenziale rispetto agli atomi isolati mediante una redistribuzione degli elettroni di valenza. Come conseguenza anche le proprietà elettriche dopo la formazione di un legame chimico sono variate.

Benchè fondamentalmente la comprensione del legame chimico richieda concetti di fisica quantistica, occorre sottolineare che il legame chimico è un'interazione tra atomi che avviene mediante forze di natura elettrostatica. La formazione del legame covalente nella molecola di idrogeno avviene in quanto l'elettrone che ruota attorno ad un atomo di idrogeno isolato risente dell'attrazione di un solo nucleo (1 protone) mentre quando viene a formarsi il legame esso ruota nell'orbitale atomico della molecola e risente dell'attrazione di due nuclei. Lo stesso vale per il secondo elettrone del secondo atomo di idrogeno. Si giunge così ad una situazione di maggiore stabilità elettrica, che crea di conseguenza un avvicinamento dei due nuclei fintantochè le interazioni repulsive tra di essi non siano di entità notevole. Questo può essere apprezzato meglio rappresentando in grafico l'energia del legame H-H in funzione della distanza tra i due atomi. Nel disegno seguente si evidenziano tre situazioni tipiche nell'interazione tra due atomi di idrogeno. Partendo da destra, a distanza grande rispetto alle dimensioni atomiche non vi è che una debole interazione, a distanza vicina a quella di legame le interazioni attrattive tra i due elettroni e i due nuclei stabilizzano la molecola, mentre infine a distanza ravvicinata le repulsioni tra i nuclei destabilizzano il sistema.



Curva energia – distanza interatomica per la molecola H₂

In un altro tipo di legame, detto legame ionico, come nel composto Li-F, fluoruro d'idrogeno, un elettrone viene trasferito dall'atomo di litio a quello di fluoro, dopo di che le cariche di segno opposto che si instaurano sui due atomi creano un'intensa forza attrattiva di tipo elettrostatico che stabilizza il legame. Questo crea analogamente un avvicinamento tra i due atomi fino ad una certa distanza, quando prevalgono le forze repulsive tra i due nuclei e tra gli altri elettroni esterni degli atomi.



Curva energia – distanza interatomica per un legame ionico

Una trattazione rigorosa secondo le teorie della fisica quantistica parte appunto dal considerare i nuclei fissi alla distanza di legame e dal calcolare le funzioni d'onda secondo l'equazione di Schrödinger per tutti gli elettroni forniti dai due atomi. In questo modo, anche per le molecole più semplici, come H_2 , si incontrano grandi difficoltà nel fatto che le equazioni proposte sono troppo complesse per essere risolte in modo esatto. Inoltre, particolarmente per atomi plurielettronici, risulta necessario prendere in considerazione le interazioni repulsive tra elettroni e quindi gli effetti di schermatura sulla carica nucleare positiva degli elettroni più vicini al nucleo. Finora quindi si sono trovate soluzioni approssimate alle equazioni proposte.

Polarità elettrica di un singolo legame chimico

I legami chimici sono raramente ionici, covalenti o metallici puri, in particolare nella chimica inorganica predominano situazioni di legame intermedie. La coppia di elettroni di legame covalente A:B è distribuita simmetricamente sui due componenti solo quando A e B sono identici. Se A è diverso da B i baricentri delle cariche (positive e negative) non coincidono e si forma una molecola polare, cioè un dipolo ($A^{+\delta} - B^{-\delta}$). In termini di teoria del legame di valenza, come visto sopra, ciò corrisponde a sovrapporre una funzione d'onda ionica a quella covalente di legame.

Il momento di dipolo elettrico μ sarà eguale a $q \cdot d$ (q =carica elettrica parziale e d =distanza tra gli atomi) ed esprimerà il carattere polare della molecola. μ viene spesso espresso in unità Debye (es. HCl $\mu=1.04$, HF $\mu=1.91$, N_2 $\mu=0.00$). A causa delle interazioni elettrostatiche reciproche, il momento di dipolo contribuisce ad aumentare l'energia del legame chimico ed inoltre crea legami secondari tra molecole (forze di Van der Waals).

Il carattere polare di un legame viene spesso caratterizzato con l'elettronegatività, che è una misura della forza di attrazione del nucleo atomico sugli elettroni di legame. Questo parametro può essere espresso in

varie scale, Pauling, Mulliken, Allred-Rochow. Secondo questi ultimi autori l'elettronegatività di un certo elemento, K , è espressa dalla relazione :

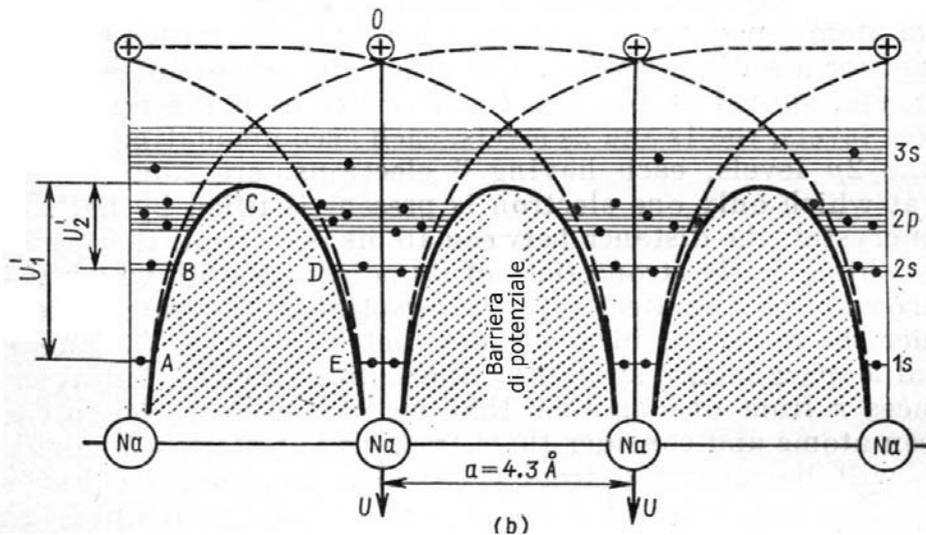
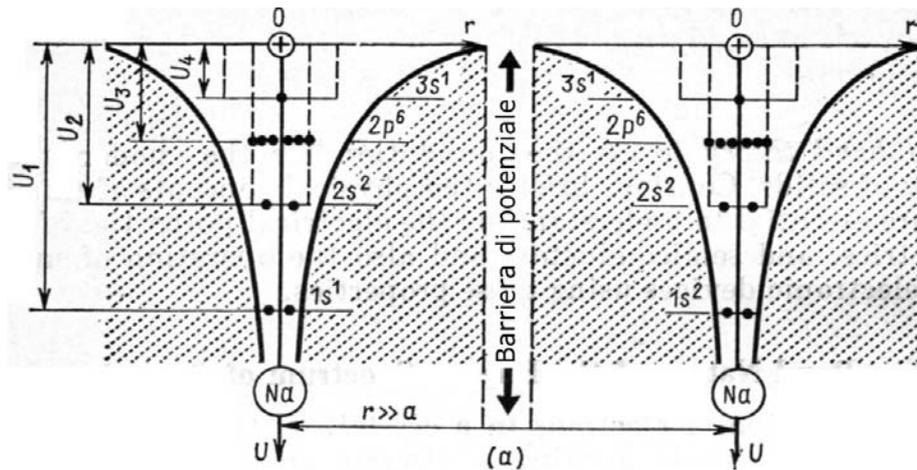
$$K = 0.359 \cdot Z_{\text{eff}}/r^2 + 0.744$$

dove r è il raggio atomico e Z_{eff} la carica nucleare effettiva. Tanto maggiore è la differenza tra le 'K' di due atomi legati, tanto maggiore sarà la percentuale di ionicità del legame (indicativamente per $K_1 - K_2 = 2$ si ha 50% di carattere ionico)

I risultati sperimentali dimostrano che gli orbitali all'interno di un atomo possono interagire tra di loro, formando orbitali 'ibridi' con una forma differente dagli orbitali atomici originali. Non tutti gli orbitali esistenti devono necessariamente prendere parte alla ibridazione, alcuni possono venirne esclusi. Gli orbitali ibridi si comportano alla stregua di altri orbitali atomici, obbediscono al principio di Pauli e possono formare legami. Nella chimica del carbonio hanno particolare importanza gli ibridi sp , sp^2 , sp^3 , formati rispettivamente dalla combinazione con orbitale $2s$ di uno, due o tre orbitali $2p$. Le funzioni d'onda degli orbitali $2s$ e $2p$ si combinano in maniera del tutto corrispondente al peso nell'ibrido (ad esempio l'orbitale sp^3 è caratterizzato da una funzione d'onda con 25% di componente della funzione d'onda $2s$ e 75% della $2p$).

ELEMENTI DI TEORIA DELLE BANDE NEI SOLIDI

Negli atomi liberi, gli elettroni occupano, come si è detto, livelli di energia discreti, cioè spazati tra di loro di quantità costanti. La figura mostra la struttura schematica dei livelli di energia di atomi di sodio immaginati distanziati di d ($d \gg a$, dove a è la spaziatura degli atomi nel cristallo reale). I livelli $1s$ e $2s$ sono occupati ciascuno da 2 elettroni, il livello $2p$ accomoda 6 elettroni (questi livelli sono completamente occupati) ed il livello $3s$ è occupato da un solo elettrone, risultando occupato per metà.



Immaginando di avvicinare progressivamente gli atomi di sodio, le interazioni reciproche crescono. In un cristallo reale di sodio la distanza tra gli atomi risulta così piccola che ogni atomo risulta fortemente influenzato dal campo elettrico dei suoi vicini. Le curve di energia che separano gli atomi isolati si modificano profondamente e nel cristallo reale si abbassano in maniera marcata, permettendo agli elettroni 3s di formare degli orbitali delocalizzati su tutto il reticolo; questi elettroni possono ora essere trovati con eguale probabilità in tutto il reticolo. In altri termini si può dire che le funzioni d'onda 3s degli atomi isolati si sovrappongono in maniera marcata e permettono agli elettroni che le occupano una libertà di movimento su tutto il cristallo; questi elettroni non appartengono più ad un atomo singolo ma a tutto il reticolo cristallino e vengono detti elettroni collettivi.

Bisogna sottolineare che gli elettroni collettivi seguono pur sempre il principio di esclusione di Pauli e quindi non possono occupare un singolo livello di energia se non in numero di due e con spin antiparalleli. Infatti in seguito all'interazione tra atomi nella formazione di un reticolo cristallino i livelli energetici dei singoli atomi, originariamente isoenergetici o degeneri, si differenziano in una banda di energia nel cristallo. Nel caso del sodio N atomi di sodio formano con gli orbitali 3s una banda di energia contenente N livelli. Se un livello energetico ha originariamente una molteplicità $(2l+1)$ la risultante banda di energia conterrà $(2l+1) \cdot N$ stati. Così gli orbitali s originano una banda comprendente N stati e capace di ospitare quindi $2N$ elettroni, gli orbitali p si disperdono in una banda p avente $3N$ stati e quindi capace di ospitare $6N$ elettroni, e così via.

Spesso le bande di energia sono molteplici, ad esempio per atomi che possiedono più di un elettrone in grado di superare la barriera di potenziale interatomico, come il magnesio od il ferro; queste bande molteplici possono essere separate tra di loro da bande proibite di energia (energy gaps). Inoltre prima della formazione

di legami interatomici si hanno spesso fenomeni di ibridazione tra orbitali, come per molti elementi del IV gruppo.

Ritornando al caso del sodio è importante notare che gli elettroni dei livelli inferiori, come i 2p o i 2s, ma anche gli 1s, assumono teoricamente la proprietà di muoversi nel reticolo cristallino. Questi elettroni si muovono per effetto tunnel attraverso la barriera di potenziale che separa gli atomi adiacenti; la probabilità di bucare la barriera cresce con la sovrapposizione delle funzioni d'onda degli orbitali adiacenti. In base ai calcoli, le funzioni d'onda degli elettroni 1s si sovrappongono in maniera così insignificante che in media un elettrone supera la barriera ogni 10^4 sec. Per gli elettroni 2s e 2p le relative funzioni d'onda si sovrappongono in maniera più marcata, per cui le transizioni elettroniche da un atomo all'altro avvengono con maggiore frequenza. Per gli elettroni 3s le funzioni d'onda si sovrappongono così marcatamente che i relativi elettroni transiscono ogni 10^{-15} sec in media.

Conoscendo la costante reticolare per il sodio metallico $a_0(430 \text{ pm})$ ed il tempo medio che un elettrone impiega a muoversi da un atomo all'adiacente, τ , si può stimare l'ordine di grandezza della velocità traslazionale degli elettroni nel cristallo. Per gli elettroni 1s $\tau=10^4 \text{ s}$ e quindi $v = a/\tau = 4 \cdot 10^{-14} \text{ m/s}$, che risulta un valore trascurabile. Per gli elettroni 3s tuttavia $\tau = 10^{-15} \text{ s}$ per cui $v = 4 \cdot 10^5 \text{ m/s}$.

Ogni banda di energia in un solido contiene almeno N livelli che possono essere riempiti da elettroni (N è il numero di atomi nel cristallo). Per un cristallo di 1 cm^3 in volume il numero $N \approx 10^{22}$, per cui supponendo che la banda sia ampia pochi elettronvolt la distanza tra i livelli risulta circa 10^{-22} eV . Questa distanza è così trascurabile che si può considerare la banda praticamente continua, pur tuttavia la banda ha ancora un numero finito di livelli.

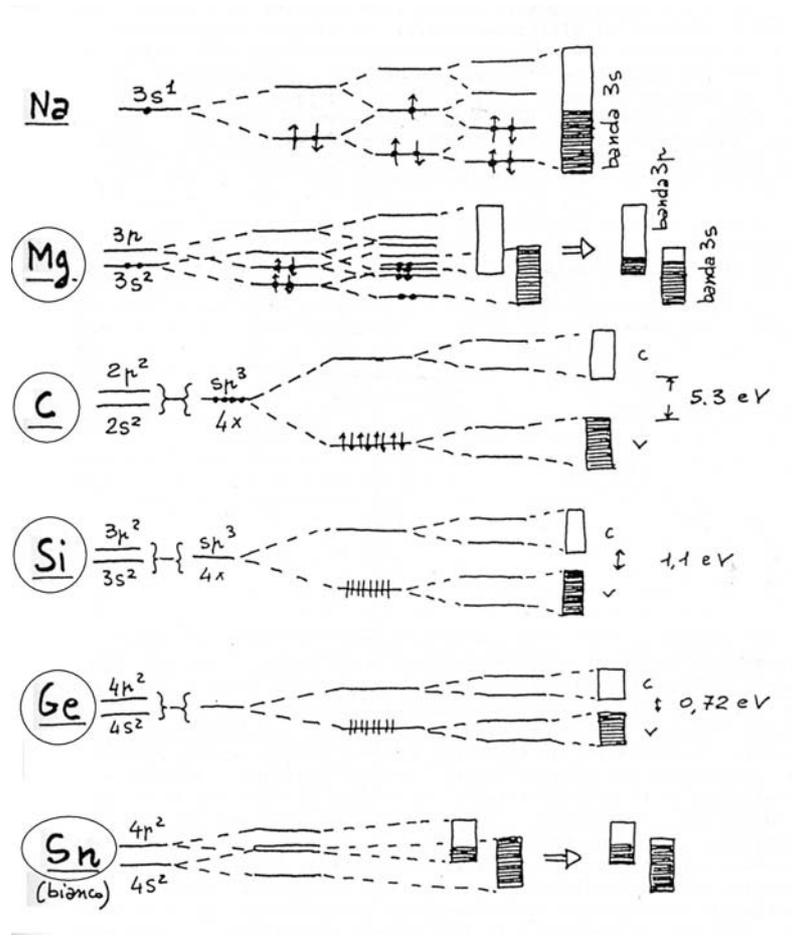
Come sarà approfondito più oltre, la presenza di una banda parzialmente occupata permette agli elettroni collettivi di muoversi sotto l'influsso di un campo elettrico, dando quindi luogo al fenomeno della conduzione elettrica. Infatti gli elettroni in questo caso aumentano la loro energia cinetica e quindi anche la loro energia totale (cinetica + potenziale): affinché questo avvenga devono essere immediatamente disponibili gli opportuni livelli energetici, fatto che può avvenire soltanto se la banda è parzialmente occupata.

Da un punto di vista dell'occupazione delle bande ad energia più alta da parte degli elettroni, i solidi possono essere divisi in tre grandi gruppi, metallici, covalenti e ionici (i solidi molecolari possiedono legami intermolecolari deboli, tipo van der Waals e non vengono per adesso considerati).

Solidi metallici

I solidi metallici, solidi in cui una banda occupata in maniera incompleta giace al di sopra delle bande completamente occupate. Questa banda appare quando l'orbitale atomico responsabile per la sua formazione è già riempito in maniera incompleta nell'atomo, come nel caso del sodio ($3s^1$) o degli altri metalli alcalini. Aggiungendo gradualmente atomi ad una ipotetica molecola biatomica di sodio si può approssimare sempre più la situazione reale di un legame metallico; supponiamo di legare assieme tre atomi; i tre orbitali atomici formeranno tre orbitali molecolari, due degli elettroni di valenza occuperanno l'orbitale molecolare a più bassa energia mentre il terzo elettrone occuperà l'orbitale molecolare mediano (di nonlegame). Aumentando il numero degli atomi aumenta conformemente il numero degli orbitali molecolari prodotti; per un numero molto grande 'n' di atomi, si formeranno 'n' orbitali molecolari con piccolissimi intervalli di energia e gli elettroni di valenza occuperanno la porzione inferiore di questa banda di orbitali.

Una banda di questo genere può anche originarsi dalla sovrapposizione, in termini di energia, di bande piene e vuote o parzialmente occupate, come nel caso del berillio e degli altri metalli alcalino-terrosi, che hanno configurazione ns^2 ma orbitali np molto vicini in termini di energia per cui la banda s si svuota in parte nel solido per riempire una parte della banda p.



Le due proprietà fisiche più caratteristiche dei metalli sono l'elevata conducibilità elettrica e termica. Entrambe queste proprietà sono spiegabili con la facile mobilità degli elettroni di valenza; la conducibilità elettrica è il risultato del flusso degli elettroni che migrano da zone ad alta energia potenziale a zone a bassa energia potenziale; analogamente la conducibilità termica è il risultato del flusso di elettroni che migrano da zone ad alta temperatura (dove la loro energia cinetica è elevata) a zone a bassa temperatura (dove la loro energia cinetica è bassa). Il tipo di legame presente nei metalli può spiegarci perché essi possiedano elettroni così mobili al contrario dei solidi isolanti come il diamante od il cloruro di sodio che possiedono elettroni che sono saldamente legati agli atomi.

Gli elettroni di valenza in un metallo sono delocalizzati in ampi orbitali molecolari che si estendono sull'intero cristallo. Un solido metallico che contenga un elevato numero di atomi (per esempio 10^{20} atomi) conterrà anche un elevato numero di sottolivelli energetici (orbitali molecolari delocalizzati su tutto il reticolo) così fittamente spazati da non essere più singolarmente distinguibili; si parlerà allora di banda dei livelli energetici. Soltanto gli elettroni di valenza dell'elemento metallico sono interessati alla formazione di bande, in quanto gli elettroni più interni rimangono sostanzialmente vincolati sugli stessi.

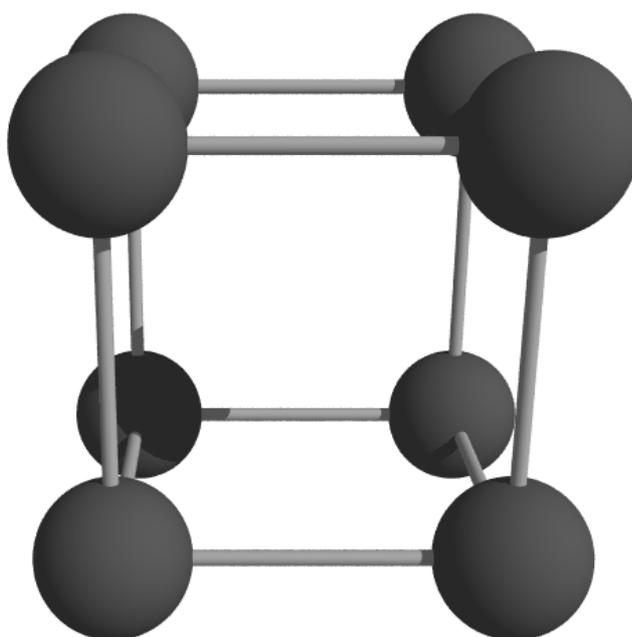
Se supponiamo di applicare a due facce opposte di un cristallo di un elemento metallico una piccola differenza di potenziale elettrico, gli elettroni con spin accoppiato che giacciono al fondo della banda non possono essere accelerati da un debole campo elettrico, in quanto proprio al di sopra del loro livello energetico si trovano dei livelli energetici doppiamente occupati. Essi non sanno dove andare (bisogna ricordarsi del principio di Pauli che stabilisce che un livello non può ospitare più di due elettroni). Tuttavia alla sommità di questo "mare" di livelli energetici occupati si trova un livello totalmente o parzialmente occupato chiamato livello di Fermi. Gli elettroni di questo livello hanno la più alta energia cinetica di tutti gli elettroni di valenza del cristallo e possono essere accelerati dal campo elettrico e quindi occupare i livelli vuoti appena superiori. La migrazione degli elettroni causata dal campo elettrico costituisce la corrente elettrica. Questi stessi elettroni del livello di Fermi sono responsabili dell'alta conducibilità termica dei

metalli e sono anche gli elettroni liberati dall'effetto fotoelettrico che si origina quando un fotone trasmette loro una quantità di energia sufficiente per farli uscire dalla superficie del cristallo.

Molti metalli hanno strutture cristalline altamente simmetriche e cristallizzano con celle elementari di tipo piuttosto semplice (vedi dopo) mentre relativamente pochi metalli (Ga, In, Sn, Sb, Bi e Hg) mostrano strutture cristalline più complesse. Molti metalli subiscono però delle transizioni di fase al variare della temperatura e/o della pressione. I metalli possono essere liquidi o cristallini; infatti la conducibilità usualmente diminuisce di molto poco quando un metallo fonde. La nuvola di elettroni delocalizzata su tutto il cristallo costituisce un legame molto forte per gli atomi del metallo, come è evidenziato dai loro alti punti di ebollizione. I metalli mostrano anche un ampio intervallo di punti di fusione. Il gallio fonde a 29,8°C ed il mercurio rimane liquido fino a -38,4° quando l'acqua è già solida. D'altronde molti metalli di transizione fondono a temperature superiori ai 1000°C ed il tungsteno, che è il metallo più alto-fondente, fonde a 3410°C.

Le strutture più semplici dei solidi metallici sono in genere dotate di alta simmetria e la loro cella elementare è cubica od esagonale. Di solito i metalli puri cristallizzano con strutture solide particolarmente semplici, nella cui cella elementare gli atomi sono posizionati in maniera particolare. Il polonio è l'unico elemento finora conosciuto che cristallizzi in un **reticolo cubico primitivo**, con gli atomi che si trovano ai vertici di una cella elementare cubica. Ciascun atomo appartiene in realtà ad otto celle cubiche adiacenti e quindi statisticamente ogni cella elementare contiene solo un atomo di polonio che si trova ad una distanza di 3,35 Å dai sei atomi a lui più vicini. (la costante di cella vale infatti 3,35 Å) . Le caratteristiche di questo tipo di reticolo sono riassunte in tabella. Nella stessa tabella compare il coefficiente di impaccamento, su cui torneremo tra breve; esso rappresenta la frazione percentuale di spazio occupato dagli atomi sopposti sfere rigide disposte tangenti tra loro a formare il reticolo.

Reticolo	cubico primitivo
Esempi	Po ($a_0=3,35$)
Numero di atomi per cella elementare	1
Numero di coordinazione	6
Distanza tra atomi più vicini	a_0
Coefficiente di impaccamento	$\pi / 6 = 0,524 = 52,4\%$

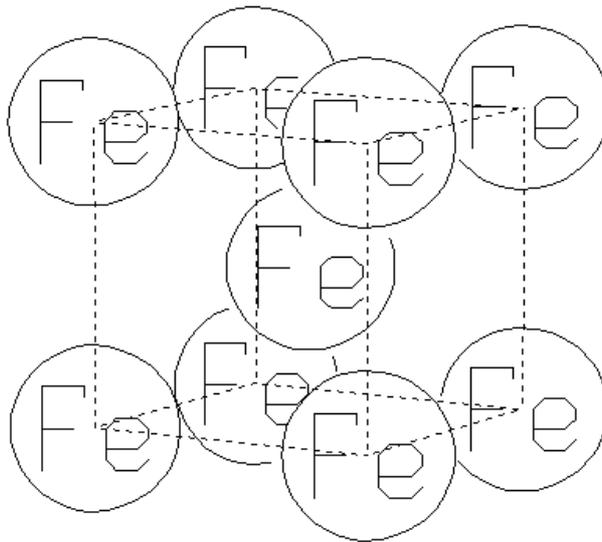


Cella elementare cubica primitiva

I metalli alcalini, quando si trovano alla pressione di 1 atmosfera, cristallizzano con una **struttura cubica a corpo centrato (CCC)**. Una tale cella unitaria è costituita da un atomo al centro di essa e da otto atomi ai vertici. Ciascuno di questi è però condiviso da altre sette celle e conta quindi 1/8. In totale statisticamente per ogni cella abbiamo $1+8 \cdot 1/8 = 2$ atomi. Se supponiamo di approssimare gli atomi a delle sfere rigide, essi vengono a contatto lungo la diagonale principale del cubo, per cui ogni atomo è circondato da otto equivalenti. (in termini scientifici si dice che il numero di coordinazione di ogni atomo è otto). Anche il ferro dallo zero kelvin fino alla temperatura di 908°C dimostra una struttura di questo tipo, detta ferro- α . Qui di seguito vengono riassunte le caratteristiche salienti di questo reticolo.

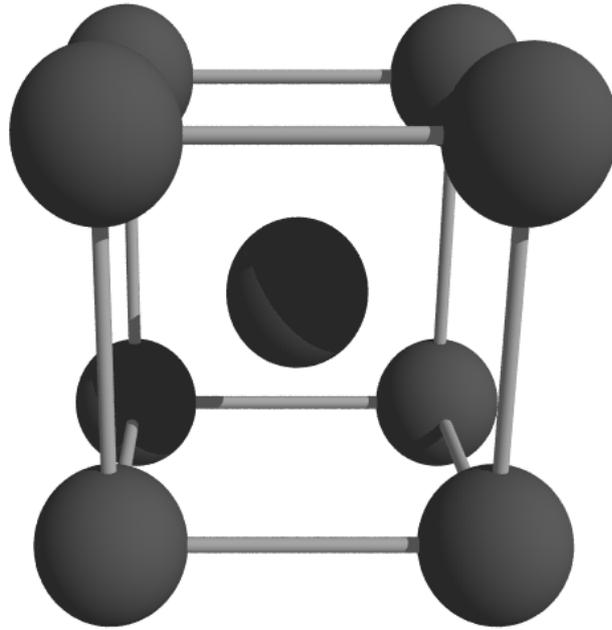
Reticolo	cubico a corpo centrato
Esempi	Fe- α ($a_0=2,861\text{\AA}$), Cr ($a_0=2,878\text{\AA}$), Na ($a_0=4,240\text{\AA}$)
Numero di atomi per cella elementare	2
Numero di coordinazione	8
Distanza tra atomi più vicini	$a_0 \cdot \sqrt{3} \cdot 0,5 = 0,866 \cdot a_0$
Coefficiente di impaccamento	$\sqrt{3} \cdot \pi / 8 = 0,68 = 68\%$

α -Fe

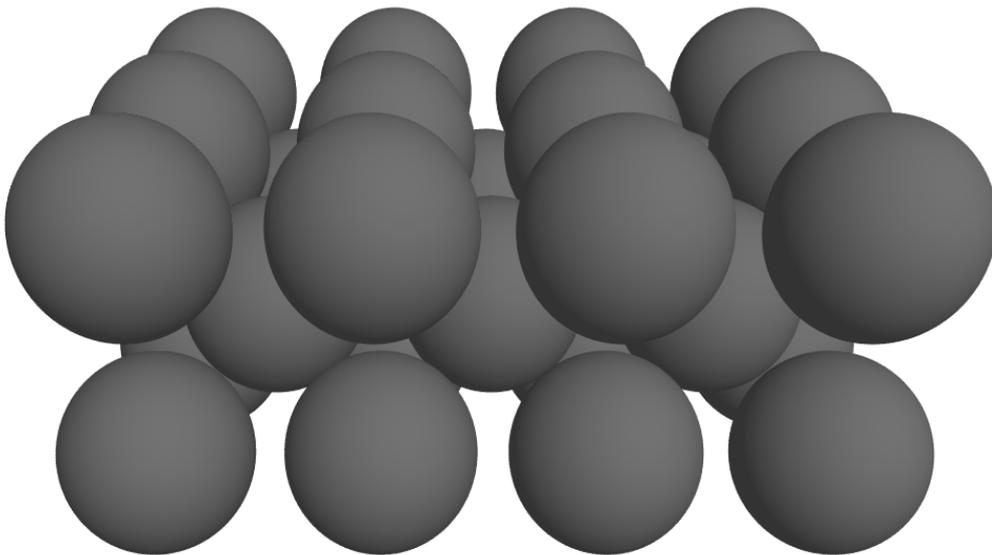


y
↑
z → x

Proiezione assonometria della cella elementare del ferro- α . (gli atomi hanno circa il 50% del raggio reale).



Rappresentazione prospettica della cella elementare CCC, senza usare il raggio di massimo impaccamento per gli atomi (circa 30% del raggio reale).

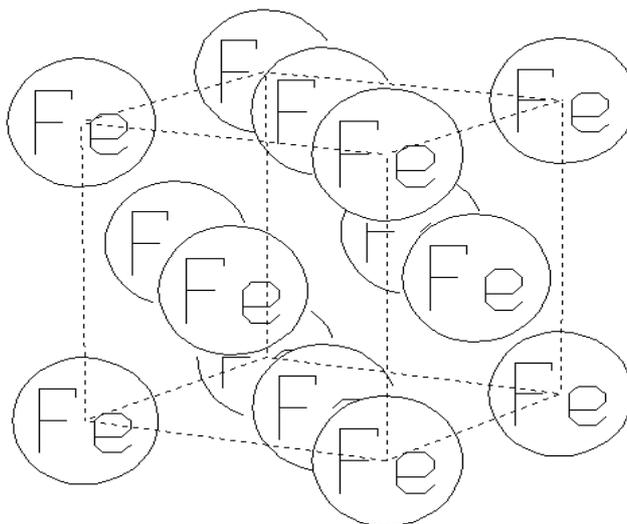


Rappresentazione a massimo impaccamento di tre strati (contenenti 6 celle elementari) del reticolo CCC (raggio reale).

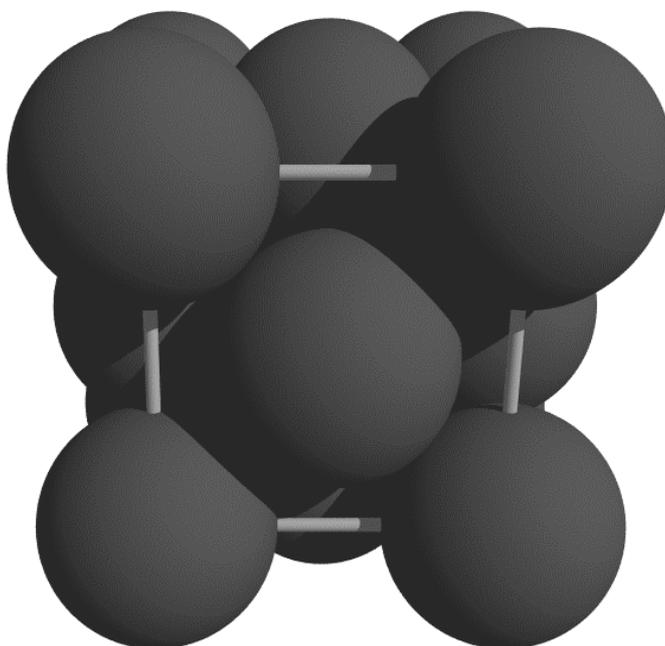
Altri metalli tra cui l'alluminio, il nichel, il rame e l'argento cristallizzano con **struttura cubica a facce-centrate (CFC)** mostrata in figura. Questa cella unitaria contiene mediamente quattro atomi. Nessun atomo giace all'interno della cella unitaria ma vi è un atomo al centro di ognuna delle sei facce, così che ogni atomo è condiviso anche da un'altra cella (contenuto in atomi = $6 \times 1/2 = 3$). A questi dobbiamo sommare gli otto atomi ai vertici, che contano per $1/8$ ($8 \times 1/8 = 1$) quindi in totale vi sono 4 atomi per cella. Il numero di coordinazione è il massimo raggiungibile con atomi dello stesso raggio e vale 12. La percentuale di spazio occupata è la più grande possibile in una struttura cristallina ad arriva al 74%, eguagliata soltanto da quella ottenibile nell'impaccamento esagonale compatto, come quello del titanio metallico.

Reticolo	cubico a facce centrate
Esempi	Fe- γ ($a_0=3,601$), Ag ($a_0=4,078\text{\AA}$), Al ($a_0=4,041\text{\AA}$), Cu ($a_0=3,608\text{\AA}$)
Numero di atomi per cella elementare	4
Numero di coordinazione	12
Distanza tra atomi piú vicini	$a_0 \cdot \sqrt{2} \cdot 0,5 = 0,707 \cdot a_0$
Coefficiente di impaccamento	$\sqrt{2} \cdot \pi / 6 = 0,74 = 74\%$

r-Fe



u
↑
z → x



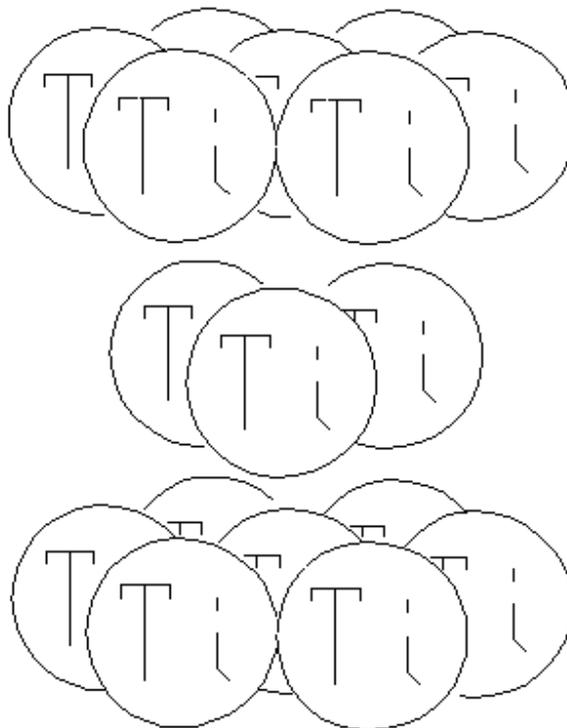
Celle elementare del ferro- γ , struttura stabile per il ferro metallico da 907 a 1400°C

Il reticolo esagonale compatto è caratterizzato da un cella elementare prismatica esagonale che contiene 12 atomi posizionati ai vertici e 3 atomi ai vertici di un triangolo equilatero posizionati a metà altezza nella cella elementare.

Per via della condivisione degli atomi ai vertici (ogni atomo conta per $\frac{1}{4}$), mediamente ogni cella elementare contiene 6 atomi.

Reticolo	esagonale compatto
Esempi	Ti, Mg, Be
Numero di atomi per cella elementare	6 (cella a base esagonale)
Numero di coordinazione	12
Distanza tra atomi più vicini	a_0
Coefficiente di impaccamento	$\sqrt{2} \cdot \pi / 6 = 0,74 = 74\%$

esagonale



y
 \uparrow
 $z \rightarrow x$

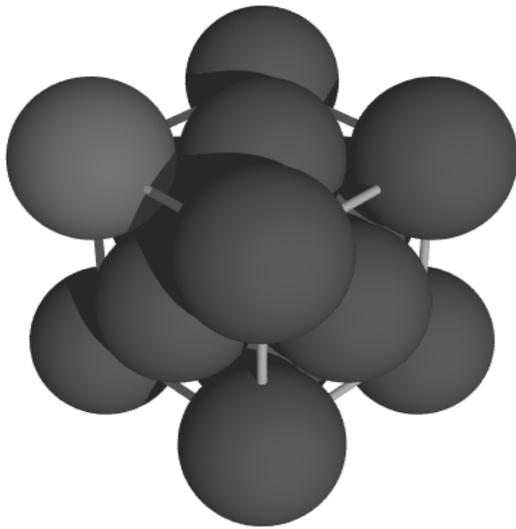
Cella elementare esagonale del titanio metallico. Gli strati piani a massimo impacchettamento sono opportunamente distanziati nel disegno per maggiore visibilità

Impaccamento atomico nei cristalli

Le dimensioni di un atomo hanno sempre un certo grado di indeterminazione, a causa della natura probabilistica dei movimenti elettronici sugli orbitali atomici, anche quelli più esterni o di valenza. Parlando dei gas abbiamo incontrato a proposito dell'equazione di van der Waals il parametro b , cioè il volume globale d'ingombro di una mole di gas, così che b/N_A , è una misura della grandezza di una molecola. Una misura approssimata del raggio di un atomo può essere stimata in base alla distanza alla quale la densità elettronica diventa minore di un certo valore, oppure usando il raggio della sfera che contiene una certa frazione della densità elettronica. Un terzo modo di misurare la grandezza di un atomo, che qui utilizzeremo, fa uso delle distanze interatomiche nei cristalli. Per esempio il raggio di un atomo metallico può essere

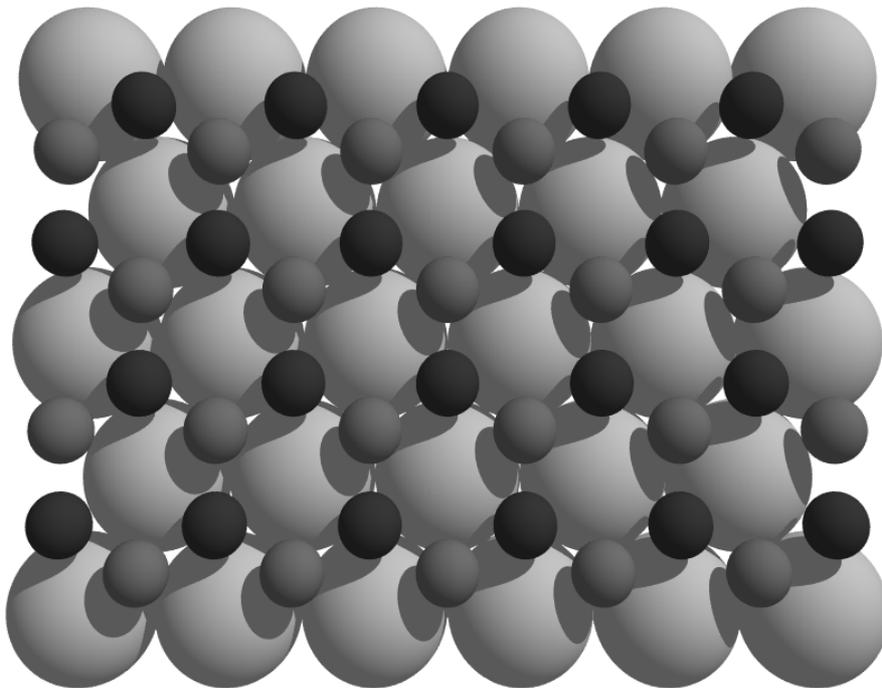
definito approssimativamente come la metà della distanza esistente tra il suo centro ed il centro dell'atomo a lui più vicino. Lo stesso concetto si può applicare ai cristalli ionici, in cui anione e catione hanno raggi diversi ma la loro somma è pari alla distanza di legame. Questo verrà ora illustrato mediante alcune strutture cristalline formate da atomi rappresentati da sfere perfette ed indeformabili poste a stretto contatto tra loro e cioè sfere che siano tra loro tangenti. Lo stesso concetto verrà usato per descrivere alcune strutture semplici di composti ionici, in cui ioni di un certo segno giacciono di solito negli interstizi del reticolo generato dagli ioni di segno opposto.

Nel caso di cristalli cubici contenenti un solo atomo per cella, la distanza tra atomi vicini è uguale al parametro di cella così che il raggio atomico è uguale ad $a/2$. Nel caso di celle CCC l'atomo centrale posto a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ "tocca" ciascuno degli otto atomi posti ai vertici della cella mentre questi non si toccano tra loro, come mostrato in figura. La distanza tra l'atomo posto all'origine e l'atomo centrale è data dalla metà della diagonale principale del cubo, pari a $\frac{\sqrt{3} \cdot a}{2}$, così che il raggio atomico vale $\frac{a \cdot \sqrt{3}}{2}$. Un analogo ragionamento per il reticolo CFC ci dimostra che il raggio atomico vale $\frac{a \cdot \sqrt{2}}{2}$.



Siamo ora in grado di calcolare il grado di occupazione dello spazio da parte degli atomi supposti sferici e tangenti. Il valore più alto si ottiene per un reticolo CFC ed è pari al 74% dello spazio occupato. Questo reticolo può essere descritto mentalmente anche in un modo del tutto diverso dal precedente.

Costruiamo un primo strato di atomi del cristallo ponendo le sfere su un piano nel modo più compatto possibile come mostrato in figura (disposizione 'a nido d'ape'). In questo modo ogni sfera è in contatto con altre sei sfere (strato A).



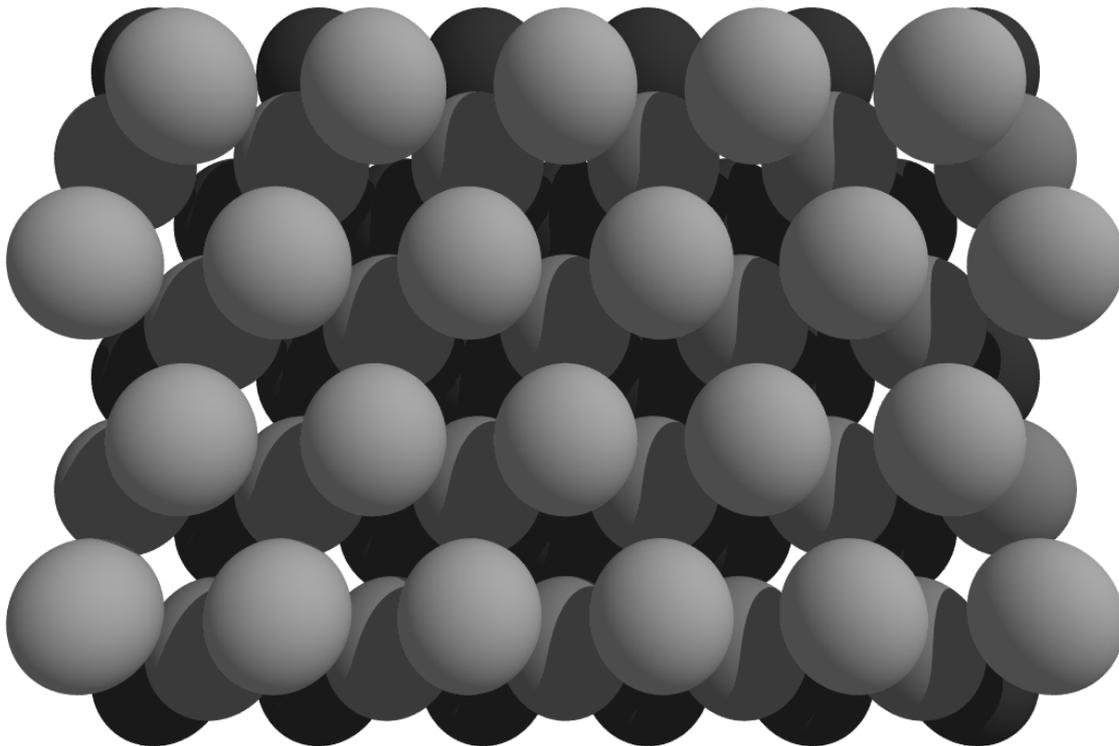
Disposizioni a massimo impaccamento di sfere

Costruiamo ora, sopra a questo primo strato, un secondo strato compatto di sfere in modo tale che ciascuna sfera sia in contatto con tre sfere sottostanti, ed unendo i centri di queste quattro sfere si ottiene un tetraedro. Per fare questo basta semplicemente porre le sfere al di sopra degli interstizi triangolari, come indicato in figura dalle sfere piccole chiare (disegnate con raggio minore per motivi di visibilità). Notiamo che solo la metà di questi interstizi viene riempita (strato **B**). Per quanto riguarda ora il terzo strato siamo di fronte a due possibilità. Le sfere possono essere poste o nel sito vuoto corrispondente alle sfere scure più grandi (in basso sul primo strato) ed in questo caso le sfere del terzo strato si trovano esattamente al di sopra delle sfere del primo strato (strato **A**) oppure nel sito dove sono posizionate le sfere scure (disegnate con raggio minore) ed in questo secondo caso le sfere del terzo strato si trovano in un nuovo sito che non corrisponde né al primo né al secondo strato (strato **C**).

Chiaramente d'ora in poi avremo due possibilità per ogni strato che verrà sovrapposto e si genereranno così un numero infinito di strutture aventi tutte la stessa densità. Le due strutture più semplici corrispondono alla sequenza periodica degli strati **...ABCABCABC...** e **...ABABABAB...**. La prima sequenza corrisponde alla struttura cubica a facce centrate (CFC) mentre la seconda sequenza dà luogo ad una struttura esagonale che viene chiamata struttura esagonale compatta (EC). In questa struttura gli atomi occupano il 74% dello spazio esattamente come nella CFC.

La relazione geometrica tra l'impilaggio CFC e la relativa cella elementare si può individuare meglio se si osserva la cella elementare lungo la diagonale principale del cubo, che infatti coincide con l'asse di impilaggio degli strati ABC.

La stessa relazione geometrica si individua più facilmente per la cella esagonale (vedi struttura Ti) il cui l'asse **c** coincide con la direzione di impilaggio ABAB.



Disposizione ABC di piani di sfere (impaccamento cubico compatto). Le sfere dei piani B e C sono disegnate più chiare e con diametro minore per motivi di visibilità.

I solidi ionici

I composti formati da atomi che abbiano elettronegatività notevolmente diversa sono prevalentemente ionici ed in prima approssimazione gli ioni possono essere trattati come sfere cariche rigide ed impenetrabili che occupano determinate posizioni del reticolo cristallino (si vedano i raggi ionici nell'Appendice). Tutti gli elementi dei Gruppi I e II della tavola periodica reagiscono con gli elementi dei Gruppi VI e VII per formare composti ionici che in maggioranza cristallizzano nel sistema cubico. Poiché le forze di attrazione elettrostatica sono intense e si trasmettono nello spazio in maniera isotropa ed a lunga distanza, i cristalli ionici sono solidi abbastanza duri, con alte temperature di fusione ed assai fragili. Tuttavia, se un cristallo ionico viene fuso, si ottiene la distruzione del reticolo cristallino e la conseguente mobilità degli ioni; i liquidi ionici sono infatti buoni conduttori dell'elettricità per tale motivo (conduzione ionica).

Molte strutture cristalline di tipo ionico possono essere descritte mediante l'occupazione degli spazi gli spazi vuoti (o cavità) che si originano da una disposizione ordinata di atomi nel cristallo. Ad esempio nella struttura compatta (sia CFC che EC) sono possibili due tipi di "vuoti" detti in maniera più scientifica **siti interstiziali**. Il primo è di tipo ottaedrico ed è formato da 6 sfere tangenti tra loro e posizionate ai vertici di un ottaedro regolare mentre il secondo è di tipo tetraedrico ed è formato da 4 sfere tangenti anche loro ai vertici di un tetraedro regolare.

Il sito ottaedrico giace a metà di ciascun lato della cella CFC ed al centro della cella stessa. Una cella ha dodici lati, ognuno dei quali è comune ad altre quattro celle, in tal modo il numero di siti ottaedrici sarà $12 \times 1/4 = 3$; a questi tre siti bisogna aggiungere il quarto al centro della cella coordinate $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, dunque il numero di siti ottaedrici è esattamente uguale al numero degli atomi. Il sito tetraedrico giace all'interno di quattro sfere dell'impacchettamento, disposte una su di un vertice e le altre 3 al centro delle facce che convergono su questo stesso vertice; ad esempio in coordinate $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Essendovi 8 vertice ogni cella elementare, vi saranno 8 siti tetraedrici, pari quindi al doppio degli atomi. Analoghe considerazioni possono dimostrare che vi sono anche nel reticolo EC i siti ottaedrici sono pari al numero degli atomi e quelli tetraedrici pari al doppio degli atomi. Nella struttura compatta CCC sono presenti solo siti ottaedrici mentre in una struttura cubica primitiva sono presenti siti a coordinazione 8 (siti cubici), all'interno della cella stessa $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Usando la geometria elementare possiamo calcolare il massimo raggio **r** permesso ad un atomo affinché possa occupare questo sito senza deformare gli atomi vicini cioè affinché sia a loro tangente. I risultati ci portano a dedurre interessanti rapporti di tolleranza per l'occupazione dei siti, come da tabella (il raggio degli atomi che formano il reticolo viene posto eguale a 1) :

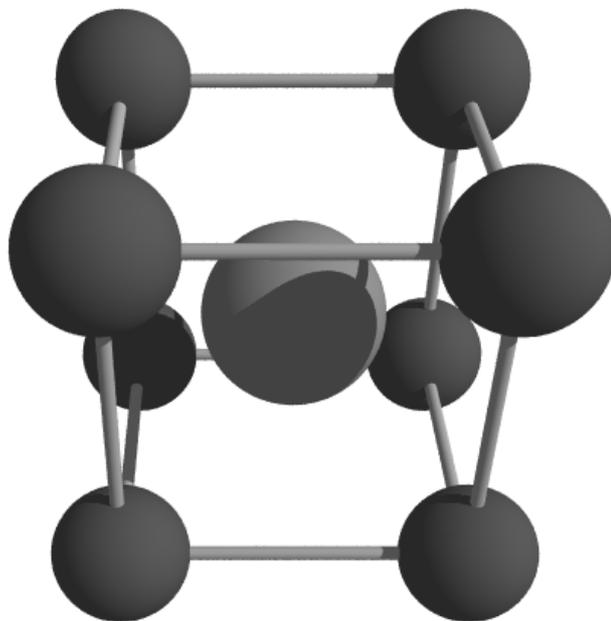
Tipo di interstizio	Raggio massimo dell'interstizio
cubico	0,73
ottaedrico	0,414
tetraedrico	0,225

Non solo, possiamo ora descrivere la struttura di molti solidi ionici in base all'occupazione da parte di cationi (più piccoli) dei siti di un reticolo di anioni (più grandi), anche se talvolta i ruoli sono invertiti e gli anioni occupano gli interstizi di un reticolo di cationi.

Saranno qui di seguito descritte strutture ioniche con simmetria cubica rappresentative di classi di composti isostrutturali, alcune delle quali presentano per motivi mineralogici un nome convenzionale. Esse sono

- cloruro di cesio (CsCl)
- cloruro di sodio (NaCl)
- zincoblenda (ZnS)
- fluorite (CaF₂)
- perovskite (BaTiO₃)
- spinello (MgAl₂O₄)

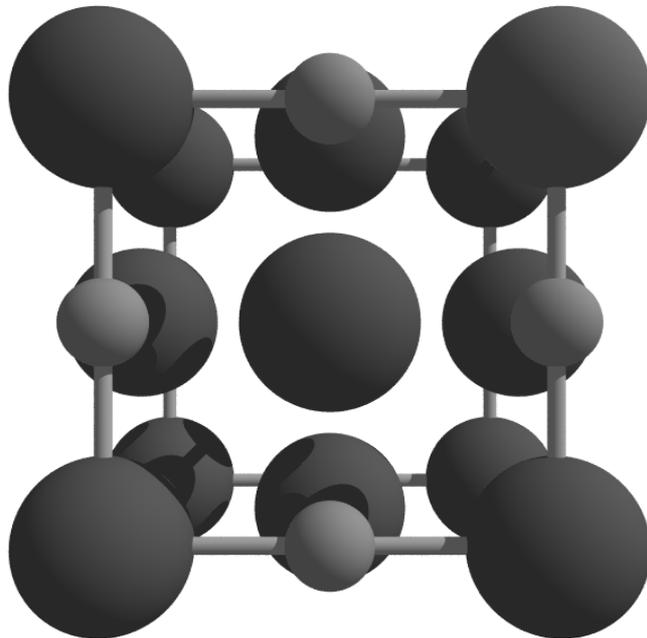
La struttura del cloruro di cesio: CsCl possiede la più semplice struttura cristallina di tipo ionico. Questa stessa struttura viene osservata in alcuni altri sali come CsBr, NH_4Cl e TlBr ma anche in alcune delle cosiddette leghe stechiometriche (che contengono un rapporto molare esatto di 1 a 1 di due metalli) come CuZn, AuZn e MgHg. La struttura del CsCl è basata su di un reticolo cubico primitivo di ioni cloro (Cl^-) mentre lo ione cesio (Cs^+) è sistemato al centro del cubo. Il numero di coordinazione del cesio è 8. Il rapporto tra i raggi del catione e dell'anione è pari a 0,93, superiore a 0,73. Questo fatto indica una certa deformazione del reticolo anionico, che non è più esattamente 'close packed'



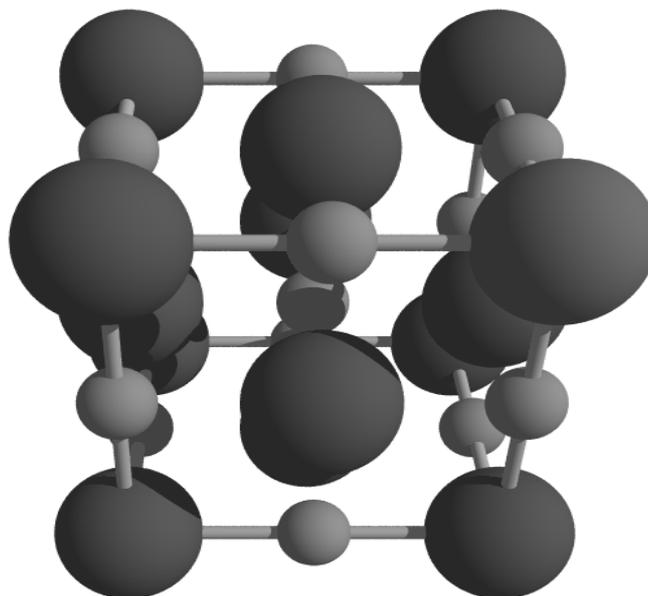
La struttura del cloruro di sodio: la struttura di NaCl , o salgemma, è molto comune per i sali 1:1. Tra i molti solidi che adottano questa struttura vi sono AgCl , KCl , KBr , LiCl , e NH_4I (ioduro d'ammonio) con cationi ed anioni monovalenti; BaO , BaS (solfuro di bario) e MgO con cationi +2 ed anioni -2, VN (nitruro di vanadio) con catione +3 ed anione -3 e ZrC (carburo di zirconio) con catione ed anione formalmente +4 e -4. La struttura NaCl è basata su di un reticolo CFC di anioni (Cl^-) che utilizza gli interstizi ottaedrici per ospitare gli ioni sodio (Na^+). Gli interstizi sono situati al centro della cella elementare e sul punto mediano di ogni lato. Tutti questi interstizi si equivalgono nella struttura, ma noi considereremo dapprima l'interstizio al centro della cella. Uno ione posizionato in questo interstizio possiede sei prossimi vicini ed un numero di coordinazione di sei.

Gli ioni Na^+ posizionati sui punti mediani degli spigoli sono anche in interstizi ottaedrici, ma diventa necessario considerare alcune celle adiacenti per evidenziare l'ottaedro. Nella struttura di NaCl , tutti gli interstizi ottaedrici nel reticolo sono occupati da ioni Na^+ .

In analogia alla struttura di CsCl , interpretabile sia con gli ioni Cs^+ che Cl^- ai vertici della cella, il reticolo di NaCl può essere interpretato in modo alternativo, cioè con gli ioni Na^+ formanti un reticolo CFC e gli ioni Cl^- negli interstizi ottaedrici.



Proiezione della struttura NaCl lungo l'asse di cella (Ioni Na sfere piccole chiare, ioni Cl sfere grandi scure)

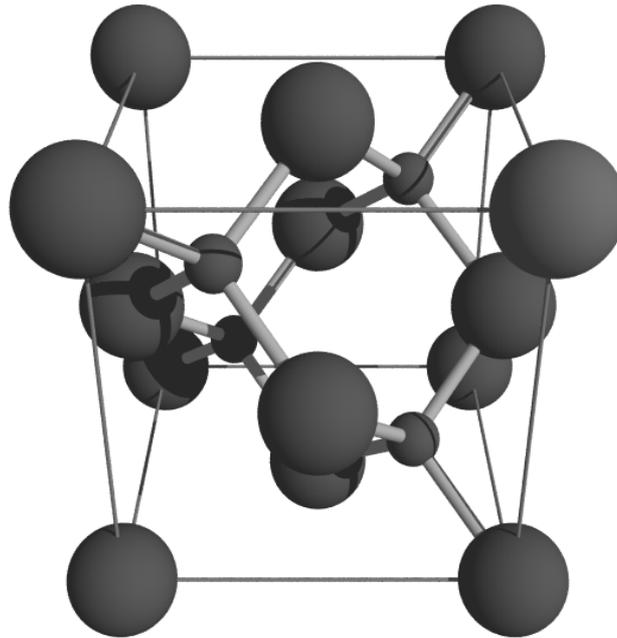


Visione prospettica della struttura del cloruro di sodio, NaCl

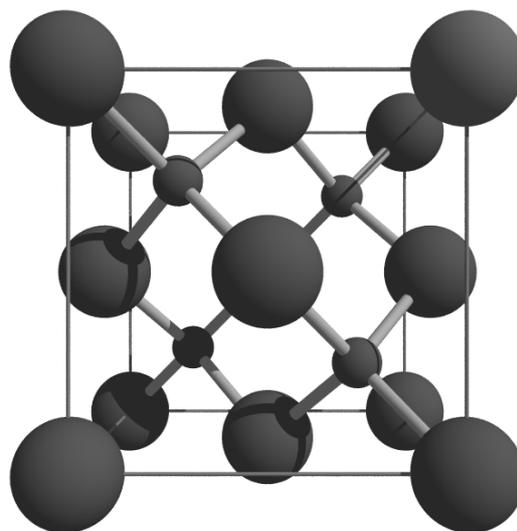
La struttura della zincoblenda: il solfuro di zinco cristallizza pure con un reticolo CFC. In questo caso gli ioni S^{2-} sono disposti sui punti reticolari di un reticolo CFC ma gli ioni Zn^{2+} non sono posizionati negli interstizi di tipo ottaedrico. Al contrario questi si situano in un interstizio che possiede quattro prossimi vicini. I quattro prossimi vicini possono essere considerati ai vertici di un tetraedro. Ci sono 8 interstizi tetraedrici nella cella unitaria CFC, e metà di essi è occupata da ioni Zn^{2+} nella struttura della zincoblenda.

Il numero di coordinazione di ciascun ione nella struttura della zincoblenda è quattro. Ogni cella elementare contiene quattro ioni S^{2-} in posizioni CFC, esattamente come la cella elementare nella struttura di NaCl contiene quattro ioni Cl^- . I quattro ioni Zn^{2+} non sono condivisi con celle adiacenti e quindi il rapporto tra gli ioni Zn^{2+} e S^{2-} risulta 4:4 o 1:1. Altri sali che adottano questa struttura sono BeS (solfo di berillio), HgS (solfo mercurio), CuCl (cloruro rameoso), CuBr e AgI.

Esiste inoltre in natura una forma esagonale di ZnS, detta wurzite, in cui gli ioni S^{2-} si dispongono secondo un impacchettamento esagonale compatto e nella metà degli interstizi tetraedrici si situa lo ione zinco.

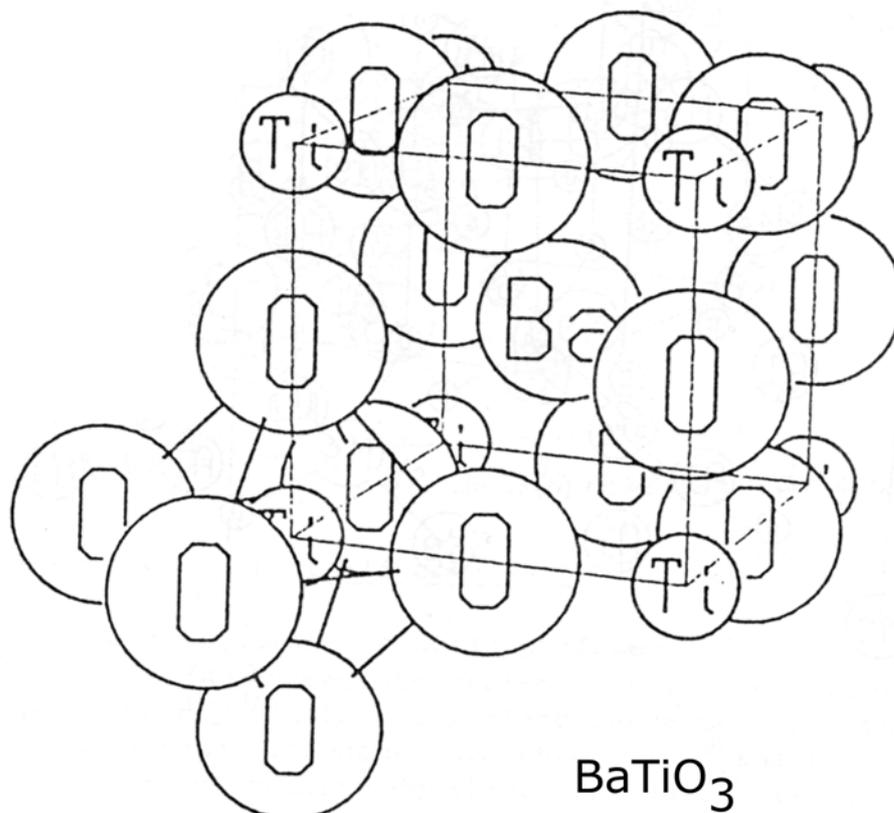


Prospettiva della cella elementare del solfuro di zinco cubico (ioni piccoli zinco, ioni grandi zolfo) lungo una direzione inclinata (sopra) e lungo l'asse di cella (sotto)



La struttura della fluorite (CaF₂) : nella struttura della fluorite (CaF₂ fluoruro di calcio) si può visualizzare la cella elementare in modo che gli ioni Ca²⁺ siano disposti secondo un reticolo CFC con gli ioni F⁻ al centro di tutti gli interstizi tetraedrici. Questo implica un rapporto tra Ca²⁺ ed F⁻ di 4:8, cioè di 1:2 come nella formula CaF₂. Altri sali 1:2 che adottano questa struttura sono BaF₂ (fluoruro di bario), SrCl₂ (cloruro di stronzio), ZrO₂ (biossido di zirconio) e HfO₂ (biossido di afnio). I numeri di coordinazione per gli ioni nella fluorite sono otto per il Ca²⁺ e quattro per il F⁻. I sali con un rapporto 2:1 e con una carica anionica di grandezza doppia rispetto alla carica cationica, come Li₂O, Na₂O e Na₂S possono adottare la struttura dell'antifluorite (la stessa della fluorite ma con le posizioni degli anioni e dei cationi invertite).

La struttura della perovskite : corrisponde ad una struttura cubica di lato attorno a 4Å, con stechiometria ABO₃. A è un catione tipicamente di raggio ionico significativamente maggiore di B. Se A è bivalente allora B deve essere tetravalente (es. CaTiO₃); se A è monovalente allora B deve essere pentavalente (es. LiNbO₃); infine se A è trivalente anche B deve essere trivalente (es. LaCrO₃). Questa struttura può essere descritta posizionando nel mezzo di ogni spigolo della cella elementare cubica l'ossigeno, al centro del cubo lo ione grande A ed ai vertici del cubo lo ione piccolo B. Lo ione piccolo B risulta in coordinazione ottaedrica con sei ioni ossigeno e lo ione A in coordinazione 12.



Struttura della perovskite BaTiO₃

La struttura dello spinello : Si tratta di una struttura cubica con costante di cella circa 8Å: il minerale spinello è un alluminato di magnesio di formula MgAl₂O₄; la formula generale è AB₂O₄, dove A e B sono cationi entrambi di piccolo raggio ionico. Gli ioni ossigeno si dispongono con buona approssimazione secondo un impacchettamento cubico compatto, di cui gli ioni A e B occupano in maniera ordinata una parte sia degli interstizi ottaedrici che tetraedrici. Esistono ben 8 unità formula per cella elementare, cosicché la formula per cella elementare dello spinello è Mg₈Al₁₆O₃₂.

I solidi covalenti

In questi solidi gli atomi sono legati tra loro da legami covalenti piuttosto che da forze elettrostatiche o da elettroni di valenza delocalizzati che funzionano nei metalli quasi come una "colla". L'esempio più classico di cristallo covalente è il diamante che appartiene al sistema cubico a facce centrate. La configurazione elettronica del carbonio nel suo stato fondamentale è $1s^2 2s^2 2p^2$ ma esso può legare altri atomi facendo uso dei suoi quattro orbitali ibridi sp^3 diretti verso i vertici di un tetraedro. Ciascun atomo di carbonio si legherà così covalentemente con altri quattro atomi di carbonio disposti tetraedricamente per dare l'edificio cristallino del diamante, mostrato in figura. I cristalli covalenti sono anche chiamati per ovvie ragioni "cristalli reticolari". In un certo senso ogni atomo di un cristallo covalente fa parte di una molecola gigante che è il cristallo stesso. Questi cristalli fondono a temperature molto alte a causa della notevole forza del legame covalente.

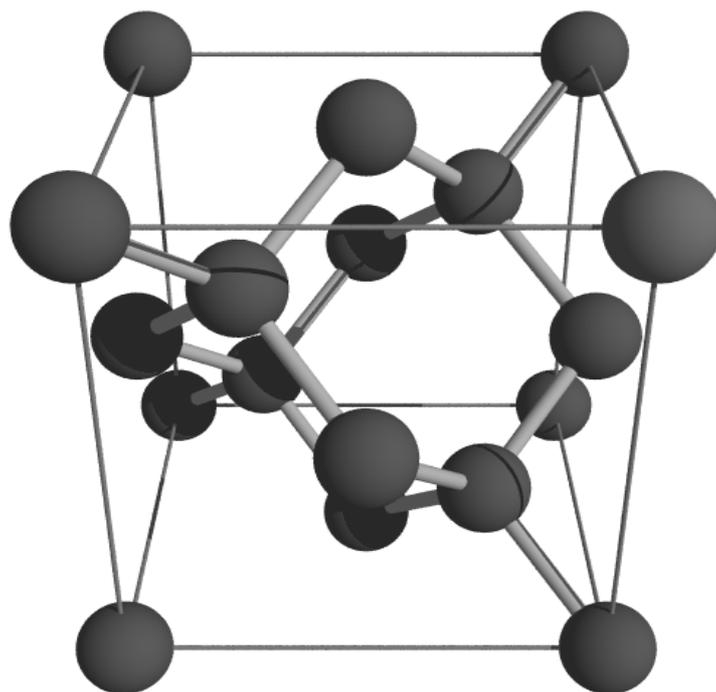
La struttura del diamante :Nella sezione precedente abbiamo citato la stabilità della struttura tetracoordinata della zincoblenda per alcuni sali. La stessa struttura è stabile per solidi che possiedano una componente di legame covalente. Il diamante è un esempio di cristallo completamente covalente che adotta la stessa struttura della zincoblenda, dove ogni sito di uno ione Zn^{2+} e S^{2-} viene ora occupato da un atomo di carbonio. Ogni atomo di carbonio si lega covalentemente mediante la condivisione di un doppietto elettronico a quattro atomi di carbonio prossimi vicini, con il risultato di formare un reticolo che si estende per un enorme numero di celle elementari in ogni direzione, formando un cristallo con reticolo covalente. La struttura del diamante, formata da energici legami tra atomi di carbonio che costituiscono un reticolo tridimensionale rigidamente interconnesso, lo rende molto resistente alla deformazione e perciò estremamente duro. Il diamante è tra le più dure sostanze conosciute e trova un esteso uso nell'industria per il taglio di altri materiali. La struttura del diamante viene pure adottata dal silicio e dal germanio.

Nel 1970 la General Electric annunciò la sintesi di diamanti di circa un carato con qualità di gemma ; il processo era basato sull'inseminazione di minuscoli germi cristallini, non più grandi del punto alla fine di questa frase. Questi germi cristallini sono sottoposti, assieme al catalizzatore metallico e ad una carica di diamanti sintetici ad alte temperature e pressioni all'interno di una speciale pressa. All' alta temperatura di fusione del metallo, la polvere di diamante si scioglie mentre l'estremità del recipiente che contiene il germe cristallino viene tenuta a temperatura inferiore, in modo che il germe non si ridissolva. Controllando accuratamente la temperatura e la pressione si può provocare la migrazione degli atomi di carbonio dalla polvere di diamante attraverso il metallo catalitico fuso e infine la loro rideposizione sul germe cristallino e l'accrescimento di un singolo cristallo di diamante.

Alcuni scienziati della Università dello Stato della Pennsylvania, descrissero, in una relazione del 1986, un processo di ricoprimento di oggetti con sottili pellicole di diamante sintetico, aprendo la strada a rivoluzionari sviluppi nel campo dell'elettronica, dell'ottica, delle lavorazioni meccaniche, dell'industria chimica e della tecnologia militare. La pellicola di diamante è oggi diventata un materiale di uso comune: nonostante il suo aspetto di ricoprimento traslucido essa migliora radicalmente le proprietà degli oggetti che riveste.

La struttura e la durezza del diamante possono essere imitate da una forma del nitrato di boro (BN), che possiede la struttura della zincoblenda. I legami in questa struttura sono principalmente covalenti e circa della stessa energia di quelli del diamante; questo fatto produce una struttura con reticolo covalente avente una durezza paragonabile a quella del diamante.

Quando sono richiesti abrasivi meno costosi del diamante o del nitrato di boro si ricorre al carburo di silicio, SiC , più comunemente noto con il nome commerciale di "carborundum". Il carburo di silicio cristallizza con diverse modificazioni; tra queste ve ne è una isostrutturale con la zincoblenda mentre altre sono strettamente correlate. I legami sono leggermente più deboli di quelli del diamante e quindi il carburo di silicio non ne possiede la stessa durezza, tuttavia esso è prodotto economicamente da sabbia e carbone.



Reticolo del diamante

Tutti gli atomi nella cella elementare

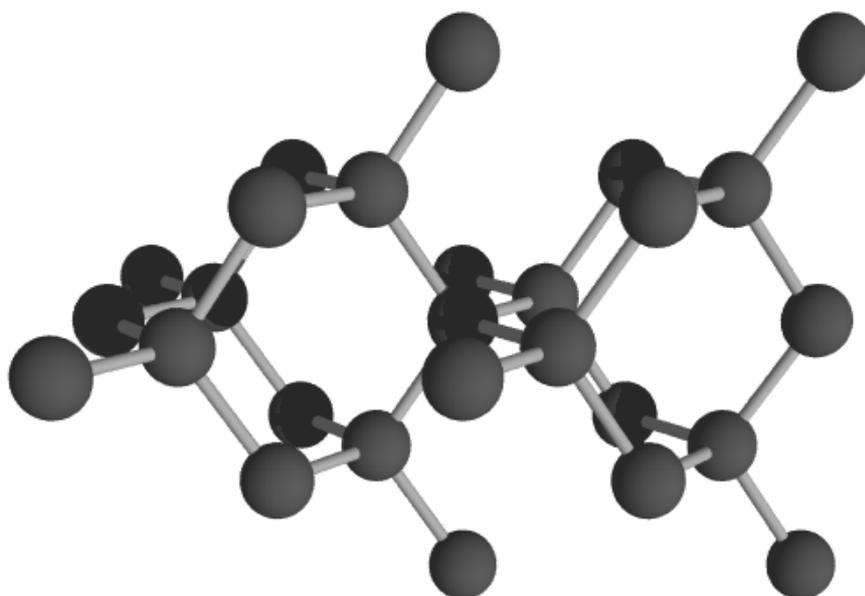
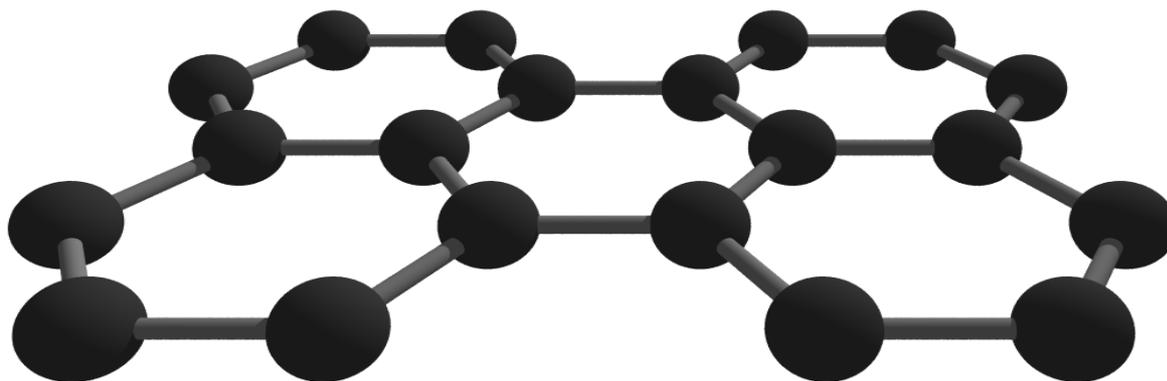


Immagine prospettica del reticolo diamante

La struttura della grafite

La grafite, l'altra forma del carbonio elementare, adotta una struttura covalente molto diversa a cui corrispondono diverse proprietà fisiche. Questa struttura è costituita da strati planari di atomi di carbonio formanti un reticolo a maglie esagonali. Un cristallo di grafite è costituito da questi strati di atomi di

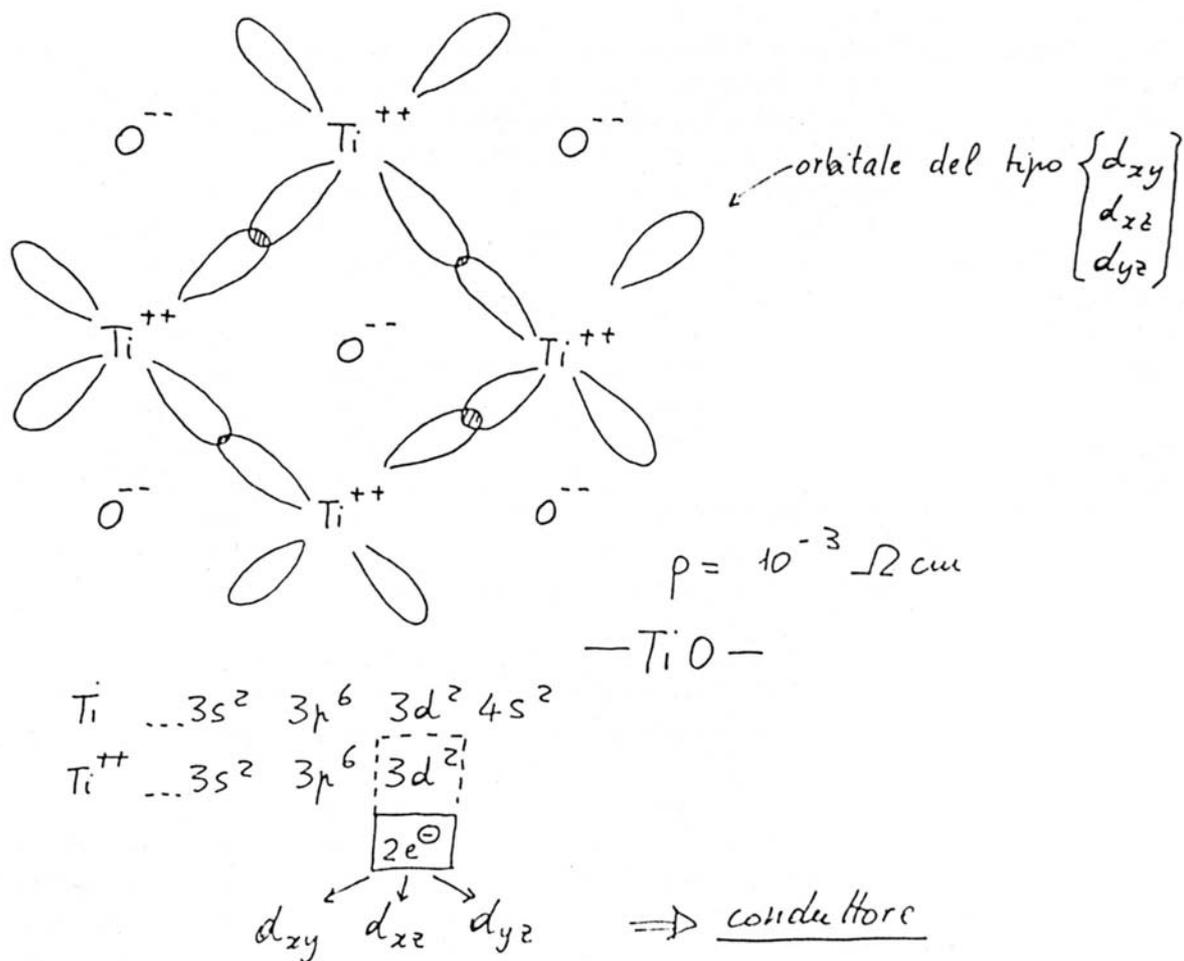
carbonio impilati parallelamente tra loro con una distanza interplanare di 3.35\AA mentre i singoli atomi di carbonio distano tra loro di $1,42\text{\AA}$. Questa distanza di legame è minore di quella trovata nel diamante ed è molto simile a quella trovata nell'anello benzenico ($1,39\text{\AA}$), fatto che indica che esiste un legame intermedio tra il semplice ed il doppio tra i carboni. Il legame atomico sui piani è molto energico mentre il legame tra piani è molto debole; di conseguenza i piani scorrono facilmente gli uni sugli altri conferendo alla grafite untuosità e scivolosità al tatto. La sua struttura rende la grafite utilizzabile come lubrificante solido e nelle matite, dove gli strati di grafite scorrendo si staccano dalla superficie e rimangono aderenti alla carta. A causa della sua struttura così differente nelle diverse direzioni, la grafite è fortemente anisotropa, essendo un conduttore nella direzione dei piani ma un isolante perpendicolarmente ad essi. Il solfuro di molibdeno MoS_2 possiede una struttura stratificata simile a quella della grafite; è stato usato come additivo per lubrificanti di motori, in particolare poiché esso è solido e non mostra alcun apprezzabile cambio di viscosità con la temperatura.



Un elettrone originariamente presente sull'atomo di sodio è stato ceduto al cloro e si trova quindi confinato nella la barriera di potenziale di quest'ultimo. Non vi sono quindi a disposizione elettroni di energia sufficiente a superare le barriere di potenziale atomico e a formare delle bande. A rigore quindi la teoria delle bande risulta inadatta a questi solidi: tuttavia alcuni elettroni possono bucare queste barriere di potenziale per effetto tunnel (la loro funzione d'onda non si annulla al di là della barriera) soprattutto quando gli atomi sono a distanza ravvicinata (non dimentichiamo che nei solidi con struttura del tipo NaCl gli anioni ed i cationi sono disposti secondo un impacchettamento cubico compatto). Nel caso NaCl , ad esempio, gli orbitali $3p$ dello ione Cl^- possono in qualche modo interagire tra di loro per formare una banda sottile $3p$ di valenza, che risulta formata solo da orbitali anionici ed è completamente piena.

In analogia gli orbitali $3s$ e $3p$ del sodio possono sovrapporsi per formare una banda ad elevata energia completamente vuota (banda di conduzione). Data la grande differenza di elettronegatività tra Na e Cl , gli orbitali di origine di queste bande si trovano ad energie molto diverse e così anche le relative bande di conduzione e di valenza sono separate da un forte energy gap. Per il cloruro di sodio esso è stato stimato in 8.5 eV ; per il fluoruro di litio (maggiore differenza di elettronegatività) le misure forniscono un valore attorno a 11 eV . La banda di valenza risulta comunque completamente occupata e quindi non è in grado di condurre elettricità, così come la banda di conduzione, essendo completamente vuota.

In alcuni composti di metalli di transizione, anche di carattere ionico, si verifica però la presenza di orbitali d parzialmente occupati negli ioni metallici. In alcune situazioni strutturali questi orbitali si sovrappongono per dare una o più bande d , di cui una parzialmente occupata, e i materiali acquistano quindi una conduttività di tipo metallico. In altri casi la sovrapposizione tra orbitali d è molto limitata e gli orbitali rimangono effettivamente localizzati sugli atomi. Un esempio della prima situazione può essere fornito da TiO e VO , ossidi ionici con struttura tipo NaCl . Gli orbitali d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} degli ioni bivalenti (Ti^{++} , V^{++}) si sovrappongono fortemente in modo da formare un'ampia banda solo parzialmente occupata, di conseguenza questi ossidi possiedono una conducibilità quasi metallica ($R=10^{-3}\ \Omega\text{cm}$).



Un esempio della seconda situazione può essere fornito dall'ossido di nichel, NiO, anch'esso avente la struttura del salgemma (NaCl). Gli orbitali d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} dello ione Ni^{++} risultano completamente occupati e quindi anche la relativa banda d risulta saturata da $6N$ elettroni e non può condurre. Gli orbitali $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} risultano occupati da due elettroni nello ione nichel, però non vi è evidenza di alcuna sovrapposizione di questi orbitali per formare una banda reticolare. Il fatto può essere spiegato in base alla forma di questi due orbitali ed alla loro orientazione nel reticolo, infatti essi possiedono lobi diretti esattamente verso le posizioni reticolari dell'ossigeno il quale impedisce con la sua presenza ogni sovrapposizione tra questi orbitali d. NiO quindi ha una resistività elettrica molto alta ($10^{14} \Omega \text{ cm}$).

Risulta difficile stabilire a priori dei criteri per la formazione di bande "d" nei solidi ionici dei metalli di transizione; alcune regole generali indicano che questa formazione viene facilitata da una carica ionica bassa sul catione, dall'appartenenza del metallo alla 2a o 3a serie di transizione, dalla posizione a sinistra nella stessa serie. I primi due fattori sono relativi all'estensione spaziale degli orbitali "d", che aumenta appunto come indicato, mentre il terzo fattore è collegato direttamente al riempimento elettronico degli orbitali e quindi delle bande.

Quindi TiO è metallico mentre TiO_2 è un isolante, MoO_2 è un semiconduttore mentre MoO_3 è un isolante, Cr_2O_3 è un cattivo conduttore mentre i rispettivi sesquiossidi di Mo e W sono buoni conduttori. Inoltre un anione meno elettronegativo favorisce, come accennato prima, un avvicinamento di bande ed anche la loro sovrapposizione, infatti NiO risulta un cattivo conduttore al contrario di NiS, NiSe e NiTe.

Alcuni composti di metalli di transizione in cui il metallo sia presente in due stati di ossidazione risultano conduttori elettrici, come ad esempio NiOx, ossido di nichel in cui una parte del Ni si trova a valenza 3 (quindi $x > 1$). NiO stechiometrico può essere considerato un semiconduttore intrinseco, tuttavia se viene

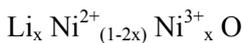
riscaldato a 1000°C esso si combina con l'ossigeno atmosferico (il colore passa dal verde pallido al nero) e diventa un discreto conduttore elettrico (NiO_x). La formula di quest'ultimo ossido può essere scritta come:



dove '□' indica una lacuna nei siti cationici a coordinazione ottaedrica. Ioni O⁻ vengono aggiunti alla superficie di NiO mentre alcuni ioni Ni diffondono verso la superficie in modo da bilanciare la carica lasciando contemporaneamente vacanza cationiche all'interno del solido.

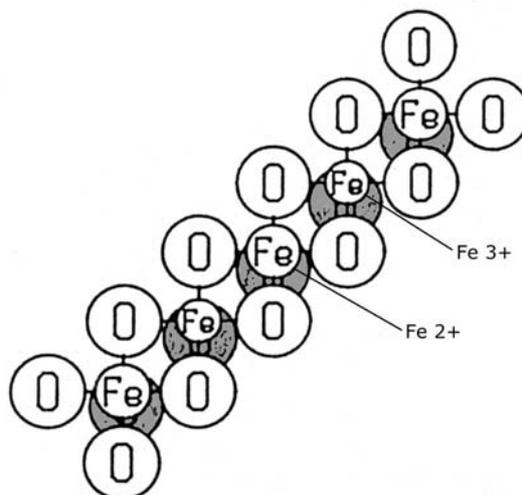
Essenzialmente NiO_x risulta un conduttore in quanto elettroni possono essere trasferiti dagli ioni Ni²⁺ agli ioni Ni³⁺ adiacenti secondo un meccanismo di 'salto elettronico' che lascia dietro di se una lacuna. Infatti questo materiale veniva in passato considerato un semiconduttore di tipo 'p', mentre oggi viene definito come un semiconduttore a salto elettronico (hopping semiconductor); infatti il processo di scambio Ni²⁺/Ni³⁺ risulta attivato termicamente e quindi è fortemente dipendente dalla temperatura. Nel modello a bande dei solidi questo corrisponderebbe ad una scarsa sovrapposizione di orbitali 'd' che crea una banda 'd' estremamente stretta o livelli 'd' ancora localizzati sui singoli ioni.

Lo svantaggio di usare NiO_x come semiconduttore risiede nel fatto che la sua conducibilità è difficile da regolare, dipendendo sia dalla temperatura che dalla pressione parziale dell'ossigeno. Per superare questa difficoltà sono stati introdotti in tempi recenti i semiconduttori a valenza controllata, in cui la concentrazione di Ni³⁺, ad esempio, dipende non dalla temperatura ma dall'aggiunta controllata di elementi monovalenti, ad esempio Li⁺, con funzione di drogante. Li₂O reagisce infatti con NiO e O₂ formando una soluzione solida di composizione :



in cui il rapporto tra gli ioni nichel trivalenti e bivalenti e quindi la conducibilità, dipendono dalla quantità di ioni litio. L'ordine di grandezza della conducibilità varia in modo enorme, da $\approx 10^{-10}$ per x=0 a $\approx 10^{-1}$ per x=0.1 (Ωcm)⁻¹ a 25°C.

Oltre alla presenza di ioni di metalli di transizione con due valenze diverse (es. Fe²⁺ e Fe³⁺) la conduzione risulta influenzata dalla struttura reticolare del solido attraverso le possibilità di sovrapposizioni "d"; ad esempio sia Fe₃O₄ che Mn₃O₄ possiedono una struttura del tipo dello spinello, tuttavia il primo possiede una conducibilità quasi metallica mentre il secondo è un isolante. Nell'ossido di manganese tutti gli ioni Mn²⁺ sono disposti nei siti a coordinazione tetraedrica mentre tutti gli ioni Mn³⁺ sono contenuti nei siti a coordinazione ottaedrica (spinello normale), mentre nell'ossido di ferro gli ioni ferrici sono contenuti per metà nei siti tetraedrici e per metà nei siti ottaedrici, assieme agli ioni ferrosi (spinello inverso). I siti a coordinazione ottaedrica sono adiacenti nella struttura dello spinello, mentre la distanza tra siti ottaedrici e tetraedrici è maggiore (si riconsideri la figura relativa).



Capitolo 3 : I diagrammi di stato

MICROSTRUTTURA DEI MATERIALI E DIAGRAMMI DI STATO

I grani cristallini

Abbiamo considerato fino a qui la struttura cristallina come ripetizione infinita di milioni di atomi che si origina da qualunque punto interno al cristallo, senza soluzione di continuità. Sappiamo tuttavia che qualunque cristallo possiede dimensioni finite, che in realtà si rivelano piuttosto minute. Ad eccezione dei manufatti dell'industria dei semiconduttori, che sono per necessità monocristallini, i materiali di importanza tecnologica sono costituiti per lo più da un conglomerato di moltissimi piccoli cristalli. Fanno eccezione a questa regola i polimeri amorfi o parzialmente cristallini e i vetri.

Prima di poter discutere dei materiali policristallini, dobbiamo domandarci che cosa succede effettivamente al confine tra un cristallo e l'altro. La disposizione regolare di un cristallo deve necessariamente concludersi in modo irregolare, laddove inizia una nuova disposizione regolare, orientata in una differente direzione. I materiali policristallini sono quindi effettivamente costituiti da un aggregato di minuti grani cristallini. Ogni grano è un regolare cristallo con una disposizione ordinata di atomi al suo interno, tuttavia questi cristalli non sono stati in grado di formare le caratteristiche facce piane dei cristalli accresciutisi con spazio a sufficienza. La forma di questi grani è quindi molto irregolare.

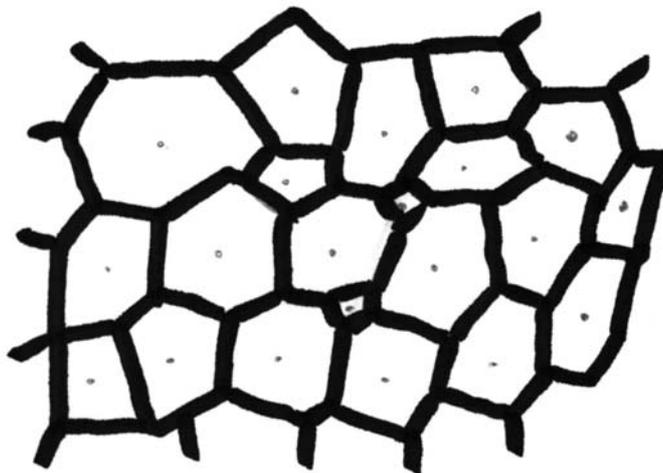


Fig. Schema di un assemblaggio di grani cristallini in un materiale policristallino (ad es. un metallo). I bordi di grano sono evidenziati in grassetto. I punti neri al centro dei grani indicano i nuclei originari di accrescimento.

I solidi metallici sono tipici esempi di sostanze microcristalline: forma e dimensioni dei grani dipendono dai trattamenti termici di solidificazione e cristallizzazione a cui il campione metallico è stato sottoposto. Soltanto alcune delle proprietà elettriche sono marginalmente interessate da forma e dimensione dei grani e da altri parametri microstrutturali in un metallo puro ; più importante dal punto di vista elettrico è lo studio delle miscele di grani cristallini di due o più fasi che derivano dalla combinazione chimica di due o più elementi. Questo studio è reso possibile dall'esame dei cosiddetti 'diagrammi di stato' che ci permette di

interpretare e prevedere la variazione delle proprietà elettriche con la composizione della miscela e i trattamenti termici che è in questo secondo caso molto più marcato.

Iniziamo a esaminare a questo fine le strutture cristalline e i parametri reticolari delle forme stabili di alcuni metalli significativi, indicati nella seguente tabella.

Metallo	Struttura	Parametro di cella (Å)
Ag	CFC	4,078
Al	CFC	4,041
Au	CFC	4,074
Be	EC	2,283 ; 3,607 (*)
Cd	EC	2,973 ; 5,606
Co	EC	2,514 ; 4,105
Cr	CCC	2,878
Cu	CFC	3,608
Fe	CCC	2,861
K	CCC	5,333
Mg	EC	3,203 ; 5,196
Na	CCC	4,240
Ni	CFC	3,514
Pb	CFC	4,941
W	CCC	3,158
Zn	EC	2,658 ; 4,934

(*) I due parametri che compaiono per le strutture EC si riferiscono ai valori di a_0 e c_0 .
 Legenda:
 EC = Esagonale Compatto ; E = Esagonale semplice; ER = Esagonale Romboedrico CCC = Cubico a Corpo Centrato ; C = Cubico semplice; CFC = Cubico a Facce Centrate T = Tetragonale ; O = Ortorombico.

STRUTTURE DEGLI ELEMENTI METALLICI

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li CCC	Be EC											B	C	N
Na CCC	Mg EC											Al CFC	Si	P
K CCC	Ca CFC	Sc EC	Ti EC	V CCC	Cr CCC	Mn C	Fe CCC	Co EC	Ni CFC	Cu CFC	Zn EC	Ga T	Ge	As
Rb CCC	Sr CFC	Y EC	Zr EC	Nb CCC	Mo CCC	Tc EC	Ru EC	Rh CFC	Pd CFC	Ag CFC	Cd EC	In T	Sn T	Sb
Cs CCC	Ba CCC	La* EC	Hf EC	Ta CCC	W CCC	Re EC	Os EC	Ir CFC	Pt CFC	Au CFC	Hg ER	Tl EC	Pb CFC	Bi ER

*Ce CFC	Pr E	Nd E	Pm E	Sm ER	Eu CCC	Gd EC	Tb EC	Dy EC	Ho EC	Er EC	Tm EC	Yb EC	Lu EC
------------	---------	---------	---------	----------	-----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Le soluzioni solide

Molti metalli che si sciolgono allo stato fuso formano una soluzione solida quando il liquido solidifica. In parecchi casi si ha una semplice sostituzione di atomi nelle posizioni reticolari del cristallo; in questo caso si parla di soluzione solida sostituzionale. Ad esempio il nichel si scioglie nel rame in questo modo; un piano reticolare a struttura CFC di questa soluzione solida è mostrato in figura.

Solo alcune combinazioni di metalli formano però soluzioni solide in cui la frazione molare del componente minoritario sia superiore al 10%. Si dimostra utile, nel prevedere quali metalli si possano solubilizzare allo stato solido fino a questo livello, una serie di tre regole, dette di Hume-Rothery.

1. I raggi atomici dei due metalli non devono differire di più del 15%.
2. I metalli devono possedere simili elettronegatività
3. I metalli devono avere la stessa struttura cristallina per formare un intervallo completo di soluzione solida.

La seconda regola può essere verificata da una tabella di elettronegatività o semplicemente scegliendo metalli adiacenti nella tavola periodica.

Un diverso tipo di soluzione solida è costituito dall'inserzione di atomi nelle lacune o interstizi di una struttura metallica. Tali soluzioni solide interstiziali sono possibili solo con piccoli atomi come idrogeno, boro, carbonio ed azoto. Un esempio di soluzione solida è costituita da carbonio situato negli interstizi tetraedrici della modificazione CFC del ferro (austenite).

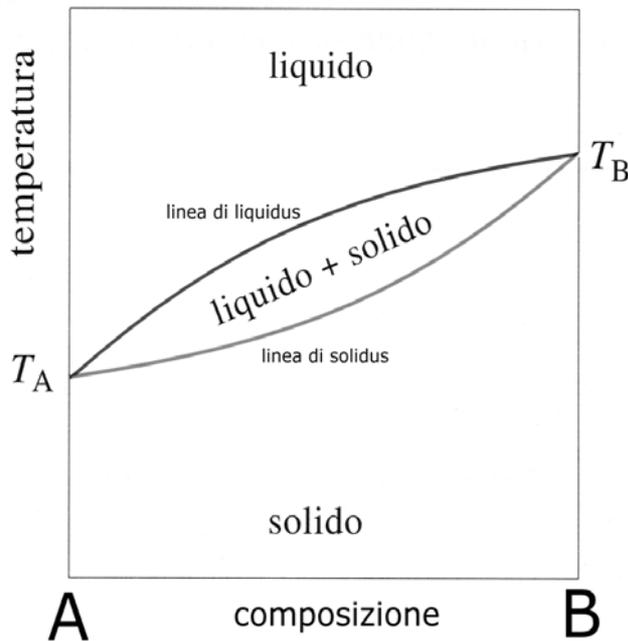
Strutture a più fasi e diagrammi di stato

Fino ad ora abbiamo considerato metalli puri e soluzioni solide. La soluzione solida è costituita da cristalli dello stesso tipo ed è spesso detta lega monofasica. Ricordiamo che una fase è una regione omogenea e fisicamente distinta di materia. In questa sezione considereremo alcune proprietà di metalli puri e di leghe monofasiche, denominate complessivamente metalli semplici. La sostituzione degli atomi di un metallo puro con quelli di un altro metallo di solito aumenta la resistenza e la durezza del metallo mentre ne diminuisce la duttilità. Questa regola presenta solo poche eccezioni; la ragione generica di questi effetti è che quando alcuni degli atomi in una struttura vengono sostituiti da atomi di dimensione diversa, i piani reticolari non rimangono più così regolari e non possono scorrere uno sull'altro così facilmente. Gli atomi interstiziali tendono a dare lo stesso effetto, bloccando la reticolazione degli atomi in una struttura più rigida.

Quando viene applicato un carico ad un metallo esso si deforma. Il modulo elastico per un metallo semplice dipende dalla direzione secondo la quale la forza viene applicata. Questo è una conseguenza del fatto che molti metalli sono anisotropi, cioè mostrano differenti proprietà nelle differenti direzioni. Per esempio un monocristallo di ferro possiede un modulo elastico di 280 GPa lungo la diagonale principale e solo 120 GPa lungo una direzione parallela al lato della cella elementare. Nella struttura CCC del ferro la densità degli atomi è maggiore lungo la diagonale principale, lungo la cui direzione si misura il maggiore modulo elastico. Tuttavia, in un campione ordinario e policristallino di ferro, il modulo elastico risulta molto vicino a 220 GPa, valore che risulta intermedio. Il motivo di ciò va ricercato nella struttura a grani del metallo, con tutti i grani orientati secondo direzioni casuali.

Ora, molte leghe importanti contengono grani di fasi differenti. L'esistenza di cristalli differenti in uno stesso materiale comporta drastici effetti sulle proprietà di una lega. Per esempio, una lega di rame e stagno può contenere diversi tipi di cristalli. I cristalli principali, costituiti da una soluzione solida di Cu e Sn ricca in rame, sono tondeggianti. Tuttavia sono presenti anche cristalli aciculari ricchi in stagno. Questi lunghi cristalli agiscono come le armature di rinforzo nel cemento ed aumentano notevolmente la resistenza della lega. Il carbonio è coinvolto nella metallurgia del ferro e dell'acciaio. Esso può formare un gran numero di fasi sia nella ghisa che nell'acciaio; queste comprendono la forma CCC e CFC del metallo puro, il composto Fe₃C, la grafite e una varietà di soluzione solide di questi componenti. Il materiale duro e fragile che prende il nome di ghisa possiede un elevato tenore di carbonio e include cristalli grandi ed irregolari di Fe₃C che conferiscono le proprietà tipiche del materiale. Gli acciai a basso tenore di carbonio possiedono due fasi, la soluzione solida di carbonio nel ferro CCC e Fe₃C (cementite).

Sistemi a due componenti



Per gli equilibri tra fasi solide e fasi liquide si usano, generalmente, diagrammi bidimensionali in cui i parametri indipendenti sono la concentrazione (in peso o in moli) di un componente, in ascisse, e la temperatura, in ordinate. La pressione P° del sistema viene mantenuta costante, di regola 1 atm, e non è quindi un parametro indipendente. Una tecnica importante per lo studio degli equilibri solido-liquido è l'analisi termica. Miscele di composizione variabile dei due componenti, e di uguale massa totale, vengono portate ad una temperatura iniziale T_i tale per cui i componenti sono allo stato liquido (in genere formano una soluzione liquida omogenea). Queste miscele vengono lasciate raffreddare fino alla temperatura finale T_f (a questa temperatura sono presenti solo fasi solide) mentre la temperatura viene registrata in funzione del tempo.

Riportando in un diagramma temperatura tempo i valori misurati, si ottengono le curve di raffreddamento, o curve temperatura tempo, che forniscono utili informazioni per costruire i diagrammi di stato relativi agli equilibri solido liquido. L'esame delle curve temperatura tempo è anche utile per "capire" i diagrammi di stato relativi agli equilibri tra fase liquida e fasi solide.

I casi più frequenti che si incontrano nello studio di questi equilibri sono tre:

- componenti completamente miscibili sia allo stato liquido che allo stato solido,
- componenti miscibili allo stato liquido e parzialmente miscibili allo stato solido.
- componenti miscibili allo stato liquido e completamente immiscibili allo stato solido,

(a) COMPONENTI COMPLETAMENTE MISCIBILI SIA ALLO STATO LIQUIDO CHE ALLO STATO SOLIDO.

Affinchè due sostanze possano formare delle soluzioni solide è necessario, ma non sufficiente, che le due sostanze abbiano la stessa struttura cristallina, che le celle elementari abbiano dimensioni quasi uguali e che le molecole (o atomi o ioni) delle due sostanze abbiano quasi lo stesso ingombro sterico. Un esempio di solubilità completa allo stato solido è dato dal sistema rame - nichel, ma anche da sistemi tra sali come NaCl-AgCl.

In figura è riportato il diagramma di stato per un sistema a due componenti completamente miscibili sia allo stato liquido che allo stato solido. Nella regione al di sopra della curva di liquidus si ha la soluzione liquida, in quella al di sotto della curva di solidus si ha la soluzione solida. Nella regione compresa tra le due curve il liquido è in equilibrio con il solido. Per un dato valore dell'ordinata (temperatura), i valori dell'ascissa di queste due curve indicano la composizione della soluzione liquida (curva di liquidus) e della soluzione solida (curva di solidus) che stanno in equilibrio tra loro.

Fig. 10

Diagramma di stato a due componenti completamente miscibili sia allo stato liquido che in quello solido.

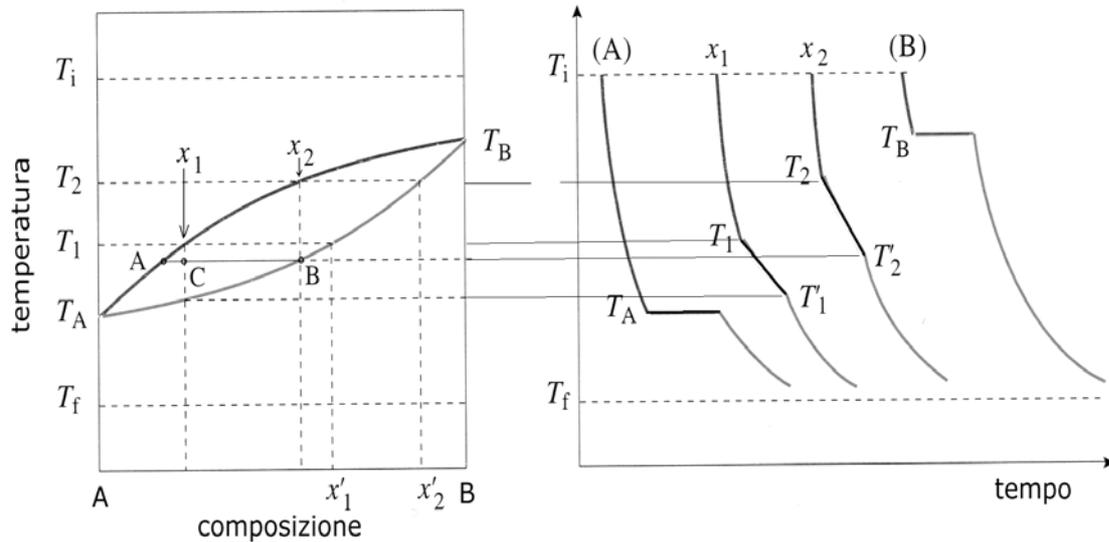


Fig. 11. Curve di analisi termica di campioni del diagramma di stato precedente.

Esaminando ora la figura 11, per raffreddamento di un campione di composizione x_1 si separa, quando si arriva alla temperatura T_1 , un cristallino della soluzione solida di composizione x'_1 , più ricca in B rispetto al liquido. Questo si arricchisce in A e la sua composizione, al diminuire della temperatura, varia seguendo la curva di liquidus.

La composizione del solido, che sta in equilibrio con il liquido, varia seguendo la curva di solidus. Al diminuire della temperatura, la quantità di solido aumenta e la quantità di liquido diminuisce, in accordo con la regola della leva.

Ad esempio, alla temperatura T_2' la percentuale (in moli) di liquido è $100 \cdot (CB/AB)$ e quella del solido $100 \cdot (AC/AB)$. Alla temperatura T_1' non vi è più liquido e la composizione della soluzione solida è x_1 . Questo avviene se il raffreddamento è lento e si ha una successione continua di stati di equilibrio tra liquido e solido; in questo modo la composizione della fase solida varia continuamente fino a che tutto il liquido è solidificato. La soluzione solida che si ottiene è omogenea ed ha la stessa composizione del liquido di partenza. Al contrario se il raffreddamento avviene velocemente la soluzione solida che via via si separa non riesce a mutare la sua composizione per riportarsi in equilibrio con la soluzione e si ottengono solidi disomogenei.

Le curve di raffreddamento che si ottengono dall'analisi termica sono mostrate in figura 11 a destra. La formazione del solido, nel campione di composizione x_1 inizia alla temperatura T_1 e continua a formarsi fino alla temperatura T_1' . La variazione della pendenza della curva viene osservata in corrispondenza della temperatura T_1 . Al di sotto della temperatura T_1' si ha solo il solido e la curva di raffreddamento mostra un aumento della pendenza. Alcuni sistemi che formano soluzioni solide, oltre a NaCl-AgCl, sono Au-Ag, Cu-Ni e Au-Pt.

(b) COMPONENTI MISCIBILI ALLO STATO LIQUIDO E PARZIALMENTE MISCIBILI ALLO STATO SOLIDO.

Quando i due componenti non sono completamente miscibili allo stato solido, si possono ottenere due tipi di soluzione solida: una in cui una limitata quantità di B è in grado di sciogliersi in A e l'altra in cui una limitata quantità di A riesce a sciogliersi (allo stato solido) in B. La prima di queste soluzioni solide viene di solito indicata come soluzione solida α e la seconda come soluzione solida β . Il diagramma di stato per un sistema di questo tipo è mostrato in figura 12.

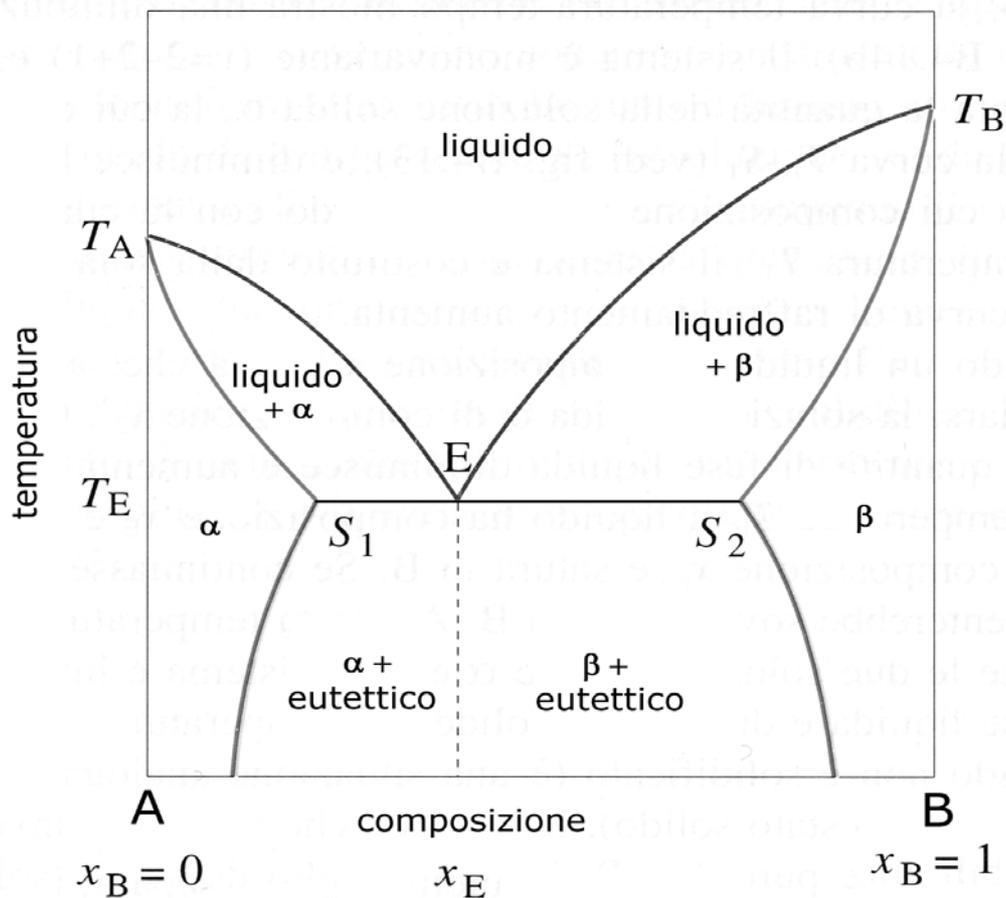


Fig.12 Diagramma di stato a due componenti miscibili allo stato liquido e parzialmente miscibili allo stato solido.

La curva di liquidus T_A -E e la curva di solidus T_A - S_1 riportano le composizioni della soluzione liquida e della soluzione solida α che sono tra loro in equilibrio tra le temperature T_A e T_E . I punti della regione compresa tra queste due curve e la retta orizzontale alla temperatura T_E corrispondono a stati di equilibrio tra la fase liquida e la soluzione solida α . La curva di liquidus T_B -E e la curva di solidus T_B - S_2 riportano le composizioni della soluzione liquida e della soluzione solida β che sono tra loro in equilibrio tra le temperature T_B e T_E . I punti della regione compresa tra queste due curve e la retta orizzontale alla temperatura T_E corrispondono a stati di equilibrio tra la fase liquida e la soluzione solida β .

La curva che scende dal punto S_1 riporta i valori della solubilità, allo stato solido, di B in A; la curva che scende dal punto S_2 riporta i valori della solubilità, allo stato solido, di A in B. Un sistema, il cui punto rappresentativo si trova tra queste due curve (al di sotto della temperatura T_E) è costituito da un miscuglio delle due soluzioni solide α e β . Il solido di composizione x_E è la miscela eutettica delle soluzioni solide α e β . Il solido, a temperatura inferiori a T_E e di composizione compresa tra le curve di solubilità allo stato

solido, di norma è considerato un miscuglio della soluzione solida α e dell'eutettico per $x_B < x_E$ ed un miscuglio della soluzione solida β e dell'eutettico per $x_B > x_E$.

Raffreddando un liquido di composizione x_1 , alla temperatura T_1 comincia a formarsi la soluzione solida α di composizione x_1' . In conseguenza della formazione del solido, la curva temperatura tempo mostra una diminuzione della pendenza (vedi figura 13). Il sistema è monovariante ($v=2-2+1$) e continuando il raffreddamento, aumenta la quantità della soluzione solida α , la cui composizione varia in accordo con la curva T_A-S_1 (vedi figura 12), e diminuisce la quantità di soluzione liquida, la cui composizione varia in accordo con la curva T_A-E (vedi figura 12). Alla temperatura T_1' il sistema è costituito dalla sola fase solida α e la pendenza della curva di raffreddamento aumenta.

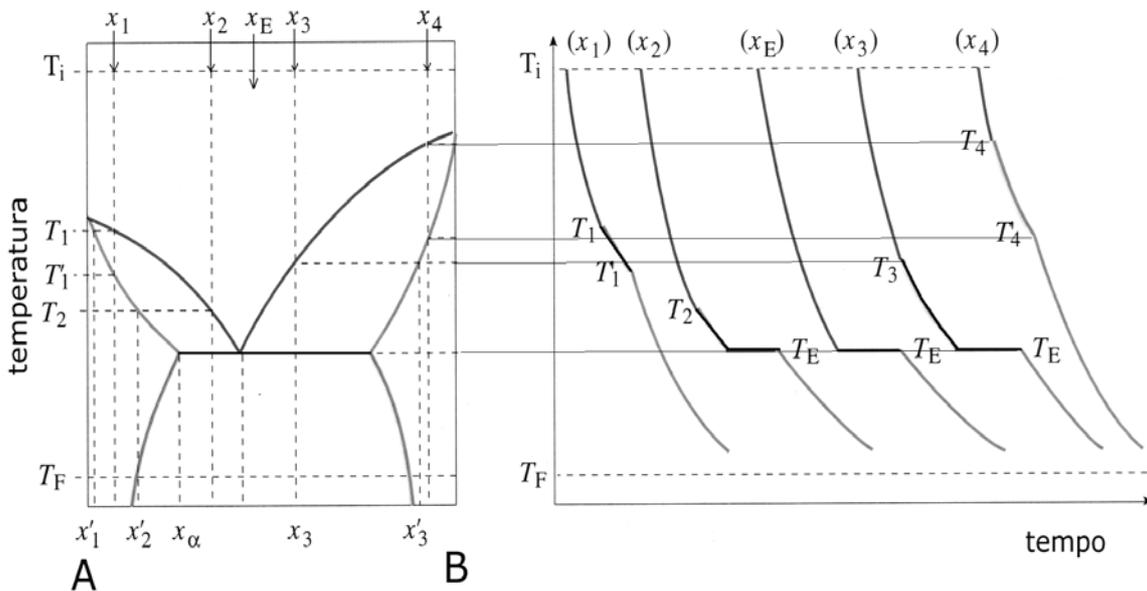


Fig. 13 Curve di analisi termica dei campioni sul diagramma di stato a sinistra.

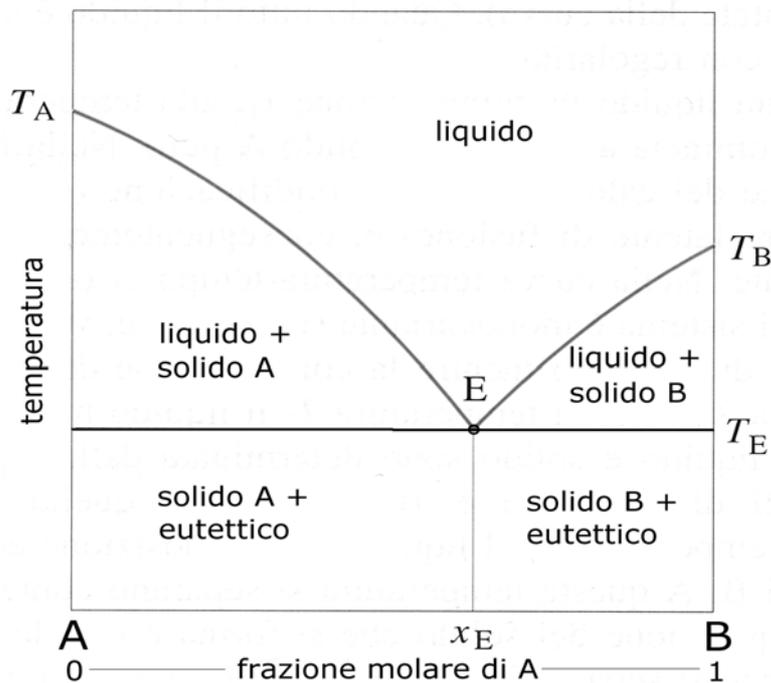
Raffreddando un liquido di composizione x_2 si ha che, alla temperatura T_2 , comincia a formarsi la soluzione solida α di composizione x_2' . Continuando il raffreddamento, la quantità di fase liquida diminuisce e aumenta la quantità di fase solida α . Alla temperatura T_E il liquido ha composizione x_E e la soluzione solida α separatasi, di composizione x_α , è satura in B. Se continuasse a separarsi la fase α , il liquido diventerebbe sovra saturo in B. A questa temperatura si separano contemporaneamente le due soluzioni solide α e β . Il sistema è invariante per la presenza di una fase liquida e di due fasi solide. La temperatura non può variare finché tutto il liquido non è solidificato (è una situazione analoga a quella dei componenti immiscibili allo stato solido). L'eutettico che si separa, invece di essere un miscuglio delle sostanze pure A e B, è un miscuglio delle due soluzioni solide α e β . Nella curva temperatura tempo si osserva l'arresto eutettico, la cui lunghezza è proporzionale alla quantità di liquido che solidifica. Dopo che tutto il liquido è solidificato, la temperatura riprende a diminuire e la composizione delle due soluzioni solide α e β varia in accordo con le curve di solubilità di A in B ed i B in A. La curva temperatura tempo che si ottiene raffreddando un liquido che ha composizione eutettica, mostra solamente un arresto della temperatura (vedi figura 13). Alla temperatura T_E si separano contemporaneamente le due soluzioni solide α e β ed il sistema è invariante finché tutto il liquido non è solidificato.

Raffreddando un liquido di composizione x_3 , la soluzione solida β di composizione x_3' comincia a formarsi alla temperatura T_3 . Continuando il raffreddamento, la quantità di fase liquida diminuisce e aumenta la

quantità di fase solida β . Alla temperatura T_E il liquido ha composizione x_E e si separa l'eutettico tra le soluzioni solide α e β . Nella curva temperatura tempo si osserva l'arresto eutettico, la cui lunghezza è proporzionale alla quantità di liquido che solidifica. Dopo che tutto il liquido è solidificato, la temperatura riprende a diminuire regolarmente e la composizione delle due soluzioni solide α e β varia in accordo con le curve di solubilità di A in B e di B in A.

(c) COMPONENTI MISCIBILI ALLO STATO LIQUIDO E COMPLETAMENTE IMMISCIBILI ALLO STATO SOLIDO

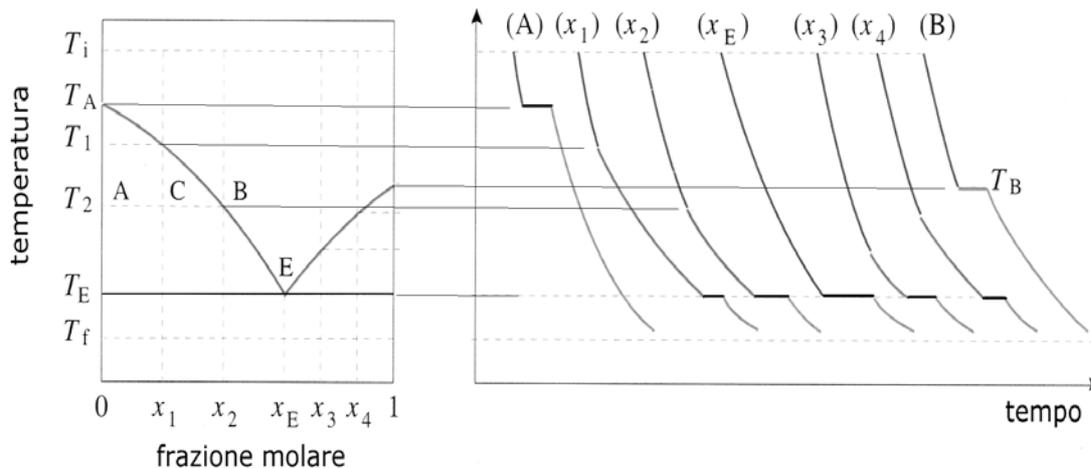
In figura 7 è riportato il diagramma di stato per un sistema di questo tipo. Le temperature di fusione dei solidi A e B puri sono rispettivamente T_A e T_B . La curva T_A -E è la curva temperatura composizione della soluzione corrispondente a stati di equilibrio tra la soluzione ed il solido A puro: la soluzione è satura nel componente A.



A e B sono miscibili nel liquido ma immiscibili nello stato solido

Fig. 7 Diagramma di stato di un sistema a due componenti miscibili allo stato liquido ma completamente immiscibili allo stato solido.

La curva T_B -E corrisponde a stati di equilibrio tra la soluzione ed il solido B puro: la soluzione è satura nel componente B. Nella regione sovrastante queste due curve è presente la sola fase liquida ed il sistema è bivalente. La temperatura T_E è la temperatura eutettica e x_E è la composizione eutettica (vedi dopo). Nel punto E il sistema è invariante: sono presenti la fase liquida e le due fasi solide. Al di sotto della temperatura T_E sono presenti due fasi solide (i solidi A e B puri) ed il sistema è monovariante. La composizione delle due fasi è infatti determinata (solido A puro e solido B puro) e lo stato del sistema è definito se si conosce la sua temperatura (nota la composizione del sistema, la quantità relativa delle due fasi è determinata dalla regola della leva). In fig. 8 sono riportate le curve temperatura tempo che si ottengono dall'analisi termica di campioni la cui composizione è indicata nella stessa figura a sinistra (dove T_A =temperatura di fusione di A e T_B =temperatura di fusione di B).



Curve temperatura-tempo di campioni di varia composizione sul dds a sinistra

Fig.8 Analisi termiche di varie composizioni in raffreddamento sul diagramma.

Raffreddando un liquido di composizione x_1 , alla temperatura T_1 comincia a separarsi dalla soluzione in forma di minutissimi grani cristallini il solido A puro. Nella formazione del solido si ha la cessione del calore latente di solidificazione (che è uguale, in valore assoluto, al calore latente di fusione) e, conseguentemente, la miscela si raffredda più lentamente. Nella curva temperatura tempo si osserva una diminuzione della pendenza. Il sistema è in queste condizioni monovariante ($v=2-2+1$) e durante il raffreddamento, aumenta la quantità di A solido mentre la composizione della soluzione varia in accordo con la curva T_A -E. Alla temperatura T_2 il liquido ha composizione x_2 .

Le quantità relative di liquido e solido, come in ogni campo bifasico, sono determinate dalla regola della leva: la percentuale di A solido è $100 \cdot (CB/AB)$ e quella della soluzione è $100 \cdot (AC/AB)$. Alla temperatura T_E il liquido ha composizione eutettica x_E ; a questa temperatura si separano contemporaneamente A e B solidi e la composizione del solido che si forma è uguale a quella del liquido. Questo solido, che si separa alla temperatura T_E e che ha composizione x_E , si chiama eutettico. Il sistema è invariante per la presenza di una fase liquida e di due fasi solide e la temperatura non può variare finché tutto il liquido non è solidificato. Nella curva temperatura tempo si osserva quindi un tratto orizzontale, chiamato arresto eutettico, la cui lunghezza è proporzionale alla quantità di liquido che solidifica. Dopo che tutto il liquido è solidificato, la temperatura diminuisce regolarmente.

Raffreddando un liquido di composizione x_2 alla temperatura T_2 comincia a separarsi il solido A puro e, nella curva di raffreddamento, si osserva una diminuzione della pendenza. Diminuendo la temperatura aumenta la quantità di A solido e la composizione della soluzione varia seguendo la curva T_E . Alla temperatura T_E si separa l'eutettico. Nella curva temperatura tempo si osserva un tratto orizzontale più lungo di quello osservato per il campione di composizione x_1 . Dopo che tutto il liquido è solidificato, la temperatura riprende a diminuire.

Raffreddando un liquido che ha composizione eutettica x_E , non si ha formazione della fase solida fino a che la temperatura è superiore a T_E . La curva di raffreddamento mostra un tratto orizzontale alla temperatura T_E (vedi figura 8). A questa temperatura si separano contemporaneamente A e B solidi, cioè l'eutettico. Il sistema è invariante e la temperatura rimane costante fino a che tutto il liquido non è solidificato. La curva temperatura tempo è del tutto simile a quella che si ottiene per una sostanza pura. In realtà l'eutettico è costituito da una intima miscela di piccoli cristalli di A e B puri e non è quindi un composto.

Raffreddando un liquido di composizione x_3 , la soluzione è satura di B alla temperatura T_3 e comincia a separarsi il solido B puro. Nella curva temperatura tempo si osserva una diminuzione della pendenza. Per progressivo raffreddamento aumenta la quantità di B solido e la composizione della soluzione varia

seguendo la curva T_B-E . Alla temperatura T_E si separa l'eutettico. Dopo che tutto il liquido è solidificato, la temperatura diminuisce regolarmente. Alcuni dei sistemi binari che mostrano un diagramma di stato di questo tipo sono: Zn-Cd, Sb-Pb e Bi-Cd.

In figura 14 è rappresentato un diagramma di stato in cui si forma un composto intermedio di stechiometria A_mB_n . Esso si può analizzare scomponendolo in due diagrammi di fase, uno tra A e A_mB_n ed il secondo tra lo stesso A_mB_n e B. Il composto A_mB_n fonde dando un liquido che ha la stessa composizione in A e B del composto A_mB_n . In questo caso si parla più precisamente di fusione congruente.

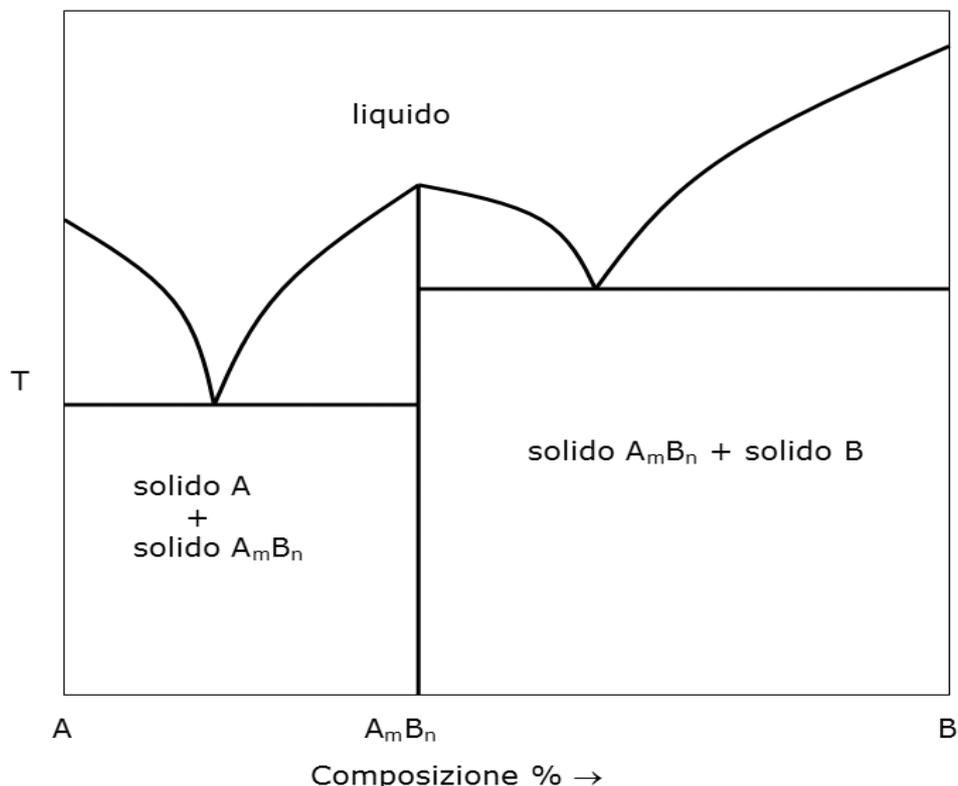


Fig.14 Diagramma di stato con formazione di un composto intermedio a fusione congruente.

La figura seguente mostra una applicazione di un diagramma di stato ad un caso di notevole interesse applicativo, come il sistema rame – argento. In esso si notano i campi monofasici che corrispondono alla soluzione solida del rame nell'argento e dell'argento nel rame, nonché alla fase liquida. I due elementi formano una soluzione solida sostituzionale, visti i valori relativamente simili di elettronegatività e raggio atomico. Il fatto che entrambi i metalli possiedano lo stesso tipo di reticolo cubico a facce centrate facilita inoltre la mutua sostituzione.

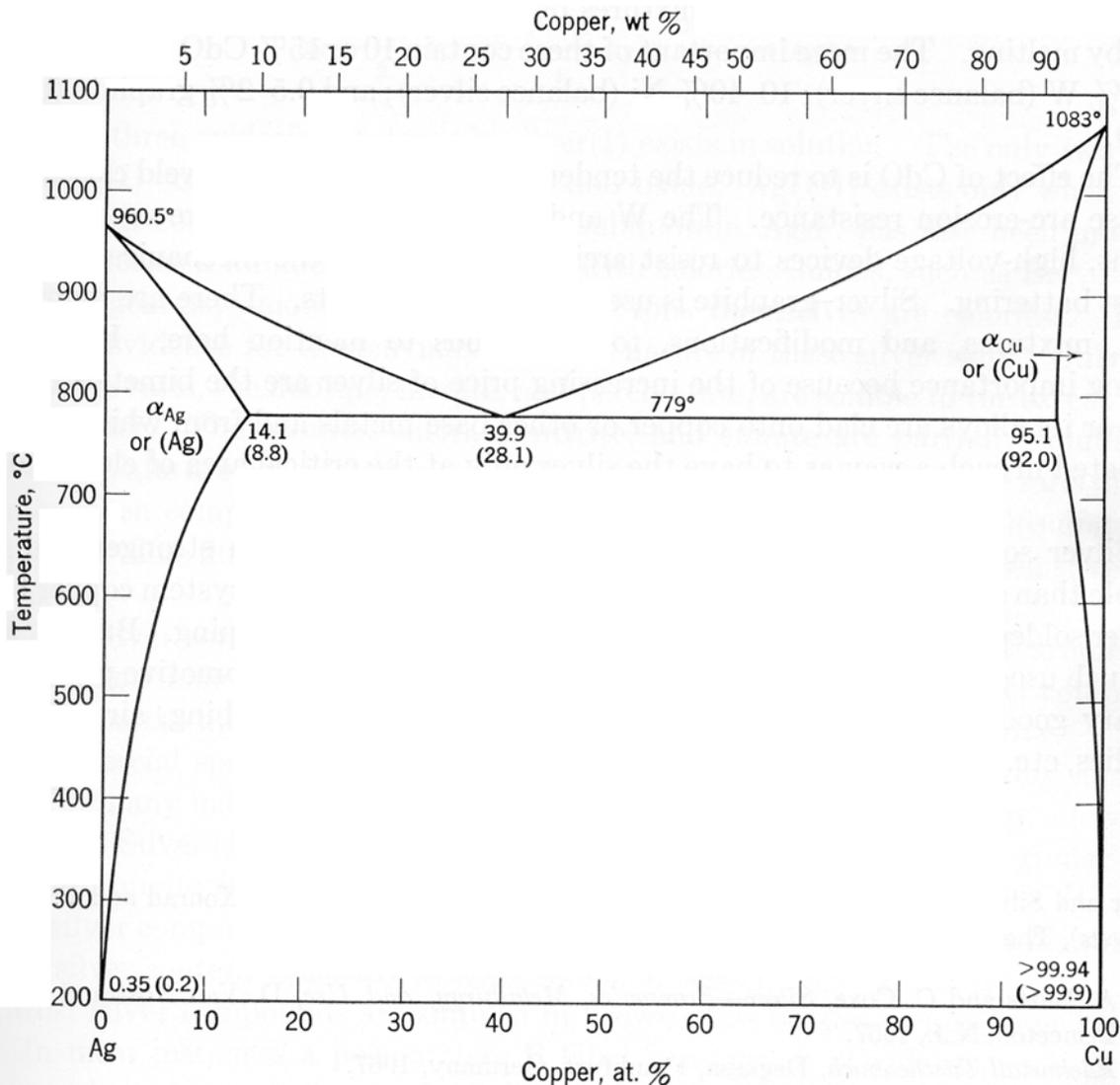


Fig. 15 Diagramma di stato Cu – Ag . La composizione è espressa mediante le percentuali atomiche in basso e le percentuali in peso in alto.

Il diagramma di stato rame-argento è mostrato in figura. Si nota in alto il campo monofasico della fase liquida mentre α è la soluzione solida ricca in rame e β è la soluzione solida ricca in argento. Al di sopra della linea ABC il campione è costituito esclusivamente dal liquido. La linea ABC rappresenta l'andamento del punto di fusione in funzione della composizione. Il punto di fusione del rame puro corrisponde al punto A mentre il punto di fusione dell'argento puro corrisponde al punto B. Si noti come il punto di fusione di ciascun metallo si riduca per aggiunta del soluto, in accordo con i risultati della trattazione sulle proprietà colligative e sull'abbassamento del punto di fusione. Il punto B è l'eutettico del sistema che corrisponde alla composizione con il punto di fusione più basso, in corrispondenza del 75% circa in peso di argento.

Al di sotto della linea ABC, ad eccezione dei tre punti A, B e C esiste una miscela bifasica. Ciascuna regione contiene una soluzione liquida ed una soluzione solida in miscela eterogenea. Quindi, se un liquido di qualunque composizione, escluso il rame puro, l'argento puro o la miscela eutettica, viene raffreddato, esso inizierà a solidificare quando il suo punto rappresentativo attraversa la linea ABC, ma non sarà completamente solido finché non attraverserà la linea ADBEC. Le soluzioni solide pure esistono solo per alti tenori di rame o argento e vengono denominate regioni α e β . Per la maggior parte delle composizioni, tuttavia, i solidi sono costituiti da una miscela bifasica di α e β , che corrisponde alla regione al di sotto della linea FDEG. All'interno di questo campo bifasico, la lega contiene due tipi di grani, e ciò influenza enormemente le sue proprietà fisiche.

I diagrammi di stato forniscono molte informazioni utili sulle fasi presenti ad ogni composizione e temperatura. In base alla figura possiamo prevedere che alla composizione 40% di Ag alla temperatura di 800°C sono presenti due, cioè il liquido e la soluzione solida α ricca in rame. Inoltre il diagramma di stato ci permette di trovare la composizione delle fasi presenti in una regione bifasica. Occorre dapprima posizionare il punto rappresentativo sul diagramma per una data temperatura e composizione. Se questo punto si trova in una regione bifasica si tracci una semiretta orizzontale in entrambe le direzioni fino ad intercettare il confine con una regione monofasica e quindi si proiettino questi due punti con un segmento verticale sull'asse delle composizioni (ascisse) e si leggano i due valori corrispondenti. Il raffreddamento rapido di alcune composizioni di leghe può provocare delle situazioni di non-equilibrio che possono persistere indefinitivamente. Ad esempio raffreddando una lega argento-rame con il 5% di Cu da 800°C essa dovrebbe trasformarsi da una soluzione solida monofasica (α) in una miscela bifasica delle due soluzioni solide α e β , ma la diffusione ed il riarrangiamento degli atomi allo stato solido risulta lento, in particolare a bassa temperatura. Di conseguenza, se la lega è raffreddata piuttosto velocemente risulta possibile ottenere a temperatura ambiente la soluzione solida α contenente il 5% di Cu per tempi lunghissimi. L'ottenimento di leghe di non-equilibrio è un aspetto importante della metallurgia.

Capitolo 4 : La tecnologia dei metalli

CONDUTTORI PER IL TRASPORTO DI ENERGIA

Scelta dei conduttore

La caratteristica principale di un conduttore, quella che maggiormente interessa agli effetti del trasporto dell'energia elettrica è la sua conducibilità specifica o conduttanza ρ . Nella scelta del materiale conduttore possono però intervenire altri fattori che talvolta sono decisivi quali, ad esempio, il peso specifico, la resistenza meccanica, le caratteristiche chimiche, il costo. In certi casi, per usi speciali, la scelta dipende quasi unicamente dal valore del coefficiente di temperatura, dalla possibilità di raggiungere, senza fondere, alte temperature o dalla resistenza chimica verso acidi e basi.

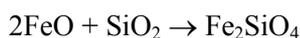
Il rame e la sua produzione

Nelle costruzioni elettriche il materiale più usato è il rame a cui segue, a notevole distanza, l'alluminio. La maggior parte dei minerali di rame oggi sfruttati per la produzione contiene in media solo 1% di Cu (limite di convenienza > 0.4%), quindi la prima della riduzione il minerale deve essere concentrato, prevalentemente per flottazione; sempre più consistente è il recupero del metallo dai rottami e dai rifiuti.

L'80% del rame deriva da giacimenti di solfuri (CuFeS_2 o calcopirite, Cu_2S , CuS); il primo processo è un trattamento di arrostitimento desolforante (parziale) che avviene sulla polvere a $500 - 900^\circ\text{C}$ in apposite centrifughe di sedimentazione con l'ottenimento di Cu_2S , CuO , FeS solidi e SO_2 gassosa che viene utilizzata per la produzione di acido solforico. Le polveri vengono quindi fuse in forni elettrici, a tino o a riverbero con separazione di due fasi, una a densità maggiore ($3-4 \text{ g/cm}^3$, metallina) che contiene prevalentemente solfuro rameoso, derivato in parte dalla reazione



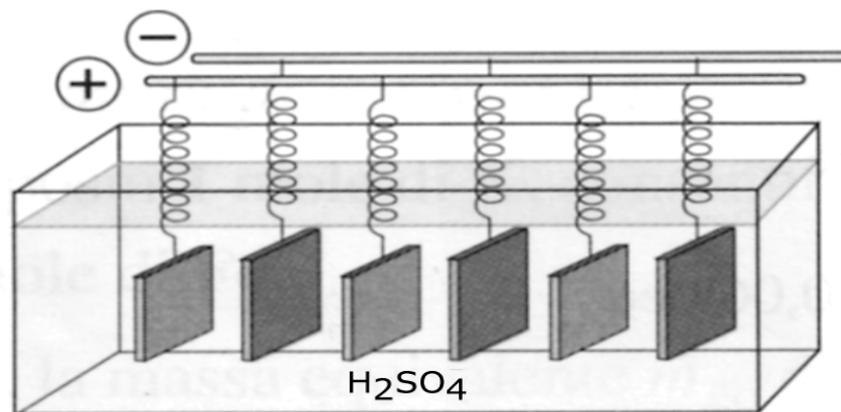
e una più leggera (scoria) che contiene ortosilicato ferroso, che deriva dalla reazione



La metallina viene spillata dal basso e la scoria dall'alto. La metallina viene poi ossidata separatamente in un convertitore soffiato (tipo Bessemer), in cui si inietta aria che attraversa la massa fusa ossidando lo zolfo e scorificando il ferro residuo come silicato (sabbia di quarzo viene aggiunta a questo fine). Il rame grezzo ottenuto in questo modo ha una purezza del 94-97%. La riduzione discontinua viene talvolta sostituita da processi continui (Mitsubishi). Un ulteriore aumento di purezza (fino al 99%) si ha nella raffinazione per fusione in cui Cu reagisce con appositi fondenti che formano una scoria contenente metalli di interesse tecnologico (Zn, Sb, As, Ni). La raffinazione elettrolitica (99.99% di purezza) si rende necessaria per gli usi elettrici: il rame 'anodico' è immerso in lastre in soluzione di CuSO_4 acidificata con H_2SO_4 , mentre lamiera di rame purissimo fungono da catodo.

Raffinazione elettrolitica del rame

catodo (-) : deposizione del rame
anodo (+) : dissoluzione del rame



Il flusso di corrente arriva a 3 A/dm², la tensione è di 0.3 Volt ed il consumo di corrente è di circa 0.2 kWh per kg di rame elettrolitico. Il rame passa in soluzione come ione bivalente all'anodo e si deposita al catodo. Attraverso al fenomeno dell'elettrolisi l'anodo gradualmente si scioglie, mentre il catodo aumenta di peso. Alcuni tipi di impurità presenti nell'anodo, quali il ferro, il manganese, lo zinco si sciolgono nella soluzione elettrolitica, o danno luogo a precipitati insolubili, quali il nickel, che precipita sotto forma di ossido, il piombo e lo stagno che danno luogo a precipitati costituiti da solfati.

I metalli nobili e i composti del selenio e del tellurio non danno luogo a reazioni chimiche per cui, insolubili, si depositano sul fondo del contenitore, mentre l'ossido di rame viene intaccato dall'acido presente nella soluzione. Naturalmente; per evitare che le impurità sciolte nell'elettrolita si depositino sul catodo è necessario sostituire frequentemente l'elettrolita.

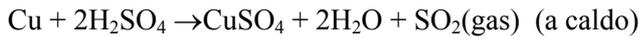
La densità di corrente viene mantenuta bassa per evitare che il rame depositato risulti troppo poroso e quindi possa occludere nei pori tracce di elettrolita o parte dei depositi insolubili che si formano. Il rame depositato sul catodo è relativamente poroso, ed è costituito da cristalli che hanno il loro asse principale normale alla faccia sulla quale si è depositato. Il metallo in queste condizioni, fatta eccezione per fogli sottili ottenuti per deposizione elettrolitica, è inadatto per le varie applicazioni. Il rame, per conseguenza, viene di nuovo fuso e colato in forme per ottenere i lingotti o le sbarre delle dimensioni volute i quali, poi, sono direttamente messi in commercio.

Il valore della resistività costituisce un indice del grado di purezza del metallo, per cui la conducibilità di un campione viene frequentemente indicata come conducibilità percentuale di quella del metallo campione.

Il rame è uno dei pochi metalli colorati, cristallizza CFC (cella cubica a facce centrate), è molle e duttile. All'aria la superficie del metallo si ossida lentamente formando uno strato aderente di Cu₂O rosso che impedisce una ulteriore ossidazione. Molto lentamente lo strato di ossido si altera se esposto agli agenti atmosferici, in carbonato basico, CuCO₃·Cu(OH)₂ verdastro, per reazione con la O₂, H₂O, CO₂ dell'aria o in ambienti industriali in solfato basico (reazione con SO₂) o in ambienti marini in cloruro basico (reazione con NaCl).

La conduttività elettrica e termica è la più grande nella tavola periodica dopo l'Ag; possiede potenziale di riduzione elevato, quindi poca tendenza ad ossidarsi: dalle sue soluzioni è infatti spostato da elementi metallici meno nobili, come Fe, Zn, Al (cementazione). Il metallo è attaccato direttamente solo dagli acidi ossidanti (ac. nitrico, ac. solforico concentrato e caldo) secondo le reazioni :





tuttavia in presenza di ossigeno anche gli acidi minerali non ossidanti (es. HCl) lo attaccano lentamente. Anche le sostanze contenenti zolfo lo corrodono. Colora la fiamma del becco Bunsen di un verde intenso.

Il metallo ad elevata purezza trova impiego nell'elettrotecnica (fili, cavi, bobine etc.); particolare interesse a questo scopo presenta lo stato ricotto, ottenuto mantenendo il rame a temperatura elevata in modo da effettuare un ricristallizzazione sul materiale deformato plasticamente. Viene utilizzato anche per ricoprimenti elettrolitici.

Viene usato spesso in lega con :

Sn (bronzo)

Zn (ottone)

Ni (cupronichel)

Al (cuproallumini o bronzi di alluminio)

Ni +Zn (alpacca)

Le leghe Cu-Ni (Ni \approx 30%) sono caratterizzate da elevate caratteristiche meccaniche anche a temperature relativamente alte, da elevata resistività elettrica, sfruttabile in resistori e da ottime proprietà anticorrosive rispetto a soluzioni saline e caustiche ed all'ossidazione anche a caldo. Il diagramma di stato Cu-Ni, per la notevole vicinanza dei valori delle rispettive costanti fisiche costituisce un esempio tipico di solubilità completa allo stato solido e liquido

Le leghe Cu-Al (Al \approx 11-14%) sono caratterizzate da elevate caratteristiche meccaniche e resistenza alla corrosione ancora superiori; non sono magnetiche ma l'aggiunta di Mn può portare a materiali magnetici (leghe Heusler). La solubilità di Al in Cu è solo parziale (9,8% max) e per tenori superiori si formano fasi intermetalliche; queste leghe possono essere assoggettate a trattamenti termici di tempra e rinvenimento (bonifica) o di normalizzazione.

Proprietà elettriche del rame

La resistività del rame dipende dalla purezza del materiale per cui molto importanti risultano i processi di purificazione. Per il rame elettrolitico ricotto si assume come valore di resistività alla temperatura di 20 °C.

$$\rho = \frac{1}{58} \mu\Omega \cdot \text{m} = 1,724 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$$

come valore di densità: $d = 8890 \text{ kg/m}^3$.

Come confronto, per l'alluminio tecnico, alla stessa temperatura di 20 °C si assume per la resistività:

$$\rho = \frac{1}{36} \mu\Omega \cdot \text{m} = 2,777 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$$

e per la densità: $d = 2700 \text{ kg/m}^3$.

La resistività del rame dipende dalla temperatura a cui viene misurata. Per un campo di temperatura abbastanza vasto molto maggiore di quella in cui sono comprese le temperature di normale funzionamento, l'andamento della resistenza del rame in funzione della temperatura è lineare, quindi graficamente rappresentabile con una retta. Prolungando tale retta, anche nel campo di temperature per cui la resistività non varia più linearmente, essa incontra l'asse delle temperature ($R = 0$) in cui $t = - 234,5$ vale quindi, per due valori di resistenza R_1 e R_2 a due temperature diverse t_1 e t_2 la relazione

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{t_2 + 234,5}{t_1 + 234,5}$$

da cui si ottiene

$$R_2/R_1 = 1 + 1/(234,5 + t_1) \cdot (t_2 - t_1)$$

indicando con α il rapporto $1/(234,5 + t_1)$ si ha la formula :

$$R_2 = R_1 \cdot [1 + \alpha(t_2 - t_1)]$$

Come si vede tanto il valore della resistenza quanto il coefficiente di temperatura a dipendono dalla temperatura t_1 , a cui si fa riferimento. Se la temperatura di riferimento t_1 vale 20°C , come spesso avviene, α vale 0,00393

Poiché la resistenza R_2 varia linearmente in funzione della differenza di temperatura $t_2 - t_1$ ed il coefficiente α è sempre facilmente calcolabile, risulta evidente che da una misura della variazione della resistenza di un conduttore di rame si può facilmente calcolare la variazione della temperatura. Il rame può cioè servire quale termometro elettrico; in particolare le sopraelevazioni di temperatura degli avvolgimenti delle macchine elettriche si determinano appunto mediante la misura della variazione della loro resistenza ohmica.

Rame

Trafilatura e isolamento dei fili di rame.

L'importanza tecnica ed economica assunta dalla produzione dei fili di rame per conduttori di ogni tipo risulta evidente se si considera l'enorme consumo che annualmente ne viene fatto in ogni campo dell'elettrotecnica. Come per quasi tutti gli altri manufatti in rame la lavorazione avviene per deformazione plastica in due stadi: sbazzatura a caldo (900°C) e successiva trafilatura a freddo.

La sbazzatura a caldo può avvenire o per estrusione o per laminazione con cilindri sagomati. In genere si producono per estrusione a caldo i fili di grosso diametro, mentre per i fili di piccolo diametro si procede al laminatoio attraverso a successive riduzioni di sezione. La trafilatura a freddo si esegue quasi sempre mediante macchine multiple, per fili di diametro inferiore al mm si devono adoperare per gli ultimi passaggi filiere di diamante. Durante la lavorazione a freddo il rame incrudisce, cioè perde la sua caratteristica plasticità, aumenta la sua durezza, diminuisce il suo coefficiente di allungamento.

Mentre nel rame allo stato dolce la struttura si presenta a grancristallini ben definiti e regolari nel materiale incrudito la struttura si presenta in forma lamellare e fibrosa, con le fibre nettamente orientate nel senso della lavorazione subita. Gli effetti della lavorazione meccanica si possono eliminare riscaldando il rame incrudito al di sopra di una determinata temperatura ($\approx 600^\circ\text{C}$) alla quale il rame riprende la sua caratteristica struttura cristallina con le qualità che la accompagnano.

Per ottenere una buona ricottura il trattamento termico deve essere particolarmente curato in quanto se la temperatura è troppo bassa o la durata del trattamento è troppo breve il materiale si conserverà parzialmente incrudito, se invece la temperatura è troppo alta o la durata del trattamento è troppo lunga il materiale risulta «bruciato». Questo termine è usato nella pratica per indicare che si è avuto un eccessivo ingrossamento dei grani cristallini, accompagnato da una diminuzione del carico di rottura e del coefficiente di allungamento.

I fili che servono per avvolgimenti vengono successivamente ricoperti con uno strato di materiale isolante. In passato l'isolamento veniva eseguito mediante copertura di tessuti, in particolare cotone, seta, rayon, vetro tessile. Odiernamente si ricorre alla smaltatura.

Le macchine usate per la ricopertura del conduttore in rame mediante tessuti permettono di far ruotare il filo di tessile tutto intorno al conduttore, in modo da costituire una fitta spirale isolante. Comunemente si usa una doppia copertura costituita da due spirali sovrapposte avvolte in senso contrario. La seta permette di avere uno spessore di isolante minore di quello che si può ottenere col cotone. Il vetro tessile si usano solo nei casi speciali in cui è necessario che l'isolamento sopporti temperature elevate. La smaltatura permette di avere un isolamento costituito da una pellicola molto sottile che ricopre completamente tutta la superficie del conduttore. I metodi usati per la smaltatura, naturalmente, variano a seconda della ditta produttrice e delle caratteristiche dello smalto, ma gli elementi essenziali consistono sempre in un bagno contenente lo smalto ove passano i fili nudi raccogliendo una certa quantità di smalto che aderisce alla loro superficie, e in un forno costituito da una serie di tubi in cui passa il filo, dove si mantiene una temperatura tale da far essiccare lo smalto. L'operazione viene ripetuta più volte, il filo, uscendo da un tubo, rientra nel bagno e ritorna in un forno successivo, o nello stesso, fino a quando lo strato di smalto non abbia raggiunto lo spessore voluto.

Sono evidenti le principali precauzioni che si devono prendere al fine di avere una buona smaltatura.

1) per evitare una irregolare distribuzione dello smalto, quando il filo esce dal bagno, prima di entrare nel forno, è fatto passare attraverso a tamponi di feltro che eliminano l'eccesso di smalto.

2) la temperatura del forno e il tempo di permanenza in esso in funzione della velocità di scorrimento del filo, devono essere accuratamente controllati. Se il filo passa troppo rapidamente entro il forno, o se la temperatura è troppo bassa, lo smalto non acquista la necessaria durezza ed è quindi poco resistente all'abrasione. Se invece la temperatura è troppo alta, o il filo scorre troppo lentamente, lo smalto diventa fragile e si rompe facilmente quando si piegano o si incurvano i fili. Evidentemente ogni volta che il filo, uscendo dal forno ritorna nel bagno di smalto, si raffredda, e per riscaldarlo alla temperatura voluta è necessaria una quantità di calore che dipende dal diametro del conduttore. Poiché in genere si preferisce mantenere la temperatura del forno costante, al variare del diametro dei fili è necessario variarne la velocità.

3) La viscosità dello smalto deve essere controllata accuratamente e le variazioni devono essere contenute entro limiti molto ristretti. Se la viscosità della vernice è troppo bassa lo strato di copertura rimane troppo sottile, se la viscosità è troppo elevata lo strato rimane troppo spesso e disuguale. Nei due casi oltre ad ottenere un essiccamento o eccessivo o insufficiente si può verificare la formazione di buchi nello strato di smalto.

4) Specialmente quando i conduttori hanno un diametro molto piccolo si deve fare attenzione che non siano eccessivamente sollecitati meccanicamente alla trazione nel passare attraverso alle numerose carrucole.

Caratteristiche degli smalti

L'isolamento dei fili mediante smalti ha fatto progressi enormi specialmente nel periodo che è seguito alla seconda guerra mondiale grazie allo sviluppo delle materie plastiche. Alle ottime caratteristiche elettriche e alla elevata resistenza all'umidità degli smalti oleo-resinosi, si contrappongono l'alta resistenza all'abrasione, la notevole resistenza al calore e la insensibilità verso i solventi anche bollenti degli smalti formati con le nuove resine. Usando le nuove resine i fili smaltati si possono tirare, piegare, tanto a temperature basse quanto a temperature elevate, senza che l'isolamento ne risulti danneggiato. Si possono facilmente introdurre nelle cave delle macchine, anche chiuse, senza tante precauzioni, mentre la superficie perfettamente liscia facilita le operazioni. Impregnando gli avvolgimenti anche a temperature elevate non si corre pericolo di sciogliere gli smalti, mentre in certi casi l'uso di vernici autocementanti permette di ottenere avvolgimenti compatti senza bisogno di ulteriori operazioni. I primi smalti formati con olii essiccativi e resine naturali modificate e indurite, oltre a sopportare facilmente tensioni più elevate, erano meno sensibili all'umidità ma, per il fatto che l'indurimento avveniva per effetto di una ossidazione, il fenomeno proseguiva lentamente anche dopo l'essiccamento, per effetto dell'ossigeno dell'aria e lo smalto diventava sempre più duro e fragile, cioè era marcato il fenomeno dell'invecchiamento. Negli smalti più recenti, invece, formati con resine sintetiche, l'indurimento, dovuto a polimerizzazione, avviene per il solo effetto del calore, senza alcuna reazione dell'ossigeno. Essi presentano un invecchiamento molto limitato. Rispetto ai fili isolati con sostanze tessili i fili smaltati hanno uno spessore di isolante molto minore, quindi un fattore di riempimento molto più elevato. Esiste una vasta serie di fili per avvolgimenti, con isolamento in cotone, seta, vetrotessile; con o senza impregnamento, con isolamento in smalti di tipi diversi, oppure con doppio isolamento, cioè smalto e in tessile. I fili con smalti oleoresinosi, poco adatti per gli avvolgimenti delle macchine, trovano invece impiego, grazie alle loro superiori caratteristiche dielettriche, per avvolgimenti di bobine nel campo delle telecomunicazioni e delle misure elettriche. Quando sopra allo smalto si aggiunge una copertura in cotone o in seta che assicura una protezione meccanica allo smalto, i fili possono essere usati anche per gli avvolgimenti di macchine, ma si ottiene un fattore di riempimento minore.

I fili isolati in smalti di resine sintetiche, in particolare con smalti all'acetato di vinile, presentano una pellicola molto più dura e una eccezionale resistenza all'abrasione. Le caratteristiche dielettriche leggermente inferiori non hanno molta importanza negli avvolgimenti delle macchine, specialmente se si tiene conto che dopo gli inevitabili maltrattamenti che subiscono durante l'operazione di avvolgimento essi finiscono per presentare caratteristiche dielettriche superiori a quelle che avrebbero avuto i fili isolati con smalti oleoresinosi. I fili con smalto autocementante sono isolati con due strati diversi di smalto. Il primo strato è

formato con smalto di resine sintetiche, termoindurenti, tali da garantire le necessarie caratteristiche meccaniche ed elettriche; il secondo strato è formato con speciali resine termoplastiche che possono rammollirsi per azione o della temperatura o di adatti solventi. Questi fili vengono usati per avvolgimenti che non possono essere impregnati in profondità, coi soliti procedimenti, ma nei quali tuttavia si desidera che le spire siano saldamente incollate.

Tra i fili isolati in tessili, praticamente sono solo usati quelli isolati in cotone o in seta. Il rivestimento normale consta quasi sempre di due spirali, avvolte in senso inverso, ed è raro l'uso di una sola spirale. L'isolamento in cotone è molto più diffuso di quello in seta, normalmente, viene riservato solo ai fili di diametro molto piccolo. Si usa l'isolamento in tessile quando tutto il complesso che costituisce l'avvolgimento deve essere particolarmente compatto come, ad esempio, si richiede per i rotori delle macchine elettriche. La caratteristica di questi rivestimenti è quella di permettere una completa penetrazione delle vernici impregnanti. L'isolamento in tessile non presenta una rigidità dielettrica elevata neppure dopo l'impregnamento, perciò, quando si hanno tensioni elevate, occorre usare fili con doppio isolamento, in smalto e cotone. I fili isolati in vetro tessile vengono impiegati esclusivamente in quei casi in cui devono lavorare a temperature superiori a quelle a cui possono resistere i fili smaltati. Possono essere isolati con una o con due spirali di vetro, e possono essere anche impregnati con vernici organiche, tuttavia, data la delicatezza del filato di vetro e la scarsa resistenza all'abrasione, soprattutto quando si ha attrito contro altri fili ricoperti in vetro, non devono essere sollecitati meccanicamente durante le lavorazioni. Il vetro, anche impregnato, funziona quasi esclusivamente da distanziatore, quindi lo spessore dell'isolante deve essere tale da evitare scariche fra conduttore e conduttore. I fili isolati in vetro sono però adatti per temperature di esercizio che possono arrivare anche a 200 °C continuativi e possono tollerare, per breve durata, anche temperature di 250-300°C senza risultare danneggiati, mentre invece, in tali condizioni, l'isolamento in smalto verrebbe distrutto.

Conduttori ossidati.

I conduttori ossidati sono quelli che presentano la superficie ricoperta da un sottile strato di ossido dello stesso metallo con cui è formato il conduttore. Sono state effettuate ricerche su molti tipi di metallo, ma i risultati migliori si sono ottenuti coll'alluminio largamente sperimentato soprattutto durante la seconda guerra mondiale, quando in moltissime applicazioni esso sostituiva il rame. Attualmente si possono ottenere, mediante ossidazione anodica, delle superfici estese coperte da uno strato continuo di ossido, il quale può sostituire le comuni vernici isolanti. I fili ossidati sono considerati come fili isolati, in quanto lo strato di ossido è un discreto isolante. I conduttori isolati con lo strato di ossido hanno una rigidità dielettrica limitata, quindi possono essere usati solo per tensioni basse, ma hanno una resistenza al calore molto superiore a quella dei fili isolati con qualsiasi altro isolante, in quanto l'ossido può resistere fino a temperature prossime al punto di fusione del conduttore senza che, praticamente, la rigidità dielettrica subisca alcuna diminuzione.

Alluminio

Il primo materiale usato per le linee di trasporto dell'energia elettrica fu il rame, ma ben presto si diffuse anche l'alluminio. Esso è particolarmente adatto per le linee con tensioni molto alte, in quanto è più economico e il risparmio si fa soprattutto sentire nella costruzione di conduttori il cui diametro deve essere grande per ridurre lo effetto corona. La sua conducibilità, notevolmente elevata, anche se minore di quella del rame, e il suo peso specifico di molto inferiore, uniti ad un'ottima resistenza agli agenti atmosferici e ad un prezzo relativamente basso, furono i motivi fondamentali della sua diffusione. Coll'uso dei conduttori in alluminio e acciaio si poté inoltre aumentare la lunghezza delle campate riducendo in tal modo il costo delle linee.

La purezza dell'alluminio per conduttori elettrici deve essere molto alta, non inferiore al 99,5% perché il metallo possa presentare una buona resistenza contro l'azione corrosiva dell'umidità, dei fumi industriali e dell'atmosfera salina. I conduttori in alluminio puro sono normalmente costituiti da corde di fili aventi uguali diametri, avvolti ad elica, in più strati, attorno ad un filo centrale. I fili di ogni strato sono avvolti in senso contrario a quello dei fili dello strato precedente, per evitare torsioni nella corda e mantenere i fili ben serrati. Si usano corde per avere maggior flessibilità e per conseguenza una maggiore resistenza alle sollecitazioni meccaniche di flessione, a cui il conduttore è sottoposto per effetto dei venti.

La conduttività elettrica dell'alluminio risulta, all'incirca 2/3 di quella del rame ma il suo peso specifico è circa 1/3 di quello del rame; quindi a parità di resistenza elettrica un conduttore in alluminio pesa circa la metà del conduttore di rame. Sotto questo aspetto si deduce che l'alluminio conviene economicamente se il suo prezzo unitario è inferiore al doppio di quello del rame; si comprende quindi la convenienza di usare i conduttori di alluminio se si tien conto che il rame costa per ogni chilogrammo, molto di più dell'alluminio.

Questa convenienza continua a sentirsi anche quando si devono usare conduttori in alluminio e acciaio, avendo l'alluminio puro una resistenza alla trazione inferiore a quella del rame (circa 77%)

Conduttori in alluminio-acciaio

I conduttori di alluminio puro servono bene quando le campate sono brevi, o quando le sezioni sono grandi. Quando invece, si hanno lunghe campate si usano conduttori cordati costituiti da fili di acciaio zincato, intorno ai quali sono avvolti in uno o più strati i fili di alluminio puro. Nei conduttori in alluminio-acciaio l'anima di acciaio aumenta notevolmente la resistenza meccanica dall'alluminio, mentre gli strati esterni di alluminio assicurano la conducibilità elettrica e contemporaneamente proteggono l'acciaio contro l'azione corrosiva degli agenti atmosferici.

Per il miglior sfruttamento dei materiali conviene che il rapporto tra la sezione dell'alluminio e la sezione dell'acciaio sia all'incirca uguale a 6 : 1. S'intende che in casi particolari, come ad esempio quando vi sono campate molto lunghe, quali possono presentarsi in attraversamenti, ove si richiede un'elevata resistenza meccanica, tale rapporto può scendere a valori molto più bassi. Per il calcolo della resistenza dei conduttori in alluminio e acciaio si tiene conto della sola sezione dell'alluminio, perché la resistività dell'acciaio è circa 8 volte superiore a quella dell'alluminio. Inoltre in corrente alternata l'effetto pelle porta la corrente ad addensarsi sulla parte più esterna del conduttore, quindi l'anima in acciaio porta un contributo trascurabile alla conducibilità del conduttore. Quando intorno all'anima di acciaio vi è un solo strato di fili in alluminio, il conduttore presenta, in corrente alternata, una resistenza superiore a quella che si misura in corrente continua, anche a causa delle perdite magnetiche. L'elica dei vari fili costituisce infatti un solenoide che genera, lungo l'asse, un campo magnetico alternato, per effetto del quale l'acciaio, materiale ferromagnetico, è costretto a variare ciclicamente la sua induzione, dando luogo a perdite per isteresi magnetica. Quando vi sono più strati, essendo i fili di ogni strato avvolti in senso contrario a quelli dello strato precedente, il campo magnetico nell'acciaio risulta molto minore e quindi le perdite magnetiche diventano nettamente inferiori.

Impiego dei conduttori di alluminio nelle linee ad alta tensione

La tensione a cui ha inizio l'« effetto corona », (fenomeno di effluvio dei conduttori ad alta tensione che si verifica quando il campo elettrico alla loro superficie supera la rigidità dielettrica dell'aria) è determinata dalla formula di Peek:

$$V_0 = K \cdot r \cdot \log(d/r)$$

dove **K** è una costante che dipende dalla pressione atmosferica, dalla temperatura e dallo stato della superficie dei conduttori, **r** è il raggio dei conduttori e **d** la loro distanza.

Per mantenere la tensione critica a cui si manifesta l'effetto corona al di sopra della tensione di esercizio, si può agire sulla distanza dei conduttori o sul loro raggio **r**. L'aumento della distanza tra i conduttori, porta ad un aumento notevole nella spesa dei sostegni; inoltre ha un effetto molto minore di quello che, percentualmente, si può ottenere aumentando il raggio del conduttore.

Nel caso del rame, l'uso di conduttori aventi un diametro notevole, porterebbe il conduttore ad avere una sezione eccessiva rispetto alla corrente che trasporta ed un peso che renderebbe troppo costosa la linea. L'uso di conduttori tubolari in rame non ha dato risultati soddisfacenti perché, oltre ad essere costosi obbligano a particolari precauzioni nel montaggio della linea. Si comprende quindi il vantaggio di usare conduttori in alluminio i quali hanno una conduttanza adeguata alla corrente che trasportano e, pur presentando diametri sufficientemente grandi, comportano pesi minori di quelli dei conduttori in rame. Nel macchinario elettrico l'alluminio non ha, invece, avuto largo impiego quale materiale conduttore. In teoria, per qualsiasi macchina, gli avvolgimenti di rame possono essere sostituiti con avvolgimenti di alluminio ma, in pratica, il costruttore trova più conveniente, nella maggior parte dei casi, usare il rame, cioè un materiale a più elevata

conducibilità, anche se di prezzo superiore. Il minor costo degli avvolgimenti non compenserebbe l'aumento di spesa dovuto alle necessità di aumentare a parità di potenza il volume di altre parti per far posto ai conduttori in alluminio. Vi sono però dei casi in cui altre considerazioni di natura tecnica, fanno preferire l'alluminio.

1) negli avvolgimenti induttori dei veloci turboalternatori la leggerezza dell'alluminio porta ad una notevole diminuzione degli sforzi meccanici dovuti alla forza centrifuga;

2) negli avvolgimenti dei trasformatori autoregolatori, a corrente secondaria costante, l'alluminio permette di eliminare o ridurre il contrappeso;

3) nelle gabbie rotoriche dei motori asincroni, il basso punto di fusione dell'alluminio permette di ottenere con un procedimento molto rapido ed economico, in un unico pezzo di fusione, direttamente le sbarrette, gli anelli di corto circuito e le eventuali alette di raffreddamento.

Il coefficiente di temperatura, relativo alla resistenza dell'alluminio nell'intorno della temperatura ambiente, vale 0,0047

Lega «Aldrey».

La minor resistenza dell'alluminio ha portato alla necessità di usare conduttori misti in acciaio e alluminio. Anche se tali conduttori sono pienamente soddisfacenti per le esigenze elettriche e meccaniche di una linea, tuttavia sono stati compiuti studi e ricerche al fine di avere un conduttore che alla leggerezza, alla conducibilità e alla resistenza agli agenti atmosferici proprie dell'alluminio, presentasse anche una resistenza meccanica almeno uguale a quella del rame.

Il problema venne risolto colla lega Aldrey, avente come componenti oltre all'alluminio, anche piccole percentuali di silicio (circa 0.6%) , magnesio (0.4 - 0.5%) e ferro (0,2 - 0,3%). Questa lega pur avendo la stessa densità dell'alluminio e, praticamente, la stessa resistenza alla corrosione provocata dagli agenti atmosferici, presenta un carico di rottura (30-33 kg/mm²), circa doppio di quello dell'alluminio puro (15-18 kg/mm²) superiore a quello del rame ricotto (23-29 kg/mm²), di poco inferiore a quello del rame crudo (35-40 kg/mm²) ed una resistività di solo circa il 13% più elevata di quella dell'alluminio puro.

Naturalmente le caratteristiche della lega dipendono molto, oltre che dalla sua composizione, anche dai trattamenti termici e dalle operazioni di laminazione e trafilatura. Per avere un immediato riferimento sia dia resistenza meccanica, sia al peso specifico (*ps*) di un conduttore si introduce per i vari conduttori la «lunghezza propria di rottura».

Si considera il carico specifico di rottura:

$$\sigma = \frac{\text{peso}}{\text{sezione}}$$

cioè il peso che provoca la rottura di un conduttore avente la sezione unitaria, quando il peso sia realizzato da uno spezzone, di lunghezza *l*, dello stesso conduttore

$$\text{peso} = ps \cdot l \cdot S$$

La lunghezza necessaria per realizzare tale peso cioè la lunghezza del conduttore che sospeso per un estremo si rompe a causa del proprio peso, si definisce «lunghezza propria di rottura» (*lp*).

$$lp = \sigma / S$$

Confrontando l'alluminio e la lega Aldrey con il rame, risulta che l' alluminio ha una lunghezza propria di rottura 1,5 volte quella del rame, mentre la lega Aldrey circa 2,6 volte. A parità di resistenza la corda Aldrey ha una sezione maggiore, ma un peso minore, e perciò presenta una freccia minore di quella corrispondente a conduttori di altri tipi, tesati nelle medesime condizioni di sicurezza e di lavoro.

Ne consegue un minor spostamento, per effetto dei venti, e quindi un minor pericolo che i conduttori vengano ad urtare tra di loro, anche riducendo sensibilmente le distanze tra fase e fase. Infine, anche se tra i conduttori in alluminio-acciaio e i conduttori in lega Aldrey non vi sono differenze sostanziali per l'impiego, tuttavia questi sono formati da conduttori monometallici e quindi, la distribuzione delle sollecitazioni è perfettamente definita, a differenza di quanto succede nei conduttori bimetallici. Anche i conduttori in lega Aldrey sono quasi sempre costituiti da fili di piccola sezione, cordati, ed hanno incontrato una vasta diffusione. La resistività della lega vale: $\rho = 3,25 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$

Capitolo 5 : I conduttori metallici

LA CONDUZIONE ELETTRICA NEI METALLI

Introduzione

La struttura cristallina di un solido risulta dalla ripetizione regolare di raggruppamenti di atomi, che formano una cella elementare. Quando si applica un campo elettrico ad un solido metallico gli elettroni vengono accelerati e si muovono nel cristallo sotto l'influsso di una energia potenziale, dovuta alla carica positiva dei nuclei, schermata dagli elettroni localizzati sugli stessi atomi. Se gli atomi fossero molto distanti tra loro, le superfici di energia potenziale non si influenzerebbero tra di loro ed ogni atomo si potrebbe considerare un sistema isolato. Il calcolo dell'energia potenziale si ridurrebbe a quello di un sistema idrogenoide con carica Z ed effetto di schermo da parte degli elettroni più interni. In un cristallo reale l'energia potenziale è invece una funzione periodica, con periodicità pari alla cella elementare; l'elettrone si muove quindi sotto l'influenza di un campo periodico non nullo all'interno del reticolo, mentre dall'esterno viene sollecitato da un campo elettrico applicato (differenza di potenziale).

L'effetto del reticolo è sostanzialmente quello di introdurre una 'perturbazione periodica' alle caratteristiche del movimento dell'elettrone sotto l'influsso del campo elettrico. Questo fatto, diversamente da quanto spesso si suppone, non rallenta il moto elettronico e non introduce effetti di 'resistenza ohmica': in un reticolo idealmente perfetto ed in assenza di agitazione termica il moto dell'elettrone non incontrerebbe resistenza alcuna.

Come verrà approfondito più oltre, il comportamento dell'elettrone in potenziale periodico può venire descritto dalla meccanica ondulatoria come se l'elettrone subisse una trasformazione della sua massa in massa efficace, m^* . In questo modo può venire applicata al moto dell'elettrone l'equazione classica $F = m^* \cdot a$. La massa efficace è abbastanza simile a quella reale per un conduttore metallico, mentre può discostarsi da questa in maniera significativa nei semiconduttori e diventare in alcuni casi anche 'formalmente' negativa.

La conduzione secondo un semplice modello

Si può supporre che verosimilmente la densità di corrente ' J ' sia proporzionale al campo elettrico applicato E secondo una costante ' σ ' detta conduttività elettrica (il suo reciproco ' ρ ' viene detto resistività elettrica):

$$\mathbf{J} = \mathbf{E} / \rho = \sigma \cdot \mathbf{E} \quad (\text{legge di Ohm}).$$

La densità di corrente J viene definita come la quantità di carica che passa nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie. Il campo E viene misurato in Volt/metro. La legge di Ohm viene spesso scritta come $\mathbf{V} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{R}$ che fornisce la caduta di tensione attraverso una resistenza elettrica R quando fluisce la corrente elettrica totale I .

I metalli ad elevato grado di purezza sono i migliori conduttori elettrici, come in genere anche di calore. Un elettrone in movimento viene costantemente accelerato finché non incontra sul suo cammino un difetto reticolare, una impurezza od un fonone (quanto di vibrazione reticolare), fattori che provocano tutta una deviazione dalla perfetta periodicità del reticolo metallico. Si genera in questo caso una interferenza tra il moto ondulatorio dell'elettrone e il difetto reticolare che provoca un trasferimento di quantità di moto dall'elettrone al reticolo, con l'effetto complessivo di diminuire la velocità dell'elettrone, di deviarlo dalla sua traiettoria e di aumentare l'energia cinetica degli atomi (con conseguente aumento di temperatura del solido).

Consideriamo il movimento di un singolo elettrone e di estenderlo poi al movimento complessivo degli elettroni collettivi sotto l'influsso del campo elettrico esterno. Supponiamo che l'elettrone possa muoversi ed accelerare liberamente fino all'istante della interazione con un difetto reticolare, un impurezza o un fonone,

quando cede tutta la sua energia cinetica al reticolo. L'accelerazione dell'elettrone è data da $a = q \cdot E / m_e$, se il tempo medio tra due urti è 2τ (τ è detto tempo di rilassamento, per il Cu è stimato $2 \cdot 10^{-14}$ s), la velocità dell'elettrone dopo 2τ , supposto che sia partito da $v = 0$, risulta $2\tau \cdot a = 2\tau \cdot q \cdot E / m_e$. Mediamente la sua velocità è da considerarsi a metà di questo processo, al tempo τ (come in figura),

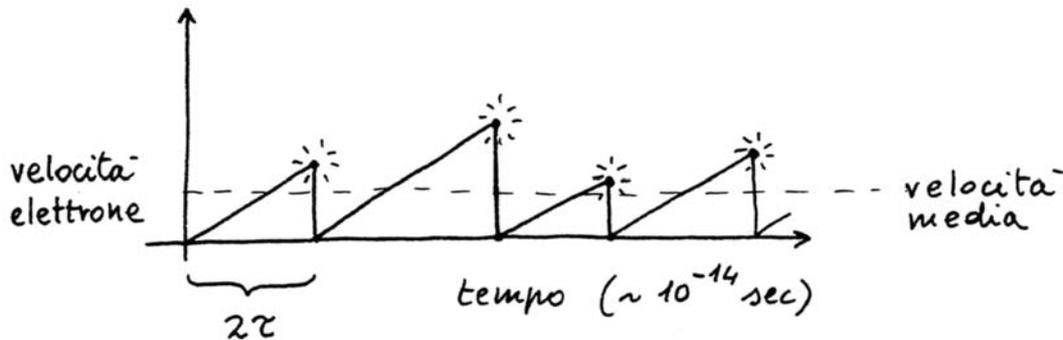


Fig. Velocità dell'elettrone in un metallo in funzione del tempo

per cui la velocità media dell'elettrone $v_{(media)}$ per tempi molto maggiori di τ (o velocità di deriva o drift) sarà data da :

$$v_{(media)} = (\tau \cdot q \cdot E) / m_e$$

Se la densità degli elettroni liberi è 'n', la densità di corrente sarà data da :

$$J = n \cdot q \cdot v_{(media)} = (n \cdot q^2 \cdot E \cdot \tau) / m_e$$

e sostituendo nell'espressione della legge di Ohm si ottiene :

$$\sigma = (n \cdot q^2 \cdot \tau) / m_e$$

Occorre a questo punto introdurre il concetto, abbastanza intuitivo, di mobilità dell'elettrone, o in generale di un portatore di carica (nei semiconduttori i portatori di carica possono essere lacune), indicato come μ^- (o μ^+ per una lacuna). Questa mobilità viene definita come il rapporto tra la velocità media (o di deriva) del portatore e l'intensità del campo elettrico:

$$\mu^- = \frac{v_{(media)}}{E} = \frac{q \cdot \tau}{m_e}$$

Ne deriva che la conducibilità σ sarà anche data da

$$\sigma = (n \cdot q^2 \cdot \tau) / m_e = n \cdot q \cdot \mu^+$$

relazione valida anche se i portatori sono lacune (μ^+ viene sostituito da μ^-).

La velocità degli elettroni, anche in questo semplice modello, non può essere soltanto dovuta al campo elettrico esterno. Bisogna considerare il contributo termico, additivo a quello di deriva dovuto al trasferimento di energia cinetica durante le 'collisioni' con il reticolo per cui la velocità totale risulta :

$$v_{tot} = v_{term} + v_{deriva}$$

La componente termica è costante tra le collisioni mentre la componente di deriva aumenta tra esse. Possiamo quindi disegnare uno schema più realistico, pur con i limiti di questo modello semplificato,

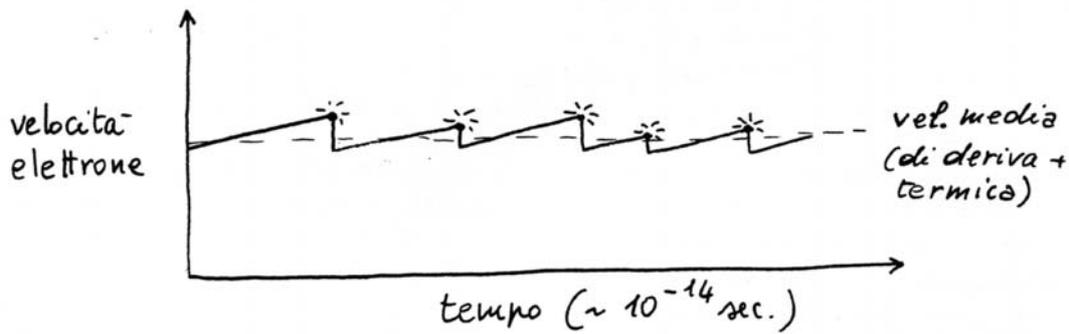


Fig. Velocità dell'elettrone in funzione del tempo secondo un modello più realistico

Una stima della componente termica della velocità si può avere immaginando che gli elettroni si comportino come gli atomi di un gas perfetto, sostituendo agli urti tra atomi le collisioni con il reticolo. La statistica di Maxwell governa la distribuzione delle energie cinetiche in un gas e quindi la velocità delle particelle. In particolare la velocità media secondo questa statistica risulta eguale a :

$$v_{(media)} = \sqrt{(8 \cdot k_B \cdot T) / m_e}$$

Gli ordini di grandezza di $v_{(media)}$ e v_{term} sono notevolmente lontani. Facciamo un semplice calcolo per il rame metallico. Per questo metallo σ vale

$5,81 \cdot 10^{-7} \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ed n , numero dei portatori, può essere considerato eguale al numero di atomi (vedasi la configurazione elettronica del rame con un unico elettrone nella sfera di valenza 4s) per cui si ha $n = 1,16 \cdot 10^{29} m^{-3}$ e quindi

$\tau = 1,79 \cdot 10^{-14} s$. Supponendo un campo elettrico di 0,32 V/m per semplificare i calcoli si ha quindi

$$v_{(media)} = 1 \cdot 10^{-3} m/s \quad v_{term} = 1,1 \cdot 10^5 m/s$$

Di conseguenza, salvo campi elevatissimi, $v_{(media)} \approx 10^{-8} \cdot v_{term}$.

Ne risulta che, anche senza campo applicato gli elettroni di conduzione si muovono in modo disordinato molto rapidamente, con velocità dell'ordine di $10^6 m/s$; poichè il loro movimento avviene in ogni direzione non risulta alcun flusso netto di corrente.

Nella realtà questo modello semplificato, detto talvolta a 'palle da biliardo' risulta del tutto inadeguato, infatti l'applicazione di un campo elettrico accelera solamente alcuni degli elettroni in direzione del campo provocando un flusso netto di cariche. Soltanto una parte degli elettroni può subire infatti una variazione di energia (provocata dalla accelerazione); per un elettrone molto al di sotto del livello di Fermi infatti tutti gli stati adiacenti sono pieni e quindi non sono accessibili per il principio di esclusione di Pauli. Solo se gli viene fornita una quantità abbastanza grande di energia, tale da spingerlo al di sopra del livello di Fermi esso può accelerare, ma considerando che l'energia dei quanti di vibrazione reticolare (fononi) in un solido raggiunge qualche centesimo di eV, tale processo è improbabile; quindi non può esservi accelerazione graduale a meno che l'elettrone non si trovi al di sopra od appena sotto il livello di Fermi.

Si può dimostrare che l'elettrone può trovare livelli liberi solo se la sua energia è superiore a $(E_F - kT)$; la densità 'n' degli elettroni liberi alla temperatura ambiente risulta così circa l'1 per cento della densità degli elettroni risiedenti nella banda di conduzione.

La velocità media v definita nel paragrafo precedente diventa quindi una velocità di deriva (drift, v_d) degli elettroni della banda di valenza, considerando anche quelli 'congelati' per il principio di esclusione. Non vengono presi in considerazione i movimenti casuali degli elettroni, anche se elevati, perchè essendo completamente casuali non portano in realtà contributo netto alla conduzione. Per il rame si stimano così velocità di drift di 4,4 cm/s in un conduttore di lunghezza pari a 1 metro e con 10 Volt applicati agli estremi

supponendo che ogni atomo di Cu contribuisca con un elettrone alla conduzione. In realtà la velocità di quegli elettroni che contribuiscono in un certo istante alla conduzione è molto maggiore in quanto essi sono in realtà molto minori in numero.

Conduzione elettrica e struttura a bande

Nei metalli la combinazione degli orbitali atomici dà luogo ad una serie anche piuttosto complessa di bande, le cui energie possono anche sovrapporsi in parte. Ad esempio la combinazione di N orbitali $2s$ produce una banda che può ospitare $2N$ elettroni o la combinazione dei livelli $2p$ produce una banda p che può ospitare $6N$ elettroni. La banda più alta, se è solo parzialmente piena e contiene il livello di Fermi è detta banda di conduzione perchè solo gli elettroni vicini a questo livello possono condurre. Nei metalli la banda di conduzione è di norma solo parzialmente piena; nel rame, per esempio, gli elettroni di valenza $4s$ riempiono solo metà della banda s più esterna, poiché c'è soltanto un elettrone $4s$ per ogni Cu (come si deduce dalla sua configurazione elettronica).

In alcuni metalli la banda di valenza piena si sovrappone con una banda più alta parzialmente vuota e gli elettroni di tali metalli sono ancora in grado di muoversi perchè la banda extra fornisce degli stati vuoti. Supponiamo che la banda di valenza sia completamente piena e che la banda più alta successiva sia completamente vuota e non sia possibile alcuna sovrapposizione di bande. Nessun elettrone può rispondere ad un campo elettrico esterno aumentando la sua velocità (e anche la sua energia) ammenochè non possa raggiungere uno degli stati vuoti nella banda più alta. Per fare questo un elettrone deve attraversare l'intervallo di energia proibito tra le bande; anche se tale intervallo risulta di qualche elettronVolt, occorrono dei campi elettrici molto elevati per portare gli elettroni nella banda più elevata (supponendo che il libero cammino medio tra gli 'urti' sia di 50 nm , si può calcolare che sono necessari campi di 10^8 V/m o maggiori). In questa situazione, senza elettroni liberi il materiale si comporta come un isolante. Se l'intervallo di energia diminuisce al di sotto di 2 eV l'effetto della temperatura sulla distribuzione di Fermi-Dirac può essere tale che alcuni elettroni passano nella banda di conduzione. Tali materiali vengono detti semiconduttori.

Elementi di conduzione secondo la fisica quantistica

La principale inesattezza del modello semplificato dell'elettrone è di considerare il comportamento di questa particella come classico. Questa difficoltà può essere superata dal modello dell'elettrone quantistico in una buca di potenziale, sottoposto quindi al principio di esclusione di Pauli. In una prima approssimazione si può considerare il potenziale dell'elettrone costante all'interno della buca. Alla superficie del metallo esiste una barriera di potenziale che impedisce all'elettrone di abbandonare il solido; si suppone che questa barriera abbia potenziale infinito ed inoltre si suppone potenziale zero eguale per tutti gli elettroni all'interno della buca (il risultato non cambia se ai due potenziali si aggiunge una costante additiva).

All'interno della buca di potenziale, supposta per ora monodimensionale, l'equazione di Schrödinger prende la forma :

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 \cdot m_e} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + E \cdot \psi = 0$$

la soluzione generale di questa equazione differenziale vale :

$$\psi = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx) \text{ dove}$$

$$k = \sqrt{(8\pi^2 m_e E / \hbar^2)}$$

ed A e B sono due costanti di integrazione. L'altezza V_0 della buca di potenziale viene supposta infinita, per cui $\psi_{(x=0)} = 0$ ma anche dall'altra parte della buca $\psi_{(x=L)} = 0$, dove L è la lunghezza della buca. Applicando le due condizioni soprascritte si ottiene $B = 0$ e, se si scarta la soluzione non interessante $A = 0$, si ha :

$$\sin(kL) = 0$$

Quest'ultima equazione, non possiede soluzioni se non quando $kL = n_x \cdot \pi$ dove n_x è un numero quantico che può assumere i valori interi $n_x = 1, 2, 3, 4, \dots$

Il valore $n_x = 0$ viene escluso in quanto indica l'assenza dell'elettrone nella buca. Esplicitando il valore di E dall'eq. di Schrodinger si ottiene:

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{8\pi^2 \cdot m_e} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 \cdot m_e} \cdot \frac{n_x^2 \pi^2}{L^2} = \frac{\hbar^2}{8 \cdot m_e L^2} n_x^2$$

Nello spazio tridimensionale si ottiene una soluzione analoga separando le variabili. Per un cubo di lato L si ottiene :

$$E = \frac{\hbar^2}{8 \cdot m_e L^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

dove n_x , n_y e n_z sono tre numeri quantici che possono assumere solo valori interi e positivi.

L'effetto dello spin elettronico può essere preso in considerazione in questo modello ricordando che per qualunque stato quantico (caratterizzato da una terna di numeri interi n_x, n_y, n_z) può essere occupato da due elettroni di spin opposto. Il numero di stati va quindi moltiplicato per un fattore 2.

Se si pone $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, tutte le triplette la somma dei cui quadrati fornisce lo stesso valore di n^2 corrispondono a stati isoenergetici. L'energia quantizzata di un elettrone risulta pur sempre multiplo della quantità

$E_u = \hbar^2 / (8m_e L^2)$. Per un cubo di un centimetro di lato $E_u = 3,76 \cdot 10^{-15}$ eV ; i più bassi livelli di energia sono quindi in media distanti circa 10^{-15} eV. L'energia massima di un elettrone in un metallo è dell'ordine di grandezza di qualche eV; per un valore tipico di 3eV, $n^2 = 7,98 \cdot 10^{14}$ e se $n_x = n_y = n_z$ si ha che $n_x = 1,63 \cdot 10^7$. Quindi a 3 eV due livelli adiacenti sono separati da un intervallo di energia:

$$E = \hbar^2 / (8m_e L^2) \cdot [(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) - ((n_x - 1)^2 + n_y^2 + n_z^2)] = \hbar^2 / (8m_e L^2) \cdot n_x = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$$

In qualunque ambito di energia, la separazione tra i livelli risulta estremamente piccola, tale da giustificare una continuità di stati. Occorre a questo punto introdurre la funzione densità degli stati, $g(E)$. Questa è una funzione continua tale che $g(E) \cdot dE$ rappresenta il numero degli stati quantici possibili compresi tra le energie E ed E+dE, per gli elettroni liberi contenuti nel volume unitario di solido. Si noti che in realtà tale funzione è discontinua, denotando stati discreti: questo non crea però dei problemi se si considera, come è fisicamente ragionevole, dE superiore all'intervallo di energia tra i livelli (a rigore quindi dE non è un infinitesimo piccolo a piacere).

Se immaginiamo uno spazio di numeri quantici n_x, n_y, n_z ad ogni punto di coordinate intere corrisponde, per quanto detto, uno stato quantico; in questo spazio vi è dunque uno stato quantico per unità di volume. Inoltre in questo stesso spazio, tutti gli stati che possiedono una stessa energia sono situati su di una sfera di raggio 'n'. Il numero degli stati di energie comprese tra E ed E+dE, cioè la nostra funzione $g(E)$ è eguale al volume dV compreso tra due sfere di raggio n e n+dn, con le seguenti correzioni:

- 1) Bisogna dividere dV per L^3 , perchè per definizione $g(E)$ esprime il numero degli stati per unità di volume (di spazio ordinario).
- 2) Bisogna moltiplicare dV per due, per tener conto dello spin.

3) Bisogna dividere dV per 8, poichè lo spazio dei numeri quantici accetta solo valori positivi di n_x, n_y, n_z .
Di conseguenza,

$$g(E) \cdot dE = 1/L^3 \cdot 2/8 \cdot 4\pi n^2 dn$$

dall'equazione (2) si ha

$$n^2 = 8m_e L^2 / h^2 \cdot E$$

quindi per sostituzione nella precedente equazione si ottiene:

$$g(E) = \frac{4\pi(2m_e)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

Distribuzione di energia degli elettroni

La funzione densità degli stati $g(E)$ fornisce il numero degli stati suscettibili di occupazione da parte degli elettroni, in un certo intervallo. Per conoscere il numero effettivo degli elettroni in questo intervallo è indispensabile la probabilità che questi stati siano effettivamente occupati.

La probabilità di occupazione di uno stato di energia E , ovvero la probabilità di un elettrone di possedere energia ' E ' è dato dalla distribuzione di Fermi-Dirac $f(E)$, se l'insieme degli elettroni è in equilibrio termodinamico. La funzione $f(E)$ può essere schematicamente ricavata da considerazioni probabilistiche: si considerino due elettroni con energie iniziali E_1 ed E_2 , supponiamo che questi elettroni subiscano un urto elastico con trasferimento di energia dE . La legge di conservazione dell'energia stabilisce che:

$$E_1 + E_2 = E_3 + E_4 = E_1 - dE + E_2 + dE$$

dove E_3 ed E_4 sono le rispettive energie dei due elettroni dopo l'urto.

Se $f(E)$ rappresenta la probabilità che un elettrone possieda energia E , il termine $1-f(E)$ rappresenta la probabilità che il livello di energia E non sia occupato. Siccome ogni probabilità è indipendente dalle altre, la probabilità complessiva 'p1' della collisione è data da :

$$p1 = \alpha \cdot f(E_1) \cdot f(E_2) \cdot [1-f(E_3)] \cdot [1-f(E_4)]$$

dove α è un coefficiente di proporzionalità dipendente dal numero totale di particelle e dalla loro densità volumica. Se il sistema è all'equilibrio la probabilità $p1$ deve essere eguale alla probabilità dell'urto inverso, data da :

$$p2 = \alpha \cdot f(E_3) \cdot f(E_4) \cdot [1-f(E_1)] \cdot [1-f(E_2)]$$

per cui si può scrivere dal confronto delle due :

$$\frac{[1-f(E_1)] \cdot [1-f(E_2)]}{f(E_1) \cdot f(E_2)} = \frac{[1-f(E_3)] \cdot [1-f(E_4)]}{f(E_3) \cdot f(E_4)}$$

o ancora, introducendo la quantità di energia scambiata nell'urto, dE :

$$\frac{[1-f(E_1)] \cdot [1-f(E_2)]}{f(E_1) \cdot f(E_2)} = \frac{[1-f(E_1-dE)] \cdot [1-f(E_2+dE)]}{f(E_1-dE) \cdot f(E_2+dE)}$$

tale equazione può essere soddisfatta solo se

$$\frac{[1-f(E_i)]}{f(E_i)} = C \cdot \exp(\beta E_i)$$

dove β è una costante ed i vale 1,2,3,4...n.
L'ultima equazione può anche essere scritta come :

$$f(E_i) = (C \cdot \exp(\beta E_i) + 1)^{-1}$$

Per E molto elevati la probabilità di occupazione singola di un livello è molto piccola e la probabilità di occupazione doppia o tripla diventa quindi trascurabile. Per E molto grandi quindi la distribuzione di Fermi deve coincidere con quella di particelle classiche, non soggette al principio di esclusione, e cioè con la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Per energie molto elevate '+1' è sicuramente trascurabile rispetto a $C \cdot \exp(\beta E_i)$, per cui si ha :

$$f(E) = C^{-1} \cdot \exp(-\beta E_i)$$

Confrontando questa equazione con la distribuzione classica, valida ad esempio per le particelle di un gas, si ottiene per β il valore di $1/(k_B T)$, mentre la costante C dipende dal particolare insieme studiato. Per definizione di E_F si pone però :

$$C = \exp[-E_F/(k_B T)]$$

dove la costante E_F prende il nome di Energia di Fermi, ed il livello energetico con quella certa energia il nome di livello di Fermi. In conclusione la distribuzione di Fermi-Dirac è espressa da :

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1}$$

Definiamo ora con $n(E)$ la distribuzione di energia degli elettroni, in modo che, in analogia a $g(E)$, $n(E) \cdot dE$ rappresenti il numero di elettroni per unità di volume che possiedono un'energia compresa tra E ed $E+dE$. Questo numero risulta eguale al prodotto tra gli stati disponibili in dE per la probabilità che questi stati siano occupati :

$$n(E) \cdot dE = g(E) \cdot f(E) \cdot dE$$

Tenendo conto di quanto calcolato in precedenza, questa equazione può essere espressa come :

$$n(E) \cdot dE = C \cdot [1 + \exp \frac{E-E_F}{k_B T}]^{-1} \cdot \sqrt{E} \cdot dE$$

dove

$$C = \frac{4\pi(2m_e)^{3/2}}{h^3}$$

Il modello della buca di potenziale o di Sommerfeld fornisce una rappresentazione soddisfacente per la maggior parte delle proprietà elettroniche dei metalli. Tuttavia è ben noto, dalla diffrazione dei raggi X ad esempio, che esiste un ordinamento cristallino nei metalli, di ioni positivi circondati dalla 'nube' elettronica. Il potenziale all'interno di un solido metallico può quindi essere considerato costante solo in prima approssimazione; in realtà esso segue una ben precisa periodicità nelle tre dimensioni.

Distribuzione di FERMI-DIRAC (Fermioni)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-E_F)/kT] + 1} \quad (\text{occupazione degli stati})$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad ; \quad kT \cong 26 \text{ meV} \quad (T = 300 \text{ K} = 27^\circ \text{C})$$

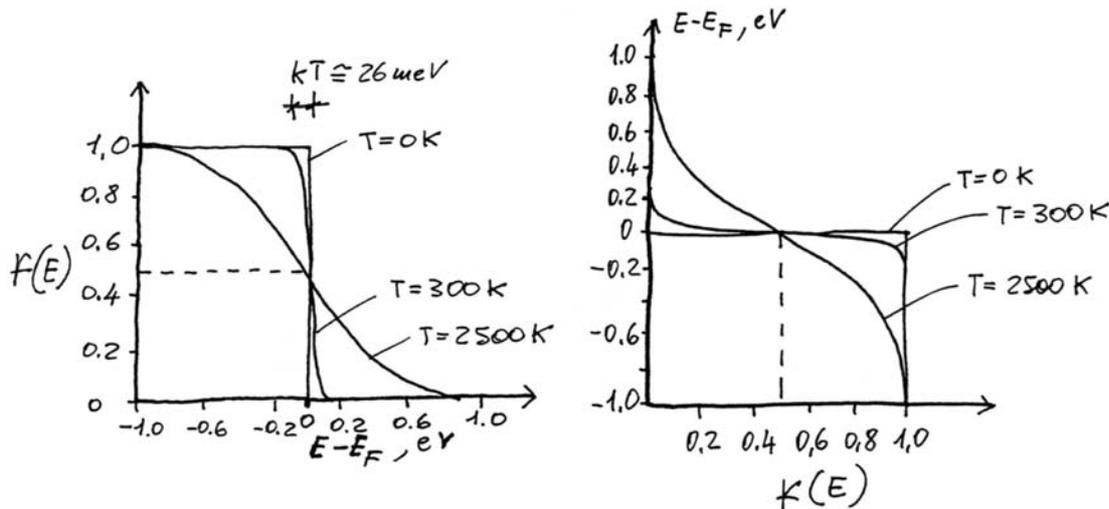
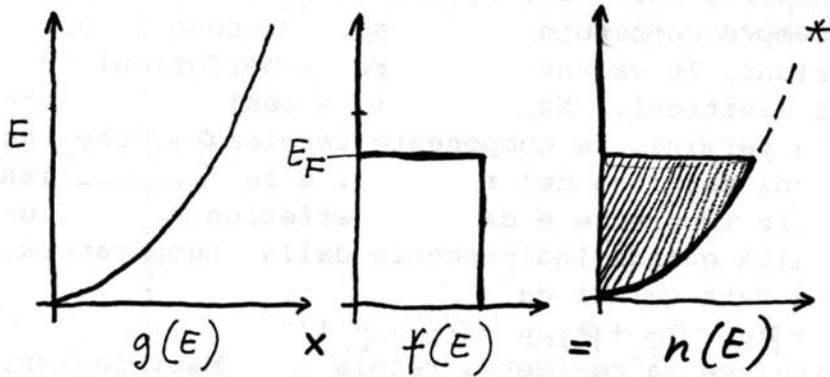


Fig. Rappresentazione grafica della funzione di Fermi-Dirac

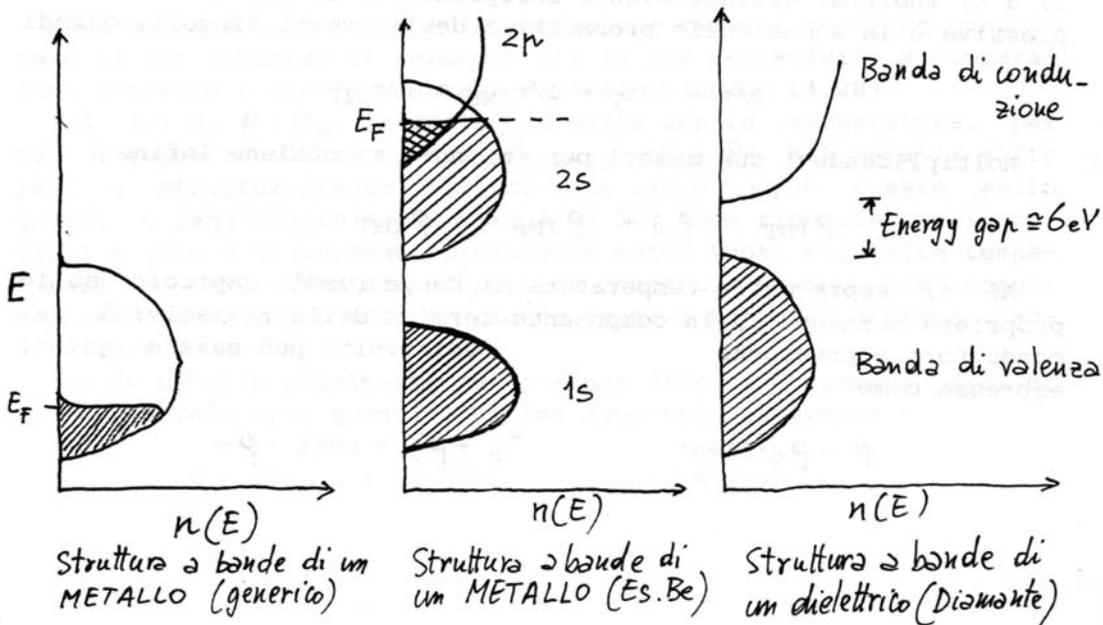
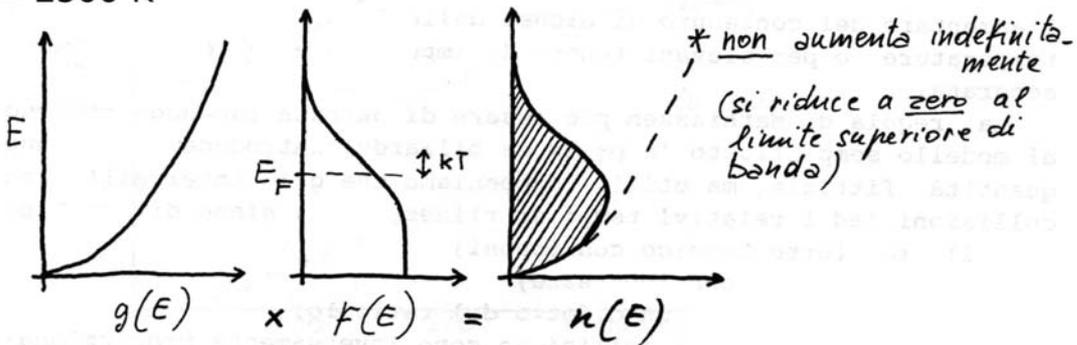
Questo fatto si può in buona parte trascurare solo nel caso dei metalli, dove gli elettroni sono relativamente poco legati, ma per i semiconduttori e gli isolanti la situazione è completamente differente. Infatti una conducibilità elettrica debole, o quasi nulla, significa che gli elettroni di valenza sono fortemente legati ai loro atomi, situazione tipica dei legami covalenti e ionici. Occorre quindi affrontare questa situazione analizzando il comportamento di un elettrone in un potenziale periodico tridimensionale. La soluzione dell'equazione di Schrödinger risulta però di notevole complessità, anche se si cerca di affrontare il problema dapprima nell'ipotesi monodimensionale. Il risultato è però evidenza la formazione di bande di energia separate da intervalli proibiti, in analogia con il modello qualitativo accennato in precedenza (formazione di orbitali di legame ed antilegame tra n atomi in un reticolo) quando la barriera di potenziale tra un atomo e l'altro diventa maggiore di un certo valore di soglia.

$$f(E) \cdot g(E) = \text{densità elettronica} = n(E)$$

T = 0 K



T = 2500 K



La resistività elettrica dei conduttori metallici

Un elettrone libero può muoversi in un reticolo perfetto senza perdite di energia, mentre qualsiasi perturbazione del reticolo, qualsiasi spostamento degli atomi dalle posizioni reticolari, anche per effetto di moti termici, potrà disperdere gli elettroni e perciò causare una resistenza elettrica. Una certa resistenza elettrica residua si osserva anche a 0 K, poichè in tutti i materiali reali sono pur sempre contenute impurezze, esistono i bordi di grano, le dislocazioni, le vacanze ed altre imperfezioni che possono disperdere gli elettroni. Nei metalli la resistività totale è la somma di due termini, la componente termica ρ_T , che ha origine dalle vibrazioni termiche del reticolo, e la resistività residua ρ_R causata dalle impurezze e dalle imperfezioni strutturali; quest'ultima risulta quindi indipendente dalla temperatura. La resistività totale è data quindi da :

$$\rho = \rho_T + \rho_R = \rho_T + \rho_{IMP} + \rho_{DIF} = 1/\sigma$$

espressione che costituisce la cosiddetta regola di Matthiessen, verificabile sperimentalmente in molti casi, ad esempio per leghe metalliche diluite, come Cu-Ni: la resistività residua aumenta con l'aumentare del contenuto di nichel della lega, tuttavia alle alte temperature o per elevati tenori di impurezze essa diventa meno accurata.

La regola di Mathiessen può essere dimostrata facendo ricorso al modello semplificato 'a palle da biliardo' introducendo alcune quantità fittizie ma utili. Supponiamo che gli intervalli tra collisioni (ed i relativi tempi di rilassamento) siano di tre tipi

- 1) τ_T (urto termico con fononi)
- 2) τ_{IMP} (urto con impurezze)
- 3) τ_{DIF} (urto con un difetto del reticolo)

Ora le probabilità di collisione sono inversamente proporzionali a τ ; inoltre, essendo eventi indipendenti, la probabilità complessiva è la somma delle probabilità degli eventi singoli, quindi

$$1/\tau = 1/\tau_T + 1/\tau_{IMP} + 1/\tau_{DIF}$$

Moltiplicando i due membri per (m_e/nq^2) si ottiene infine :

$$\rho_{TOT} = \rho_T + \rho_{IMP} + \rho_{DIF}$$

Al di sopra della temperatura di Debye (vedi capitolo sulle proprietà termiche), la componente termica della resistività dei conduttori è pressochè lineare. La resistività può essere quindi espressa come

$$\rho = \rho_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (T - T_{20})] = \rho_R + \rho_T = \text{cost} + \rho_T$$

dove ρ_0 è la resistività alla temperatura ambiente T_{20} . Nei metalli puri il coefficiente di temperatura della resistività , α , vale circa 0,0040 mentre nelle leghe in generale esso è minore. A temperature molto elevate cessa la dipendenza lineare in quanto avvengono altri processi di dispersione.

Resistività elettrica di leghe Cu/Ni

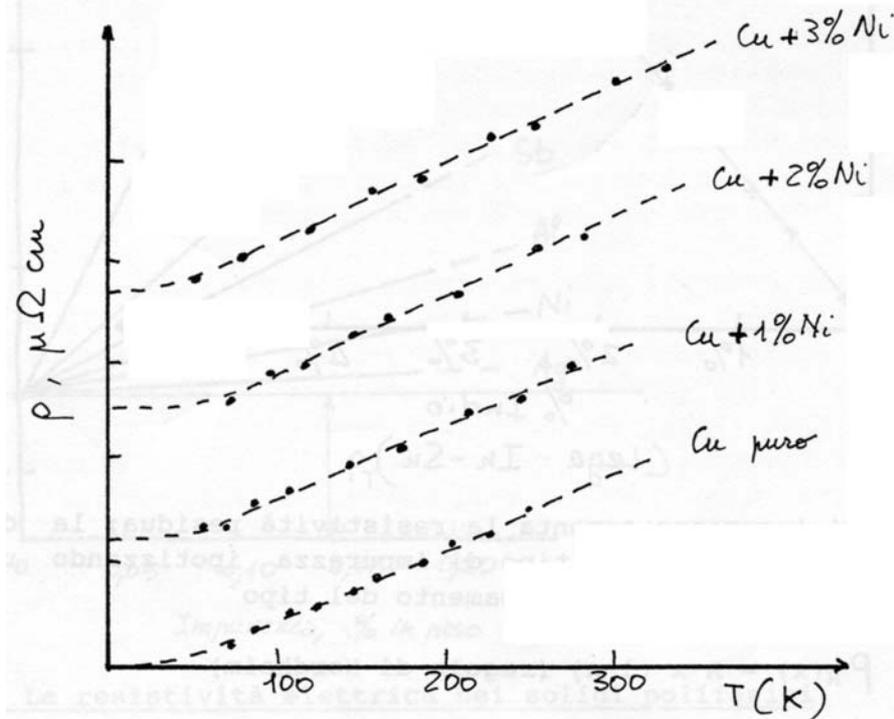


Fig. Resistività elettrica di rame puro e leghe a basso tenore di nichel.

Se la resistività avesse un andamento perfettamente lineare a partire dallo zero Kelvin e non vi fosse resistività residua (reticolo metallico ideale) il valore di α dovrebbe essere pari a 0,0034
 Infatti in queste condizioni si ha :

$$\rho_{-273} = 0: \rho_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (-273 - T_{20})] = 0$$

essendo ora $\rho_0 \neq 0$, si avrà $[1 + \alpha \cdot (T - T_{20})] = 0 : 293\alpha = 1 : \alpha = 1/293 = 0,0034$

Per stimare la purezza e la perfezione reticolare di un conduttore si può misurare il rapporto tra la sua resistività a temperatura ambiente e quella misurata all'elio liquido (4.2K).

A 4.2 K, $\rho \approx \rho_R$, la quale non varia con la temperatura, per cui il rapporto misurato vale $(\rho_{298} + \rho_R) / \rho_R$. Nei metalli molto puri e strutturalmente perfetti tale rapporto può essere molto grande e raggiungere anche valori di 10^6 dopo ripetute purificazioni a zone e degasamento prolungato sotto vuoto e ad alte temperature. Nei materiali di purezza commerciale sono più comuni rapporti inferiori a 100; in alcune leghe i rapporti arrivano addirittura ad 1.

In un metallo idealmente puro, senza difetti e nemmeno bordi di grano, ρ_R vale zero.

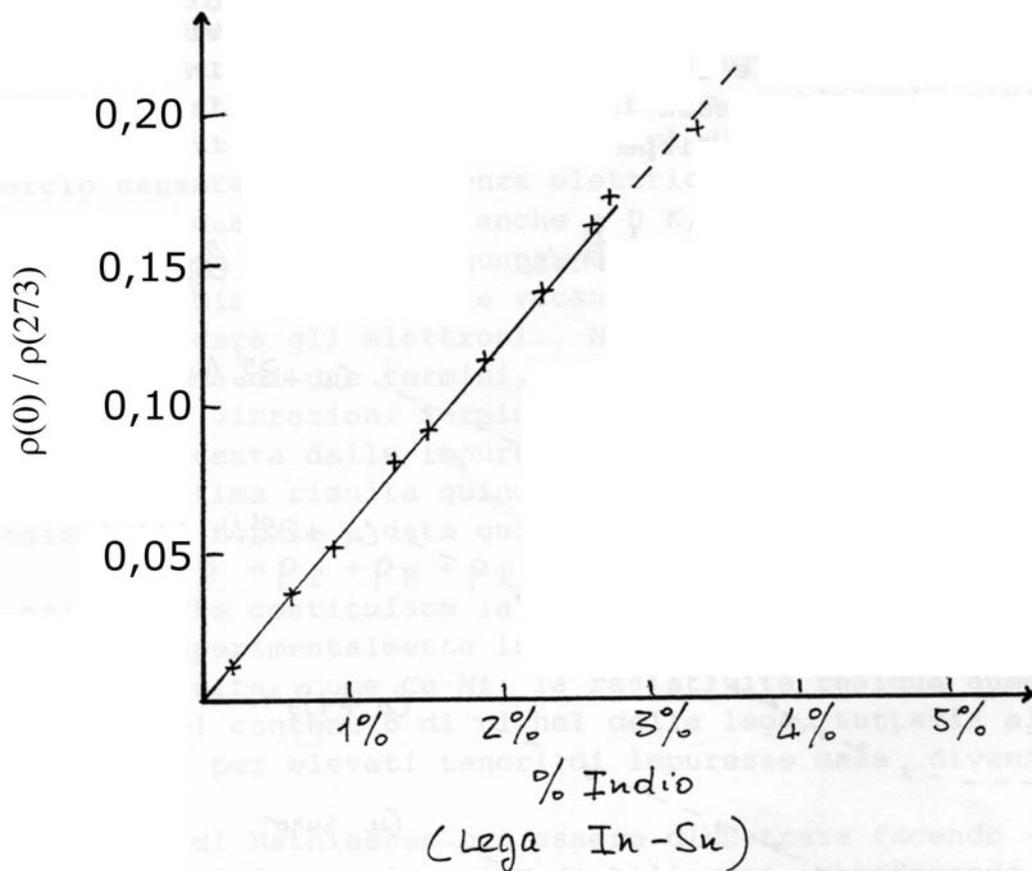


Fig. Rapporto tra la resistività a 0°C e quella a 0 K.

L'aggiunta di impurezze aumenta la resistività residua; la dipendenza di R da un singolo tipo di impurezza ipotizzando una soluzione solida continua ha un andamento del tipo

$$\rho_R(x) = A \cdot x \cdot (1-x) \text{ (regola di Nordheim)}$$

dove 'x' rappresenta la frazione molare dell'impurezza ed A è una costante che dipende dal metallo base e dall' elemento sostituzionale. Per soluzioni molto diluite $x \ll 1$ per cui la precedente relazione diventa $\rho_R(x) = A \cdot x$. Naturalmente a parità di temperatura ρ_T rimane praticamente costante. Poichè la resistività residua è dovuta alle collisioni degli elettroni con le impurezze e le imperfezioni, essa viene influenzata dalle variazioni della distribuzione degli atomi che sono sciolti in soluzione solida nel solido, così come dalla loro concentrazione. Essa può essere influenzata anche da lavorazioni a freddo, tempre o irraggiamenti neutronici, infatti questi processi introducono nel reticolo un eccesso di vacanze, di dislocazioni o di atomi interstiziali, mentre al contrario alcuni trattamenti termici, come la normalizzazione o la ricottura possono abbassare la resistività diminuendo il contenuto di difetti reticolari, come le dislocazioni. Le misure di resistività sono spesso usate per determinare la velocità e l'entità delle trasformazioni strutturali che risultano dai trattamenti termici e meccanici sui metalli.

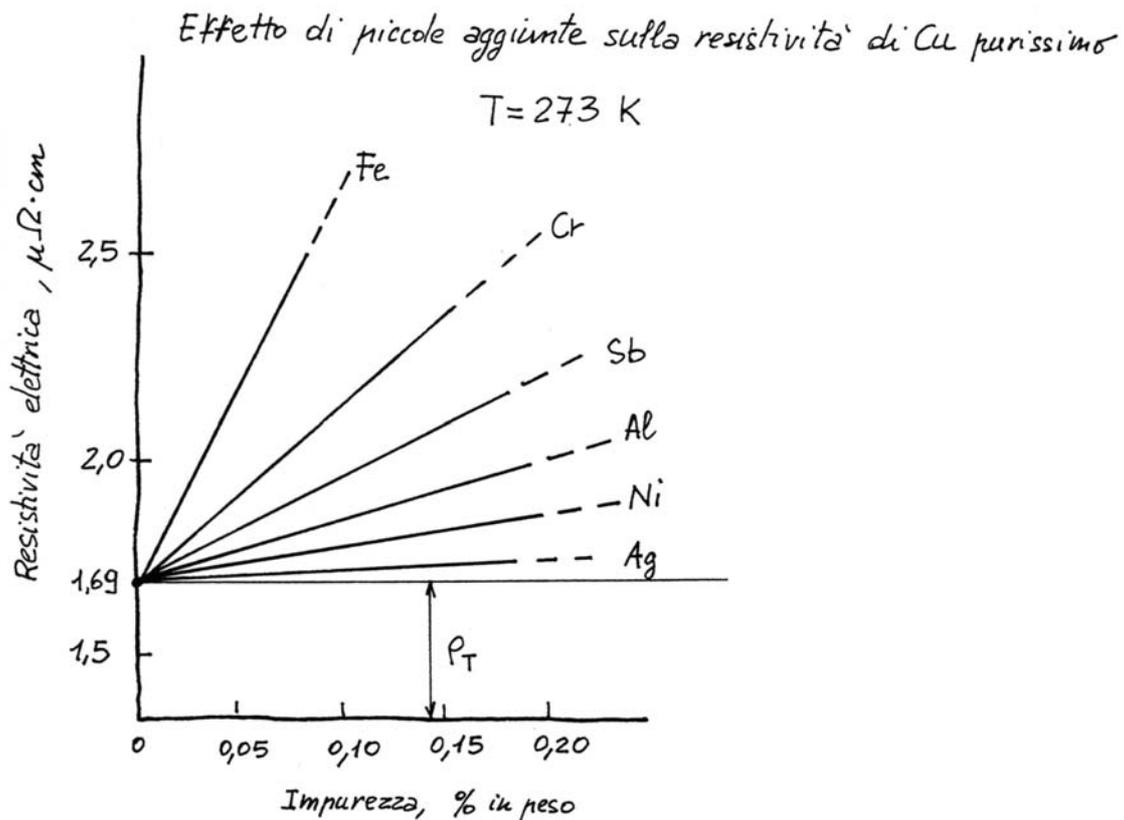


Fig. Effetto di piccole aggiunte sulla resistività del rame purissimo

La resistività elettrica nei solidi polifasici

La regola di Nordheim mostra un massimo per $x = \frac{1}{2}$, cioè quando le concentrazioni di entrambi i componenti della lega sono eguali. Tuttavia se gli elementi metallici della lega formano dei composti stechiometrici intermetallici di composizione definita in qualche modo la struttura ordinata dell'intermetallico ripristina una regolarità spaziale di potenziale elettrico e la parte di resistenza dovuta alla dispersione da impurità essenzialmente sparisce. Ad esempio nel sistema binario Cu-Au, questo si verifica in corrispondenza delle stechiometrie Cu_3Au e CuAu , dove si osserva una marcata diminuzione della resistività. Questo fatto dimostra la teoria quantistica della conduzione, secondo la quale la causa della resistenza elettrica nei solidi non è la collisione degli elettroni liberi con gli atomi del reticolo, ma la dispersione degli elettroni da parte delle irregolarità reticolari che disturbano la periodicità del potenziale.

Quando due elementi formano un campo di soluzione solida più o meno ampio il comportamento è più complesso, in quanto la regola di Nordheim risulta valida soltanto nell'intervallo compositivo di soluzione solida, mentre nell'intervallo di composizioni che corrisponde ad una miscela di due fasi la resistività è funzione lineare delle frazioni in volume delle due fasi V_a e V_b .

$$\rho_{\text{TOT}} = \rho_a \cdot V_a + \rho_b \cdot V_b$$

L'andamento della resistività può diventare quindi piuttosto complesso e va esaminato in concomitanza al diagramma di stato dei due elementi considerati.

Resistività elettrica di solidi polifasici

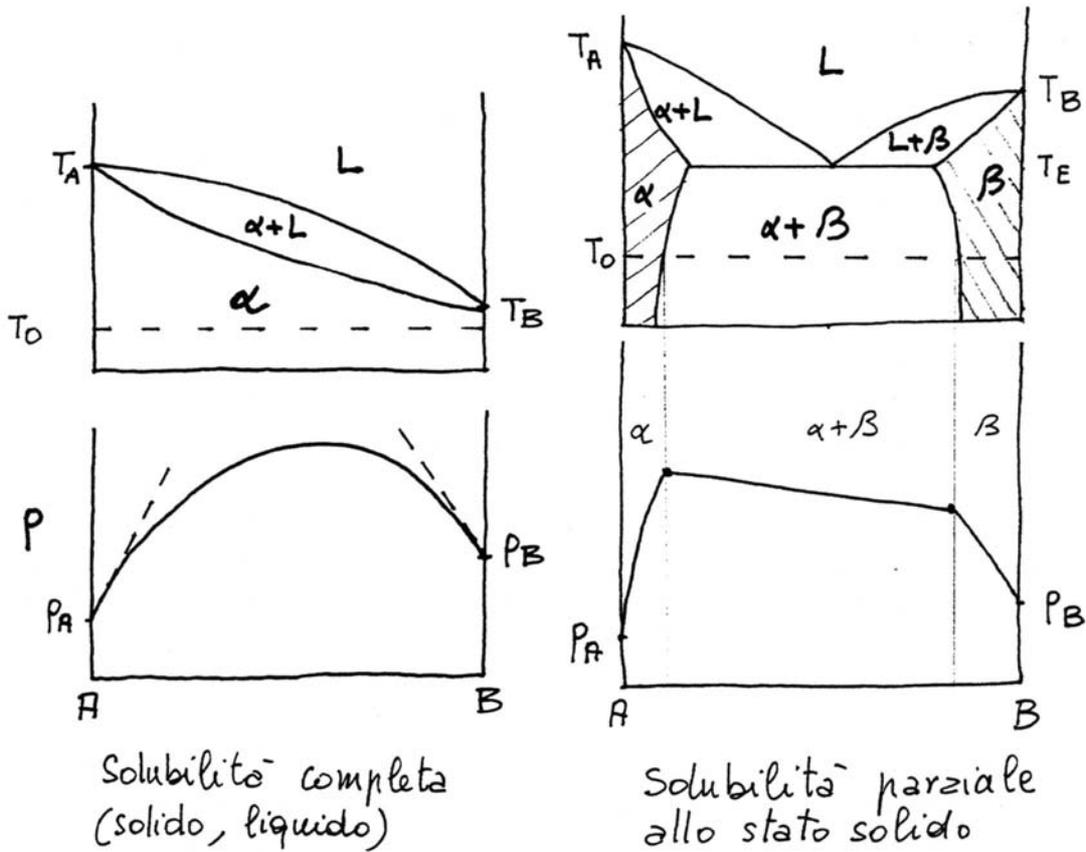
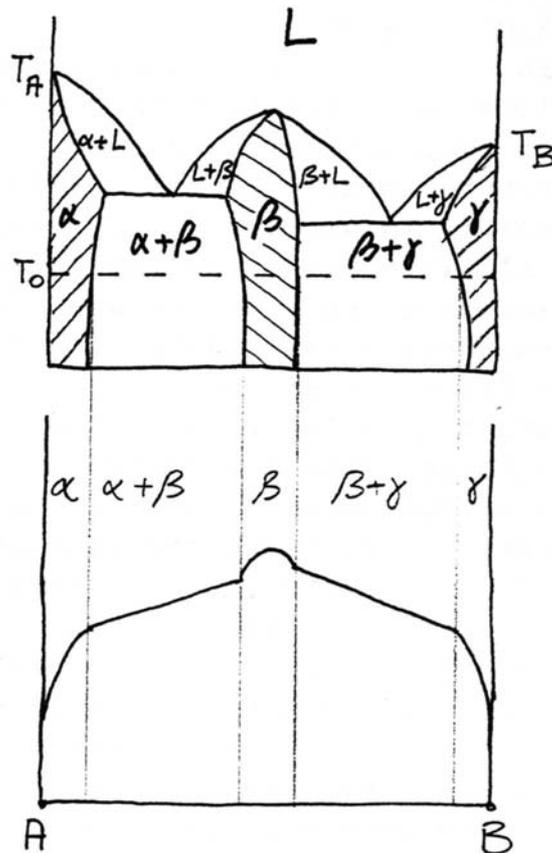


Fig. Resistività elettrica in funzione della composizione per due elementi che formano una soluzione solida completa (sin) e parziale (destra).

Riportando sulla stessa scala in ascisse la composizione complessiva (vedi fig.) sia il diagramma di stato che la resistività e scegliendo una certa temperatura di riferimento T_0 si possono evidenziare gli intercalli compositivi monofasici (soluzione solida) e bifasici.

Il caso più complesso di formazione di una fase intermedia β con un certo intervallo di stabilità è riportato qui sotto.



Solubilità parziale con fase intermedia non stechiometrica.

Fig. Andamento della resistività per solubilità parziale con formazione di una fase intermedia.

Come sarà approfondito nel capitolo riguardante le proprietà termiche dei solidi, nei metalli la conducibilità elettrica è strettamente legata alla conducibilità termica. In entrambi i casi infatti i portatori di corrente e di calore sono gli elettroni liberi della banda di conduzione, anche nel caso della conducibilità termica non è da escludere il contributo vibrazionale dell'intero reticolo (conducibilità per fononi)

Questa relazione è di tipo lineare per i metalli buoni conduttori mentre vi sono marcate deviazioni per i metalli cattivi conduttori o per gli elementi semiconduttori, come indicato graficamente in figura.

Conducibilità termica ed elettrica

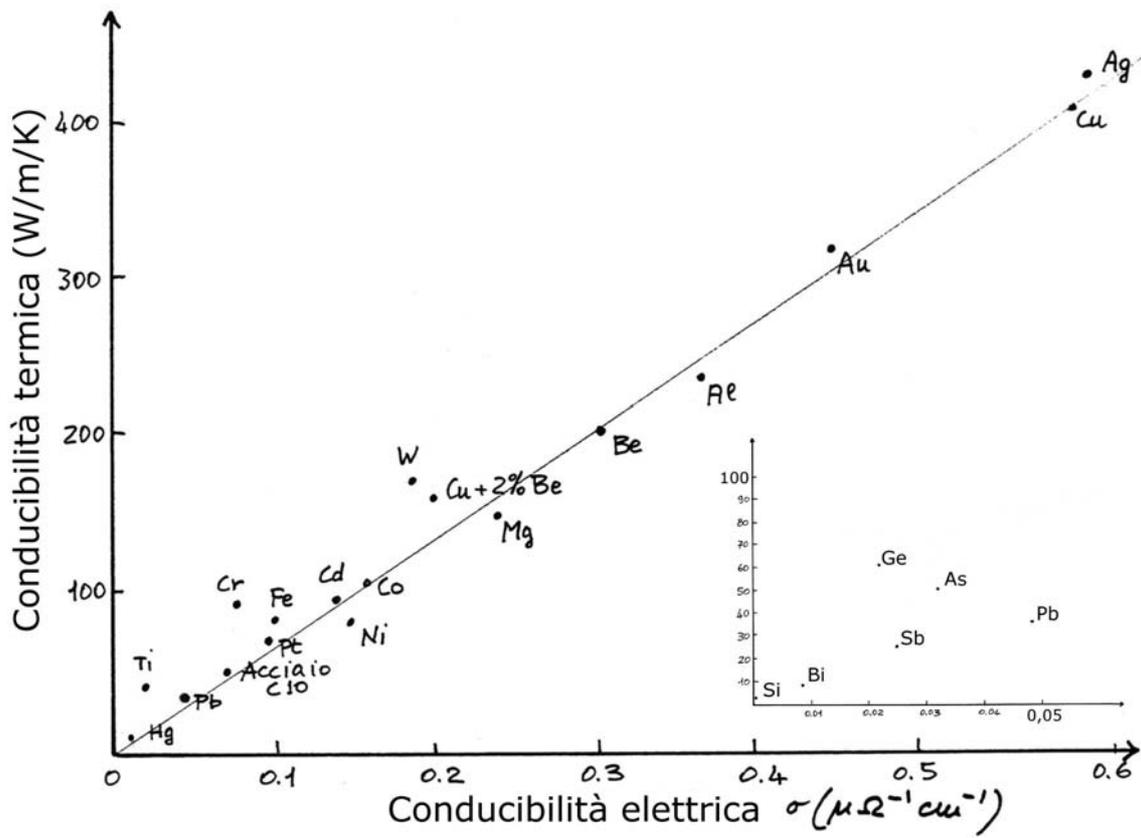


Fig. Conducibilità termica in funzione di quella elettrica per alcuni elementi

Capitolo 6 : Materiali per resistori

Conduttori per resistenze campione

I conduttori usati per la costruzione di resistori di precisione e, in particolare, per i resistori campione devono possedere vari requisiti, tra cui:

- 1) avere un piccolo coefficiente di temperatura per la resistenza elettrica. La precisione diventerebbe effimera qualora la variazione di temperatura, in particolare dovuta allo sviluppo di calore per effetto Joule, apportasse notevoli variazioni di cui risultasse difficile tener conto;
- 2) avere piccoli potenziali di contatto rispetto al rame. Infatti la tensione presente ai morsetti del resistore percorso da corrente continua si somma alla eventuale f.e.m. falsando i risultati delle misure;
- 3) presentare una stabilità nel tempo molto elevata, quindi, in particolare, non devono ossidarsi superficialmente;
- 4) essere possibilmente facili da lavorare e da trafilare, inoltre deve essere facile la saldatura con conduttori di altra natura.

A queste esigenze, quando il conduttore serve per la costruzione di resistori aventi una resistenza molto alta, per avere elementi di dimensioni non eccessive si deve aggiungere una elevata resistività e la possibilità di trafilare il filo sino a diametri sufficientemente piccoli.

I conduttori, siano essi metalli puri o leghe, presentano una resistenza che mediamente cresce al crescere della temperatura, cioè hanno un coefficiente di temperatura positivo. In genere tale coefficiente non è costante al variare della temperatura, per cui le ricerche hanno mirato a creare delle leghe in modo da ottenere, intorno alla temperatura ambiente, un intervallo di temperatura sufficientemente esteso in cui tale coefficiente sia eccezionalmente piccolo, o addirittura nullo. Le ricerche sperimentali misero in evidenza come ogni aumento di resistività nelle leghe, di regola sia accompagnato da una diminuzione del coefficiente di temperatura; come l'aggiunta di nichel al rame formi una soluzione solida in qualunque proporzione e contribuisca ad aumentare la resistività; come il cromo conferisca alla lega una minore alterabilità per effetto della temperatura.

La prima lega usata per la costruzione dei resistori, scoperta nel 1888, è stata una lega binaria, denominata "costantana", composta di rame (60%) e di nichel (40%), la quale ha, alla temperatura ambiente, una resistività di circa $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ e un coefficiente per la resistenza in genere negativo. La curva che rappresenta l'andamento della resistività in funzione della temperatura presenta un punto di massimo e un punto di minimo separati da un ampio flesso intorno al quale è piccolo l'effetto prodotto dalla variazione della temperatura (fig.).

I punti di massimo e di minimo si spostano facilmente al variare della composizione chimica e dei trattamenti termici e si possono portare nell'intorno della temperatura ambiente, per cui dei vari resistori costruiti con la costantana alcuni lavorano intorno al massimo, altri intorno al minimo, e sovente tra campione e campione si notano notevoli differenze. L'impiego della costantana trova posto nella costruzione di resistori che devono funzionare anche a temperatura elevata, ma si adatta bene solo per tensioni alternate, in quanto essa presenta un potenziale di contatto, rispetto al rame, di circa $40 \mu\text{V}$ per grado. Nel campo delle tensioni continue ha trovato invece posto una lega, scoperta pochi anni dopo, la manganina (84% rame; 12% manganese; 4% nichel) la quale ha una resistività di circa $40 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ed un potenziale di contatto, rispetto al rame, di $2 \mu\text{V}$ per grado. La manganina, rispetto alla costantana, presenta due inconvenienti, e precisamente, è difficile da saldare e presenta una maggiore variazione di resistenza in funzione della temperatura. Non soltanto con la manganina le saldature risultano difficili, ma sono sovente anche causa di instabilità; tuttavia nel campo delle tensioni continue, i vantaggi che si conseguono avendo un potenziale di contatto inferiore sono talida farla sicuramente preferire alla costantana. Per quanto si riferisce alla stabilità la costantana è forse superiore alla manganina, poiché la superficie è meno soggetta al fenomeno di

ossidazione, tuttavia bisogna anche tener conto che la stabilità di un campione dipende molto anche dalla sua forma e dalla sua costruzione.

Per stabilizzare le proprietà della manganina si procede ad un invecchiamento artificiale che consiste nel riscaldare per almeno 24 ore resistori a temperatura di 140°C. L'operazione è particolarmente delicata perché purtroppo a tale temperatura la manganina, come tutte le altre leghe contenenti manganese, si ossida facilmente, provocando una alterazione delle proprietà della lega e, in particolare, un aumento sensibile del coefficiente di temperatura. Si può proteggere la superficie della manganina mediante verniciatura, ma si devono scegliere con molta precauzione le vernici adatte, in modo che non assorbano umidità provocando variazioni incontrollabili nei valori delle resistenze, specialmente sentite se si tratta di resistori con elevata resistività ohmica.

La manganina è attualmente tra le leghe più usate per i resistori di ogni tipo e, in particolare, è usata per la costruzione dei resistori di grande precisione. Dopo la manganina fu scoperta la lega di nichel cromo (nichel 80% ,cromo 20%) la quale presenta una resistività circa tripla della manganina, ma un coefficiente di temperatura più grande e maggior instabilità. Miglioramenti considerevoli, per quanto si riferisce alla stabilità e alla variazione della resistenza in funzione della temperatura, sono stati conseguiti mediante aggiunte, in piccole proporzioni (alcuni %) di altri elementi (alluminio, rame o ferro) e mediante opportuni trattamenti termici, derivandone alcune leghe che risultano adatte anche per la costruzione dei campioni di resistenza.

Resistori per riscaldamento

Poche sono le leghe adatte per resistori che devono funzionare ad alta temperatura e, in particolare, adatte per forni a riscaldamento diretto. Sono quasi esclusivamente usate leghe di Ni-Cr-Fe, che possono lavorare fino alla temperatura di 1100°C, leghe di Ni-Cr fino alla temperatura di 1250 °C e leghe di Fe-Cr-Al fino a 1300 e 1350°C.

Le leghe di Ni-Cr (80% Ni, 20% Cr) che sono le più comuni e le leghe di Ni-Cr-Fe, hanno resistività dell'ordine di $95 \approx 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Le leghe di Fe-Cr-Al (30% oppure 20% di Cr, 5% di Al e il resto ferro), denominate da alcune ditte Megapyr, hanno resistività superiori alle altre: $137 \approx 145 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Per temperature maggiori, fino a 1600°C si possono usare speciali resistori a base di carburo di silicio (SiC), noti col nome di «silite». Spesso il materiale viene designato "kantal" dal nome della ditta produttrice. Il "superkantal" è costituito da disilicuro di molibdeno (MoSi_2) e può arrivare in aria fino a 1700°C. Eccezionalmente si usano resistori formati da metalli nobili, impiegati in piccoli forni da laboratorio, nei quali si possono raggiungere temperature di 1400-1500 °C con spirali di platino puro e di platino indio e 2000 °C con l'iridio puro. Le proprietà fisiche delle leghe metalliche non sono perfettamente definite, in quanto dipendono, oltre che dalla loro composizione, dal processo di fabbricazione e si alterano col tempo, a seconda del loro funzionamento.

Agli effetti della durata dei singoli elementi i fattori che hanno la maggiore influenza sono il carico specifico, la temperatura massima e quella di regime durante il funzionamento e l'atmosfera del forno. Il carico specifico, normalmente espresso in watt/cm^2 , rappresenta la potenza che il resistore cede per unità di superficie. Per basse temperature di funzionamento e piccole differenze di temperatura tale potenza risulta proporzionale alla differenza di temperatura tra il resistore e l'ambiente

$$P_1 = a (t_1 - t_2)$$

a temperature più elevate, oltre alla trasmissione di calore per conduzione e per convezione diventa anche notevole la quantità di calore ceduta per irraggiamento, la quale dipende dalla quarta potenza della temperatura assoluta.

Si usa talvolta esprimere la potenza ceduta per unità di superficie in funzione della differenza di temperatura tra il resistore e l'ambiente, mediante un polinomio in cui compaiono le varie potenze di tali differenze:

$$P_1 = a (t_1 - t_2) + b (t_1 - t_2)^2 + c (t_1 - t_2)^3 + \dots$$

essendo t_1 la temperatura del resistore e t_2 la temperatura ambiente. In genere si limita lo sviluppo ai primi due termini e si determinano i coefficienti con misure sperimentali.

Quando il resistore è costituito da un'elica a spirali ravvicinate la potenza ceduta all'ambiente a parità di temperatura dipende soprattutto dalla superficie del cilindro dell'elica e varia poco al variare della superficie del conduttore. Un resistore a spirale che dissipa una determinata potenza raggiunge quindi una temperatura

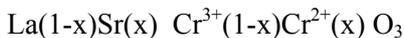
tanto più alta quanto più vicine sono le spire. Quando i resistori si trovano in aria tranquilla è consigliabile non superare 56 watt/cm^2 di carico superficiale, si possono aumentare tali valori quando si ha una circolazione di aria, senza pregiudizio per la durata dell'elemento, e l'aumento può essere allora tanto maggiore quanto più elevata è l'agitazione dell'aria. Viceversa quando l'elemento è annegato in un materiale refrattario, o quando lavora a temperature molto elevate, il carico superficiale deve essere ridotto a valori molto minori, a seconda delle condizioni, per prevenire un surriscaldamento eccessivo che potrebbe danneggiare irrimediabilmente il conduttore. Si usano fili o nastri, con preferenza per questi ultimi perché il nastro, a parità di sezione, ha una superficie disperdente maggiore del filo.

Silite

Gli elementi riscaldanti in carburo di silicio sinterizzato (SiC), fabbricati secondo procedimenti diversi a seconda della ditta costruttrice, possono arrivare a temperature di normale funzionamento intorno ai $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Eccezionalmente possono essere utilizzati anche alla temperatura massima di $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, ma a tutto scapito della durata. Gli elementi sono costituiti da sbarrette o tubi e il carico superficiale è notevolmente più elevato di quello dei resistori metallici: da 5 a 30 W/cm^2 . Sono caratterizzati da un fenomeno di invecchiamento cioè la resistenza ohmica va progressivamente aumentando con l'uso, e quindi per l'alimentazione è necessaria una tensione variabile, come si può ottenere, ad esempio, con un autotrasformatore a prese multiple. L'invecchiamento è particolarmente marcato nelle prime $50 \approx 100$ ore di funzionamento, poi continua molto più lentamente.

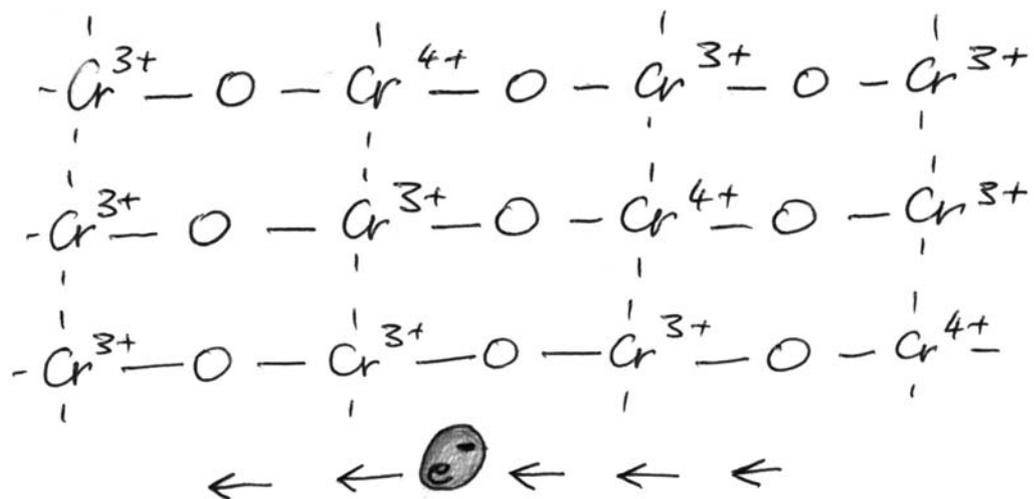
Cromito di lantanio (LaCrO₃).

Questa sostanza è di natura cristallina e presenta il reticolo della perovskite ABO_3 (vedi) in cui lo ione La^{3+} occupa i siti a coordinazione $12x$ e gli ioni Cr^{3+} di dimensioni minori i siti ottaedrici a coordinazione $6x$. La conduzione elettrica in questi ossidi viene ad instaurarsi per un meccanismo di salto elettronico tra ioni eterovalenti mediato dall'ossigeno (vedi electron hopping). Per effetto della sostituzione di una parte del lantanio trivalente con lo stronzio divalente infatti una parte degli ioni cromo viene forzato ad assumere una valenza di 4, per compensare lo sbilancio di carica e rispettare la neutralità elettrica. La formula della perovskite conduttrice si può quindi scrivere



dove il valore di x è compreso tra 0,1 e 0,2.

Il meccanismo di salto ionico responsabile della conduzione elettronica può essere rappresentato come in figura seguente.



Termocoppie

La misura di una temperatura può essere eseguita con dispositivi diversi, ma la termocoppia è forse l'elemento più semplice di tutti e può essere usata in un campo di temperatura vastissimo, da -250°C fino all'intorno di 1500°C . La precisione e la sensibilità della misura dipendono non soltanto dal tipo di termocoppia usata, ma anche e soprattutto dalla sensibilità e precisione dello strumento indicatore. È un dispositivo che presenta molti pregi in quanto la f.e.m., a parità di condizioni, è molto ben riproducibile, la saldatura per la misura può avere dimensioni straordinariamente piccole e quindi servire per misurare la temperatura in zone molto limitate, e può avere una grande prontezza. Poiché il valore della temperatura dipende da una f.e.m., la misura si può eseguire anche da punti lontani, e risulta abbastanza facile usare la f.e.m. della termocoppia per agire sugli organi di regolazione della temperatura stessa. La f.e.m. data da una termocoppia dipende dalle temperature a cui si trovano le due saldature dei metalli costituenti la coppia, ed è approssimativamente proporzionale alla loro differenza; quindi, se una delle saldature è mantenuta ad una temperatura fissa, la f.e.m. dipende unicamente dalla temperatura a cui viene portata la saldatura che serve per la misura. Come temperatura di riferimento si può scegliere semplicemente la temperatura ambiente ma, se si desidera una precisione più elevata, si fa riferimento ad una temperatura ben determinata, ad esempio allo zero della scala centesimale, immergendo la saldatura di riferimento in un recipiente contenente ghiaccio fondente. La termocoppia gode di questa proprietà solo se il materiale con cui essa è formata risulta perfettamente omogeneo, altrimenti la f.e.m. da essa sviluppata dipende anche dalla distribuzione della temperatura lungo la porzione di materiale non omogeneo, tuttavia se tutta questa zona si trova a temperatura uniforme l'indicazione della termocoppia non risulta affetta da alcun errore.

Conduttori compensati. Nell'utilizzazione di una termocoppia comunemente interviene sempre almeno un terzo conduttore, costituito nel caso più favorevole, dallo stesso strumento di misura. Se le due saldature del terzo conduttore sono alla stessa temperatura, esse non introducono alcun errore nella misura e costituiscono, nel loro insieme, il giunto freddo. Quando la misura si fa in un punto distante dalla termocoppia, il collegamento tra la termocoppia e lo strumento di misura si può eseguire con un conduttore qualsiasi; ad esempio di rame, purché identico per i due metalli della coppia. In questo caso la temperatura di riferimento è la temperatura a cui si trovano le due saldature A di questo terzo conduttore, temperature che logicamente devono essere uguali (fig.).

In molti casi, per sistemare le saldature fredde in un luogo conveniente, ove la temperatura possa essere facilmente controllata, si usano conduttori «compensati» per stabilire il collegamento tra gli estremi della termocoppia e le due saldature di riferimento. La funzione di questi conduttori compensati è unicamente quella di prolungare i conduttori della termocoppia, perciò essi sono formati dagli stessi metalli con cui è formata la termocoppia, però flessibili e ben isolati, oppure, specialmente quando la termocoppia è formata con metalli preziosi, da leghe aventi le stesse caratteristiche elettriche. È evidente che i due conduttori compensati devono essere collegati ognuno col rispettivo metallo della coppia e non si possono invertire i collegamenti (fig.).

Nei moderni misuratori digitali di temperatura il giunto freddo è sostituito da un circuito elettronico che genera la stessa f.e.m. del giunto freddo all'interno dell'apparecchio.

Materiali per termocoppie. I materiali usati per la costruzione delle termocoppie sono diversi a seconda del campo di temperatura a cui devono essere utilizzati, ed a seconda delle caratteristiche richieste. Dal punto di vista teorico qualunque coppia di conduttori può servire per misurare una temperatura, in pratica invece sono poche le coppie di metalli che si possono usare per la costruzione delle termocoppie. Infatti una termocoppia deve avere una elevata stabilità a tutte le temperature a cui essa lavora, deve generare una f.e.m. elevata sempre crescente al crescere della temperatura e possibilmente lineare con la temperatura. La coppia rame-costantana è particolarmente adatta per misure alle temperature basse. La sua f.e.m. è di circa $40\ \mu\text{V}$ per $^{\circ}\text{C}$ e il suo campo di utilizzazione si estende da -250°C a $+400^{\circ}\text{C}$, temperatura a cui il rame incomincia ad ossidarsi. La coppia ferro-costantana è tra le più usate per la misura di temperature superiori alla temperatura ambiente perché, a parità di temperature, ha una f.e.m. più elevata delle altre ($55\ \mu\text{V}$ per $^{\circ}\text{C}$), è tra le più economiche e serve per temperature che da 0°C si estendono fino a circa 1000°C . La termocoppia più comunemente usata nel campo delle temperature elevate, sia nelle industrie, sia nei laboratori, è quella costituita da chromel-alumel (chromel = 90% Ni, 10% Cr ; alumel = 94% Ni, 2% di Al, 3% di Mn, 1% di Si).

Può essere usata anche per temperature più elevate di quelle che si possono misurare colla coppia ferro-costantina, cioè fino a 1100 °C con continuità e, solo per poco tempo, anche a 1300 °C. Costa poco, la f.e.m. è elevata (40 μ V per °C) e praticamente lineare in funzione della temperatura.

Per le temperature più alte, quando nessuna delle altre coppie può essere impiegata, si usa la termocoppia platino – platino-rodio. Esistono due tipi di tali coppie che si differenziano unicamente per la percentuale di rodio che può essere del 10% o del 13%. La differenza fra i due tipi è minima; la seconda ha una f.e.m. leggermente superiore ma pur sempre molto piccola rispetto a quella delle altre termocoppie. Le termocoppie al platino presentano il vantaggio di poter essere usate fino a temperature di 1500 °C ed hanno una f.e.m. più riproducibile di quelle formate con metalli non nobili; ma oltre all'inconveniente di essere costose, danno una f.e.m. molto piccola, di soli circa 10 μ V per °C, ed inoltre la relazione fra f.e.m. e temperatura non è lineare. Servono quasi esclusivamente per misure di temperature elevate e, in particolare, non possono essere usate a temperature inferiori a 0°C perché al diminuire della temperatura la f.e.m. diminuisce rapidamente e si annulla.

In queste termocoppie l'elemento negativo è quello costituito dal platino puro; in tutte le altre coppie formate con metalli non nobili, il metallo nominato per primo è convenzionalmente l'elemento positivo.

Costruzione ed impiego delle termocoppie.

Le termocoppie si possono facilmente costruire in laboratorio; i due metalli vengono in genere attorcigliati per alcune spire, al fine di avere maggior resistenza meccanica, poi saldati insieme. Per basse temperature, se non si richiede una elevata stabilità, basta una saldatura ad argento; per temperature alte, e per avere una stabilità maggiore, si usa invece la saldatura autogena. Dopo la saldatura si deve eliminare accuratamente ogni traccia di eventuali fondenti usati per la saldatura in quanto potrebbero evitare la formazione di uno strato protettivo di ossido e la termocoppia si danneggerebbe in breve tempo.

Gli elementi si possono saldare anche elettricamente usando elettrodi di carbone alimentati con tensione alternata, limitando la corrente con una resistenza in serie nel circuito. Le termocoppie costruite coi comuni materiali che si trovano in commercio possono senz'altro servire per misure di temperature con l'approssimazione di $\pm 5^\circ\text{C}$, se interessa una precisione più elevata devono invece essere tarate. Per l'esecuzione di una misura di temperatura si può introdurre direttamente nell'ambiente la saldatura nuda e, in tal caso, si ha una misura rapida e pronta. Più frequentemente la saldatura è invece protetta da una guaina isolante chiusa, formata da porcellana o allumina. specialmente quando la saldatura è mantenuta per lunghi intervalli ad alta temperatura, od esposta in ambienti in cui può risultare danneggiata.

Termometri a resistenza

I termometri a resistenza sono in molte applicazioni preferibili alle termocoppie in quanto permettono una misura più precisa della temperatura. Gli strumenti necessari per l'esecuzione della misura della grandezza elettrica da cui dipende la temperatura, non richiedono la precisione necessaria per le misure con le termocoppie ma, in compenso gli elementi da usare per la misura sono decisamente più costosi. Pur raggiungendo una precisione più elevata si può avere quasi la stessa prontezza costruendo gli elementi resistivi con adatte proporzioni. I materiali più usati sono il platino, il rame e il nichel puri che hanno coefficienti di temperatura $\alpha = \Delta\rho/\rho_0$ pari a: 0,0036, 0,0039 e 0,0068 rispettivamente.

Il funzionamento di un termometro a resistenza è quanto mai semplice: la temperatura fa variare la resistenza dell'elemento sensibile e da una misura di resistenza si può risalire al valore della temperatura.

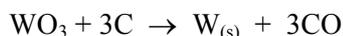
La resistenza che forma l'elemento sensibile è costituita da filo o piattina, avvolti in modo da occupare un piccolo spazio. Si devono prendere particolari cure onde evitare, per quanto è possibile, che le dilatazioni o le contrazioni dovute alla variazione di temperatura provochino tensioni meccaniche sul filo. Il valore della resistenza dell'elemento sensibile non ha influenza sui risultati delle misure, può variare dalle centinaia di ohm a qualche decimo; l'unica precauzione di cui bisogna tener conto è che la resistenza dei collegamenti non alteri i risultati della misura. Quando gli elementi sensibili hanno una resistenza elevata la resistenza dei collegamenti può essere trascurabile, negli altri casi bisogna tenerne conto, oppure, nel caso di elementi con piccola resistenza ohmica, si possono usare dispositivi che permettono di eseguire le misure utilizzando due morsetti amperometrici e due morsetti voltmetrici. È evidente come la corrente che serve per la misura deve essere tale da non provocare nell'elemento sensibile sviluppo di calore apprezzabile che possa alterare la temperatura dell'elemento.

Il materiale più comunemente usato per la costruzione degli elementi sensibili è il filo di platino. Può essere usato per un campo di temperature che si estendono da - 180 °C fino a 1100 °C, tuttavia l'impiego del platino a temperature superiori a 500 °C non sempre è soddisfacente, in quanto si notano talvolta fenomeni di instabilità. Si possono costruire elementi sensibili di molto minor costo usando invece del platino il rame o il nichel. Il rame può servire per temperature comprese tra - 140°C e +120°C, il nichel tra - 180 °C e + 300 °C. La sensibilità e la durata di questi elementi è però molto inferiore a quella degli elementi in platino. Il nichel, rispetto al rame, presenta il vantaggio di avere una resistività circa 4 volte più elevata, quindi è più comodo per costruire elementi con elevata resistenza, ma presenta l'inconveniente di non possedere quasi mai una purezza chimica elevata come quella del rame.

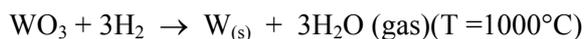
Tungsteno produzione e lavorazione.

Il tungsteno o wolframio si trova in natura nella wolframite sotto forma di ossido misto $(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x)\text{WO}_4$, in cui il tungsteno presenta grado di ossidazione +6. Il valore della x è variabile e dipende dal luogo di provenienza del minerale.

Dopo concentrazione del minerale per flottazione, si precipita in ambiente acido l'acido tungstico che viene calcinato a WO_3 . Per gli usi metallurgici si usa la riduzione di quest'ossido con carbonio



mentre per gli usi elettrici questo ossido viene ridotto in idrogeno, per avere una maggiore purezza ed evitare la formazione anche in tracce di carburi.



Il metallo il punto di fusione (3410°C) e di ebollizione (5660°C) più alti sulla tavola periodica e per questo motivo trova applicazioni elettriche molto interessanti. Essendo un metallo della terza serie di transizione la sua densità è alta (19,3 g/cm³)

Il suo coefficiente di dilatazione termica molto basso si avvicina a quello dei vetri al borosilicato. W è stabile all'aria per formazione di uno strato passivante di ossido, che viene attaccato dagli acidi solo lentamente. Con B, C, Si e N il tungsteno forma composti a legame covalente molto duri e stabili. Con il carbonio ad esempio forma W_2C e WC grigio lucente ad alto punto di fusione (2860°C); essi vengono ottenuti per riduzione di WO_3 con C. La maggior parte della produzione mondiale viene assorbita dalla produzione di questi carburi che sinterizzati con alcuni metalli (cobalto) forniscono materiali eccezionalmente resistenti all'usura (widia, dal tedesco wie diamant, come diamante).

L'uso elettrico principale è nei filamenti per lampadine o tubi elettronici o apparecchi radiogeni X, a causa dell'altissima temperatura alla quale può essere portato per riscaldamento resistivo senza fondere (in atmosfera inerte o sotto vuoto).

Tungstati di calcio e magnesio (CaWO_4 , MgWO_4) sono impiegati come fosfori luminescenti nelle lampade fluorescenti (es. Ne) per trasformare la luce ultravioletta in radiazione policromatica.

Il tungsteno puro che si ottiene mediante riduzione con idrogeno si presenta sotto forma di polvere finissima, la quale deve subire lavorazioni varie perché il metallo possa assumere la forma di fili duttili. Anzitutto la polvere viene compressa in uno stampo con pressioni molto alte, eventualmente mescolata con leganti; poi viene portata alla temperatura di circa 1000 °C in ambiente di idrogeno per procedere alla sinterizzazione dei grani, mentre l'idrogeno riduce l'eventuale strato di ossido che ricopre i grani. Si completa la sinterizzazione facendo attraversare il metallo da una corrente elettrica molto intensa, in modo da portare la temperatura a valori molto prossimi alla temperatura di fusione che è di circa 3650°C. Mentre un singolo cristallo di tungsteno ben sviluppato è duttile un policristallo è molto fragile se non subisce speciali trattamenti.

Probabilmente è un fenomeno analogo a quello che presentano altri metalli quali ad esempio lo stagno che alla temperatura di - 180°C diventa fragile, solo che per il tungsteno questa particolare temperatura è molto più elevata. Per eliminare questo inconveniente il filo di tungsteno viene passato in apposite macchine dove, a temperature di 800 - 1200 °C, a seconda del diametro del filo, in atmosfera di idrogeno, per evitare l'ossidazione del metallo il filo viene sottoposto a un prolungato martellamento. Durante questi trattamenti i

granuli originari si allungano secondo la direzione del filo, quasi come tante fibre, il filo perde la sua fragilità e diventa omogeneo acquistando elevata tenacità e duttilità, per cui si può successivamente trafilare, attraverso a filiere di diamante, anche fino a diametri estremamente piccoli (0,001 mm). L'elevato costo del tungsteno in fili è dovuto non al prezzo della materia prima ma al costoso lavoro di preparazione dei fili.

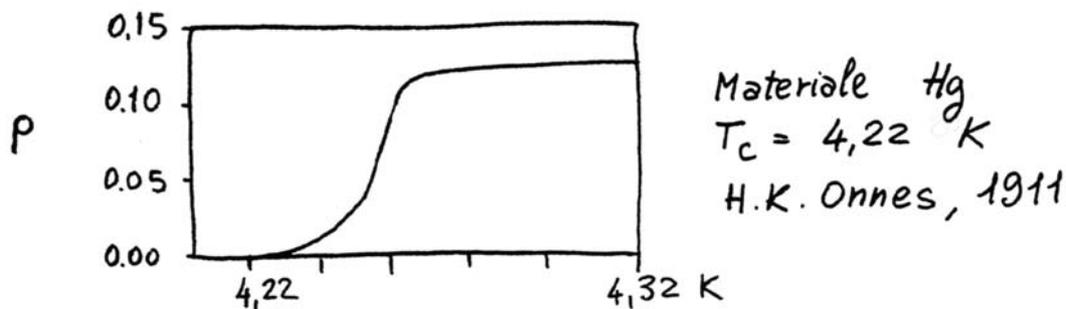
Oltre alla trafilatura il tungsteno si può lavorare meccanicamente a temperatura ambiente solo ricorrendo ad opportuni accorgimenti. I manufatti vengono ottenuti solo per sinterizzazione, a causa dell'altissima temperatura di fusione del metallo, e la loro lavorazione è difficoltosa. Non è possibile infatti ottenere delle superfici lisce, perché i vari granuli non vengono tagliati ma asportati, inoltre durante il successivo processo di sinterizzazione si verifica, una forte ed irregolare contrazione del materiale per cui è impossibile ottenere i pezzi delle dimensioni volute. Un procedimento di lavorazione, studiato nei laboratori della Philips che ha dato buoni risultati consiste, nell'impregnare il tungsteno poroso con un adatto metallo allo stato fuso. Scegliendo opportunamente il metallo si può facilmente lavorare a temperatura ambiente, il tungsteno con normali utensili in acciaio rapido, infine il metallo impregnante si può eliminare facilmente mediante evaporazione ottenendo un pezzo di tungsteno puro lavorato con alta precisione la cui porosità è rigorosamente uguale a quella che risulta dalla sinterizzazione. Il metallo da usare deve penetrare, per capillarità nei pori del tungsteno, riempiendoli completamente, ma è necessario che i due metalli, il tungsteno e il metallo impregnante, siano completamente insolubili l'uno nell'altro, sia allo stato liquido sia allo stato solido, inoltre il metallo impregnante deve funzionare da lubrificante durante la lavorazione. L'oro e il rame sono i due metalli più convenienti per tale funzione. (L'oro viene ovviamente recuperato dopo la lavorazione).

Il tungsteno è usato in metallurgia per formare varie leghe e in tutte quelle applicazioni in cui interessa un elevato punto di fusione. In particolare è usato per la costruzione di contatti tra cui possono verificarsi degli archi all'apertura, per le puntine di rele, ecc. Per il suo elevato punto di fusione e la sua scarsa velocità di sublimazione il tungsteno può essere impiegato a temperature anche molto elevate, purché non in ambienti ossidanti, altrimenti reagisce con l'ossigeno formando ossido di tungsteno. In particolare ha trovato applicazione nella costruzione dei filamenti delle lampade ad incandescenza, dove interessa raggiungere le più alte temperature possibili, compatibilmente con la stabilità del filamento, poiché il rendimento luminoso di una lampada è tanto più elevato quanto più alta è la temperatura. La velocità di sublimazione, anche se piccola, cresce molto rapidamente a temperature molto elevate quando il tungsteno si trova nel vuoto perciò sono costruite anche lampade in gas inerte (iodio, argon), nelle quali il filamento può raggiungere una temperatura molto prossima a quella di fusione. In questi casi si ha un rendimento luminoso più elevato, malgrado l'aumentata dispersione di calore. Il tungsteno è molto usato per la costruzione dei catodi dei tubi elettronici per alta tensione.

Capitolo 7 : Materiali superconduttori

Introduzione

Nel 1911 Hans Kammerling Onnes misurando la resistività del mercurio a temperature vicine allo zero Kelvin scoprì sorprendentemente che a 4.2K la resistività elettrica del materiale scompariva in maniera improvvisa, con un salto netto. Oggi sono note centinaia di sostanze che mostrano questo fenomeno, comprendendo altri metalli come piombo, stagno, leghe e composti intermetallici, come Nb_3Sn e di recente anche ossidi ceramici come $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ (YBCO). La temperatura di transizione allo stato superconduttivo varia a seconda del materiale da pochi centesimi di K a circa 130 K e prende il nome di temperatura critica (T_c).

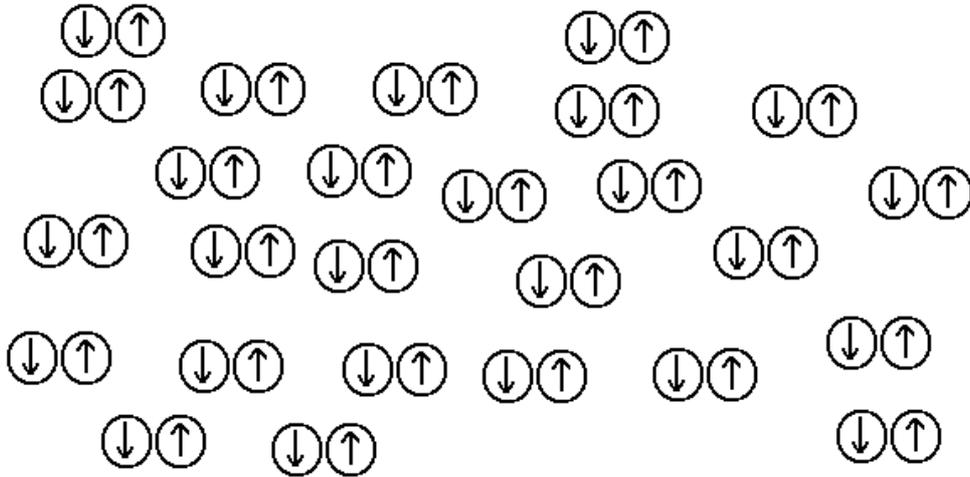


Bisogna notare che, se fosse possibile ottenere un metallo assolutamente privo di impurezze (incluso tra queste i bordi di grano), la resistenza del metallo stesso dovrebbe diminuire gradualmente a zero fino ad annullarsi allo zero assoluto (0 K) poiché il reticolo con un potenziale strettamente periodico non è in grado di disperdere gli elettroni. Questo comportamento non sarebbe superconduttivo perché la transizione allo stato superconduttivo sarebbe graduale e non improvvisa e inoltre questa stessa transizione è relativamente indipendente dalle impurezze del materiale. Inoltre parallelamente alla transizione superconduttiva si ha il passaggio del materiale ad una permeabilità magnetica nulla (comportamento diamagnetico ideale); questo fenomeno, osservato nel 1933 da W. Meissner, comporta l'espulsione del campo magnetico dal materiale superconduttore. Quindi un superconduttore assume due proprietà apparentemente non correlate, conduzione ideale e diamagnetismo ideale. La natura fisica della superconduzione fu spiegata nel 1957 da Bardeen, Cooper e Schrieffer (teoria BCS). La base di questa teoria consiste nell'ammettere una forza attrattiva tra gli elettroni di conduzione che deriva dalla polarizzazione del reticolo da parte di questi stessi elettroni.

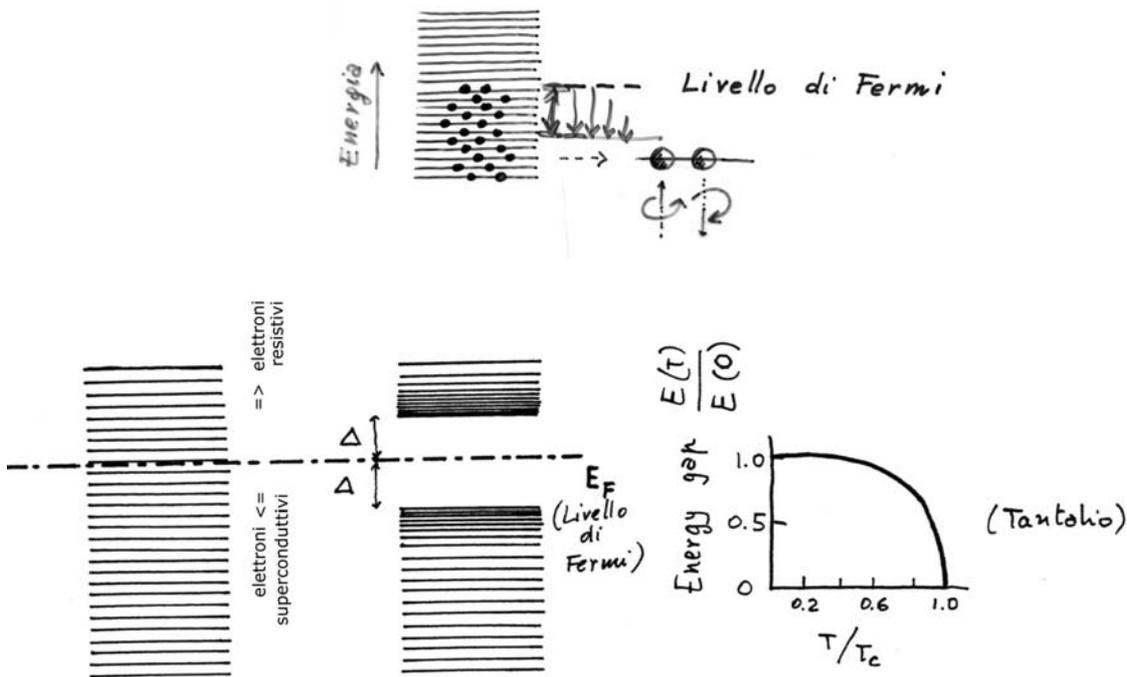
Nello spazio libero due elettroni possono sperimentare solo una forza repulsiva reciproca di natura coulombiana; questa situazione non è più valida in un cristallo, il quale contiene altri elettroni ma anche ioni caricati positivamente. In queste condizioni oltre alle forze repulsive possono insorgere delle forze attrattive tra elettroni; infatti un elettrone che si muove nel reticolo attrae verso di sé gli ioni positivi avvicinandoli di quel tanto che è sufficiente a produrre lungo la sua traiettoria un eccesso di carica positiva. Altri elettroni che si trovano nelle vicinanze possono essere attratti da questa carica positiva non direttamente dall'elettrone ma dalla sua polarizzazione reticolare.

In effetti la superconduzione si manifesta essenzialmente in metalli che mostrano una forte interazione tra il reticolo ed il gas elettronico e quindi una bassa conduttività nelle condizioni normali (es. Pb, Nb, Sn, Hg). Metalli a bassa resistenza come Ag e Cu, in cui gli elettroni possiedono elevata mobilità, non mostrano infatti la superconduzione. Il prevalere delle forze (indirette) di attrazione tra elettroni in un reticolo rende instabile il 'gas' elettronico rispetto alla formazione di coppie di elettroni, dette appunto coppie di Cooper,

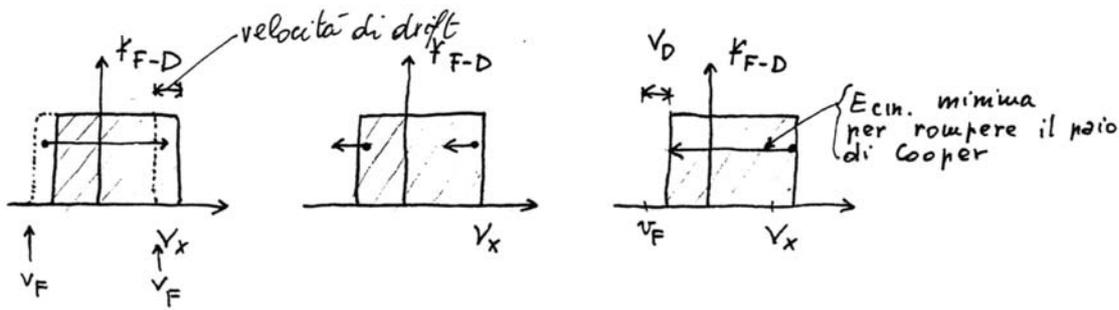
nelle quali due elettroni possiedono spin opposto e momento angolare eguale in modulo ma di segno opposto.



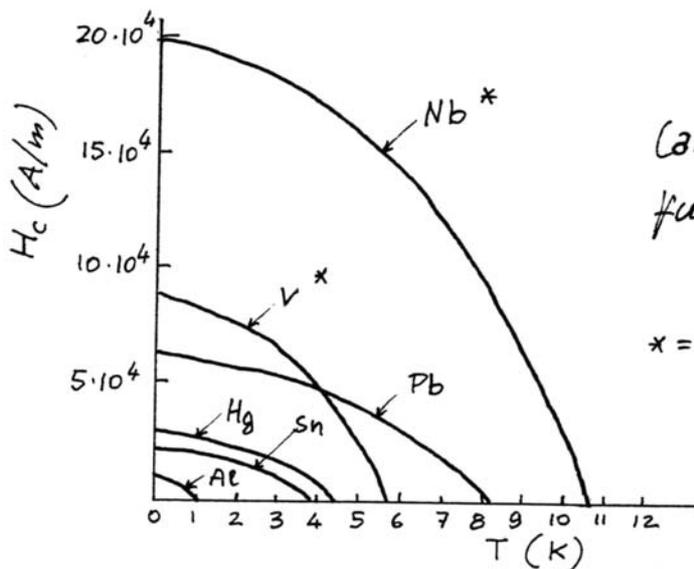
Questo effetto di attrazione si manifesta solo per gli elettroni vicini al livello di Fermi (solo le particelle con energie prossime a livelli liberi possono interagire) con l'effetto finale di abbassare l'energia di una serie di livelli elettronici destinati alla superconduzione e di instaurare una banda di energia proibita centrata attorno al livello di Fermi. Questo energy gap tuttavia, a differenza dai semiconduttori, non dipende dalle caratteristiche del reticolo ma soltanto dall'interazione tra gli elettroni, quindi non è costante ma varia con la temperatura e si annulla a T_c (inoltre è molto più stretto, solo alcuni meV).



A temperature superiori a 0 K, ma inferiori a T_c , si instaura un equilibrio tra gli elettroni che, per effetto di energia termica, riescono a superare E_g passando nella banda superiore dove conducono normalmente la corrente (non si formano le coppie di Cooper) e gli elettroni che al contrario ritornano da questa banda in quella inferiore (occupando le lacune lasciate libere dai precedenti elettroni) ripristinando il paio di Cooper. Aumentando la temperatura quindi aumenta il numero di elettroni 'normali' ed diminuiscono le paia di Cooper, finché alla T_c queste ultime si annullano del tutto.



La presenza di un intervallo proibito nello spettro di energie di un superconduttore garantisce la persistenza della corrente, in quanto si può dimostrare che un paio di Cooper non può essere disperso per interazione con un fonone o con un difetto senza variazione di energia per almeno uno dei due elettroni e quindi senza occupazione da parte di questo di un livello energetico già occupato nella banda inferiore del solido e conseguente violazione del principio di esclusione di Pauli. Quindi finché il paio sopravvive, l'intero assemblaggio degli altri elettroni impedisce la dispersione dello stesso e quindi l'insorgere di un comportamento resistivo da parte di questo tipo di conduzione. Un simile modello teorico è in grado di spiegare l'insorgere della superconduzione in metalli solo fino a temperature ≈ 20 K e si dimostra inadeguato per i superconduttori ceramici ad alta temperatura critica, per i quali non è attualmente disponibile una spiegazione soddisfacente. Pare comunque accertato che in questi ultimi i responsabili della superconduzione siano lacune elettroniche piuttosto che elettroni.



Campo critico in funzione di T

* = superconduttori di tipo II

Correnti critiche di superconduzione

La superconduzione scompare non solo se il campione viene portato ad una temperatura superiore alla sua T_c ma anche se l'intensità di corrente supera una certa soglia, detta corrente critica (J_c) o se il campione viene immerso in un campo magnetico sufficientemente intenso, superiore ad un campo critico (H_c). Sia H_c che J_c dipendono dalla temperatura ma anche l'uno dall'altro. In effetti i fenomeni sono collegati; in presenza di campo elettrico la velocità di deriva (drift) dei portatori 'paia di Cooper' può, a seconda delle intensità di corrente trasportate, raggiungere valori elevatissimi, fino dell'ordine della velocità media degli elettroni in un metallo (che non corrisponde allo stato normale mai alla velocità di drift, inferiore di 8-9 ordini di grandezza). Questo comportamento va fatto risalire alla non interazione delle paia di Cooper con i difetti né con i fononi, per cui le correnti massime che possono essere trasportate in regime di superconduzione risultano dal calcolo elevatissime ($\approx 10^6$ A/mm²). Il calcolo di queste correnti massime prende in considerazione una distribuzione semplificata di Fermi, lungo una sola dimensione, e indica in ascisse la velocità v invece dell'energia. Il paio di Cooper si può rompere solo se viene fornita ad esso una energia minima, che si può calcolare in base alla posizione dei due elettroni del paio nella curva di distribuzione. Essi si trovano vicinissimi al livello di Fermi, per quanto detto, ma da parti opposte della curva (le loro quantità di

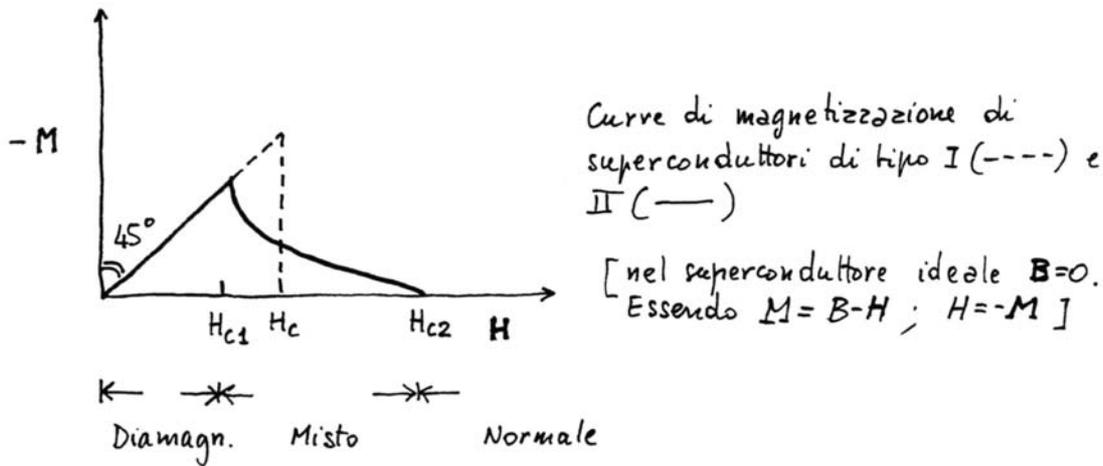
moto devono essere di segno opposto). La velocità del primo elettrone sarà quindi $(v_F + v_D)$ e quella del secondo $(v_F - v_D)$ dove v_F indica la velocità degli elettroni al livello di Fermi e v_D la velocità di deriva (in presenza di un campo elettrico la distribuzione di Fermi si sposta globalmente di v_D , dove $v_D \ll v_F$). Per rompere il paio di Cooper occorre che entrambi gli elettroni escano dalla distribuzione, per non sovrapporsi ad altri con la stessa energia (o velocità) e violare quindi il principio di Pauli. L'energia cinetica minima per fare ciò sarà la differenza delle energie cinetiche dei due elettroni del paio, quindi:

$$E_{\min} = \frac{1}{2}m_e \cdot (v_F + v_D)^2 - \frac{1}{2}m_e \cdot (v_F - v_D)^2 = 2 \cdot m_e \cdot v_F \cdot v_D^*$$

dove v_D^* è la velocità minima di deriva per rompere il paio di Cooper. L'intensità massima trasportabile in regime superconduttivo si avrà proprio in corrispondenza di v_D^* e sarà espressa da I_c .

$$I_c = q \cdot n \cdot v_D^* = \frac{1}{2} \cdot q \cdot n \cdot E_{\min} / m_e v_F$$

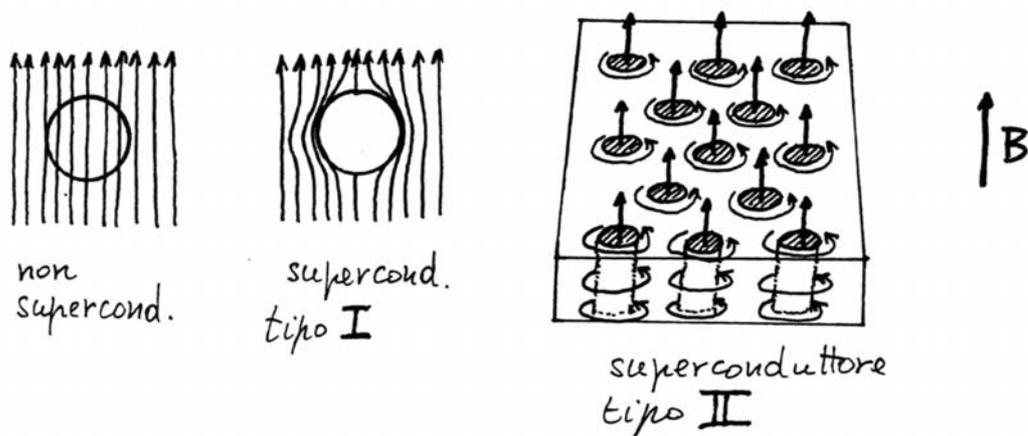
Ora valori tipici di n , densità di portatori, sono attorno a $3 \cdot 10^{28}$, E_{\min} corrisponde al 'gap' di energia tra gli elettroni resistivi e quelli superconduttivi e vale tipicamente 3 meV (0,003 eV) da cui si ricava $I_c = 10^6$ A/mm². In realtà le misure sperimentali sui più comuni materiali indicano che le correnti massime trasportate in regime di superconduzione arrivano solo a 100 A/mm²; l'apparente incongruenza si può spiegare considerando, come confermato sperimentalmente, che la distribuzione di corrente nel superconduttore non è uniforme, in quanto risulta concentrata su uno spessore superficiale di 10 - 100 nm, detto strato di flusso. In effetti il campo magnetico provocato dalle correnti interne al materiale non sarebbe compatibile con lo stato diamagnetico 'ideale' di un superconduttore per cui la corrente può soltanto scorrere sulla superficie (da cui l'uso sempre più frequente di superconduttori sotto forma di film sottile). Il campo magnetico penetra il materiale con lo stesso spessore di 10-100 nm con decremento esponenziale.



La superconduzione può anche essere annullata da un campo magnetico esterno; infatti se si applica un campo H esso induce una corrente persistente sullo strato superficiale, la quale genera a sua volta un campo magnetico opposto H_b all'interno del materiale. I due campi magnetici H ed H_b si neutralizzano a vicenda; aumentando H naturalmente aumenta anche H_b ma la corrente superficiale che funge da intermediario tra i due ad un certo valore di campo H_c raggiunge il valore critico, la superconduzione cessa ed il campo H penetra normalmente nel materiale. Ovviamente come la corrente critica dipende da T , nello stesso modo H_c dipende da T , secondo la teoria BCS la relazione che li lega è :

$$H_c = H_0 \cdot (1 - T^2/T_c^2)$$

dove H_0 è il campo critico a 0 K.



La profondità di penetrazione del campo magnetico (e delle correnti critiche) dipende dalla temperatura e dal tipo di materiale; in film sottili di spessore inferiore alla profondità di penetrazione si possono avere aumenti in H_c anche di 10 volte rispetto al materiale compatto.

Un sostanziale progresso nel settore della superconduttività fu compiuto con la scoperta di cosiddetti superconduttori di tipo II, costituiti dalla quasi totalità delle leghe ma anche da alcuni elementi. Questi materiali sono caratterizzati dal fatto che le supercorrenti che si originano per effetto di un campo magnetico esterno possono scorrere non solo sulla superficie ma anche in parte della sua massa. Il campione viene infatti attraversato da flussoidi cilindrici normali alla superficie che compaiono in corrispondenza di un campo critico inferiore H_{c1} , aumentano in numero all'aumentare del campo magnetico fin tanto che essi riempiono completamente le sezioni trasversali del campione e la superconduttività di tipo II scompare. All'interno dei flussoidi cilindrici non esistono paia di Cooper e la superconduttività non è presente. Questi flussoidi costituiscono in realtà il mezzo di penetrazione del campo magnetico attraverso il campione. La teoria, elaborata da A. Abrikosov, mostra che questo insorgere di flussoidi non superconduttivi dovrebbe essere comune a tutti i superconduttori, ma per alcuni (tipo I) $H_{c1} > H_c$ per cui il fenomeno dovrebbe avvenire quando già la superconduttività è scomparsa. Se la resistività residua nello stato conduttivo normale del materiale è alta è dimostrabile che questo deve avere caratteristiche di tipo II. Ad esempio Pb è un superconduttore di tipo I ma una lega 80Pb - 20In diventa di tipo II per la maggior resistività residua di una lega.

Difetti reticolari e superconduttività

La supercorrente fluisce in un superconduttore solo dove è presente un campo magnetico (esterno o generato dalla stessa corrente) per cui quelli del tipo I, avendo solo a disposizione lo strato superficiale, sono, se esaminati con spessori consistenti, globalmente dei cattivi conduttori (J_c piccolo). Anche i superconduttori ideali del tipo II hanno in genere J_c piccolo; sebbene in essi il campo possa penetrare profondamente, i flussoidi sono mobili e vengono espulsi dal materiale dalla forza di Lorentz (J) per cui il materiale ridiventa normale. I superconduttori non ideali del 2° tipo trasportano elevate supercorrenti anche a campi magnetici elevati, ma la loro J_c è molto sensibile alla microstruttura, quindi ai trattamenti termici, meccanici o di ricristallizzazione: più alta è la densità dei difetti, più alta è la corrente critica. L'aggiunta di impurezze interstiziali, anche ossidi, può migliorare ulteriormente J_c . Anche se il meccanismo esatto non è noto, i difetti strutturali stabilizzano i flussoidi in posizioni fisse in contrasto con la forza di Lorentz. Poiché l'immobilizzazione dei flussoidi nei superconduttori non ideali porta all'isteresi ed all'irreversibilità della curva di magnetizzazione, tali materiali sono spesso chiamati superconduttori 'duri'.

Attualmente sono disponibili materiali del 2° tipo non ideali con campi critici di 20 tesla (200000 Gauss) mentre nei materiali di tipo I i campi critici non superano 0.1 Tesla.

Materiali superconduttori metallici

L'elemento con la maggiore temperatura critica è il niobio (9.5K), seguito dal piombo (7.2 K) (il tecnezio pare raggiungere 11 K ma è un elemento non presente in natura); empiricamente è stato osservato inoltre che i

metalli del 5° e 7° gruppo tendono ad avere T_c alte. Le leghe ed i composti intermetallici tendono a seguire tale regola se si prendono le medie pesate (in base alle frazioni atomiche) dei numeri dei gruppi, così una lega 50% atomico di Mo (6° gruppo) e 50% Ti (4° gruppo) corrisponde come media alla colonna 5 e possiede una temperatura critica maggiore dei due metalli presi singolarmente.

Molti composti intermetallici superconduttori possiedono la cosiddetta struttura del β -tungsteno che corrisponde a due siti diversi all'interno della cella elementare A e B secondo una stechiometria A_3B . Gli atomi B (2 per cella) formano un reticolo CCCe gli atomi A (6 per cella) occupano posizioni accoppiate sulle facce della cella elementare. Gli atomi A formano delle catene ortogonali tra loro che hanno influenza notevole sulla T_c e su H_{c2} in quanto ogni elemento che interrompa la loro continuità provoca una netta diminuzione di entrambi.

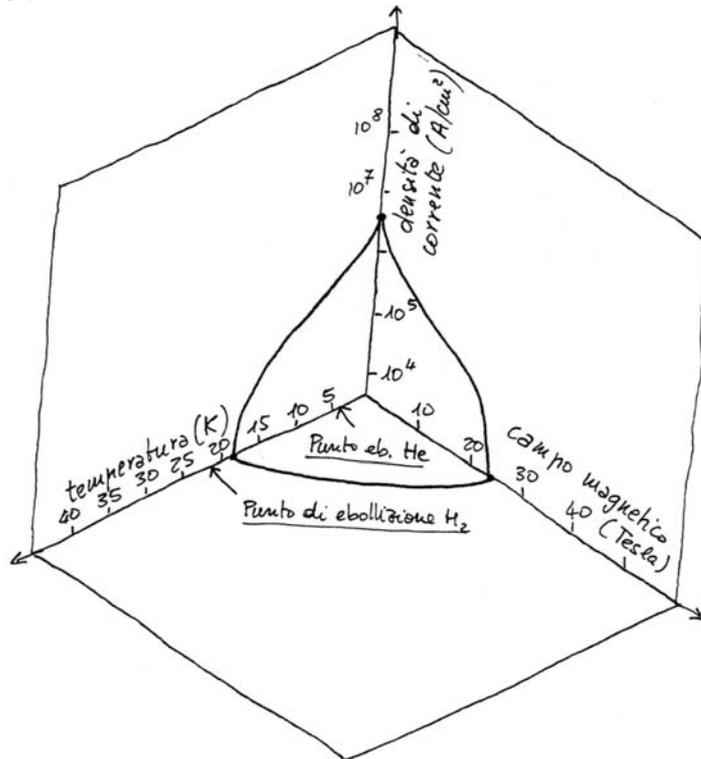
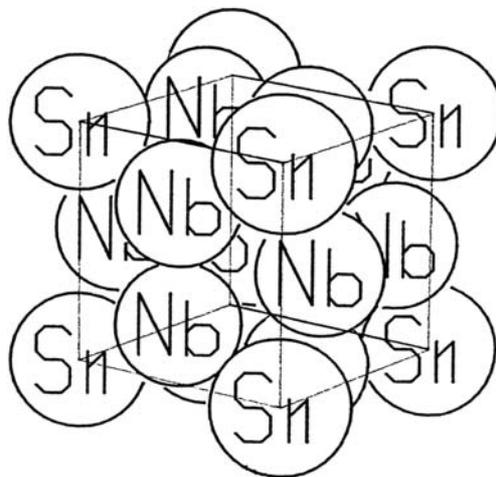
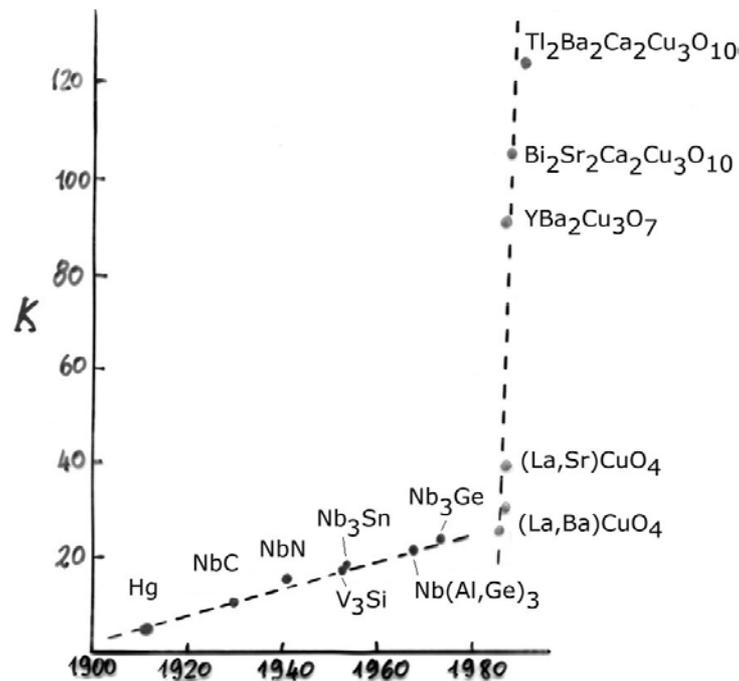


Diagramma di fase di Nb_3Sn (I punti marcati indicano T_c , H_c ed I_c)



Materiali superconduttori ceramici



La prima scoperta di un effetto superconduttivo in un ossido ceramico risale al 1966 nella perovskite lacunare $\text{SrTiO}_{3-\delta}$; sebbene la temperatura critica fosse molto bassa (0.5 K), questo fu il primo esempio di ossido superconduttivo. Nel 1979 fu scoperta una T_c di circa 13 K in un'altra struttura di tipo perovskitico, questa volta stechiometrico: $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$. Il risultato più clamoroso riguardò nel 1986 un ossido con struttura derivata dallaperovskite $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$. La sostituzione del lantanio con ilbario provoca, per motivi di neutralità elettrica, la contemporanea ossidazione di parte del rame inizialmente bivalente a tetravalente (Cu^{3+}); variando questo grado di sostituzione si riesce adottenere un rapporto ottimale $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ ed una transizione superconduttiva (per la verità piuttosto ampia) attorno a 35 K. Quest'ossido possiede una struttura di perovskite stratificata incui gli ioni a coordinazione ottaedrica sono disposti in pianiseparati dagli ioni a raggio ionico maggiore (La,Ba) coordinati a 9 atomi di ossigeno.

Questo primo risultato incoraggiante stimolò ulteriori ricerche che portarono in anni recenti alla scoperta di altri ossidi, sempre contenenti rame bi-trivalente e contemporaneamente cationi dimetalli alcalino-terrosi (Ba,Sr) e di terre rare (Y, La) con temperature critiche ancora maggiori. Questi ossidi sono strutturalmente derivati dalla perovskite (CaTiO_3) per sostituzione delloione più grande (Ca) con Ba^{2+} , Y^{3+} , Ca^{2+} e dello ione piccolo conrame a valenza mista. Alcuni di essi hanno struttura stratificata.

In questi ossidi si forma un concatenamento $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$ incui orbitali pieni dello ione O^{2-} si sovrappongono parzialmente adorbitali d del Cu: se il numero di ossidazione del Cu è +2 si crea un accoppiamento antiferromagnetico, gli elettroni 'd' sono localizzati e non può instaurarsi la superconduzione. Quando in numero medio di ossidazione del Cu diventa maggiore di 2 nella bandadi conduzione lungo il concatenamento Cu-O-Cu vengono introdottedelle lacune che risultano gli effettivi portatori di carica; lasuperconduzione è dunque di tipo 'p', a differenza dei metalli incui i portatori sono di tipo 'n' (elettroni).

L'elemento essenziale per la superconduzione è costituito daipiani di rame e ossigeno. Questi piani si alternano ad altri chefungono da distanziatori e soprattutto da riserve di cariche positive o negative. Lo stato elettronico di questi ultimi determinal'entità di carica sui piani di rame-ossigeno e la temperatura ditransizione del composto.

Fino al 1988 si pensava che tutti i superconduttori ceramicifossero di tipo 'p'; in quella data fu scoperto che composizionidel tipo $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ e

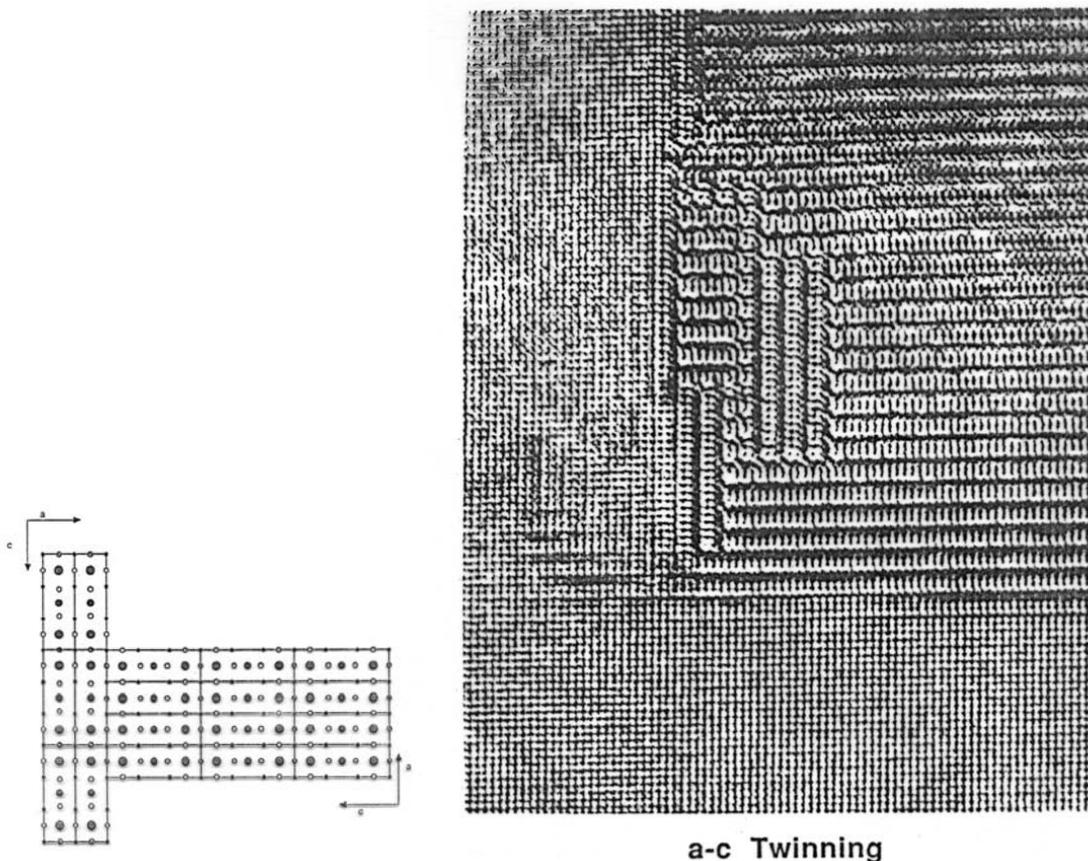
$\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_4$ (Nd è un lantanide trivalentemente Ce e Th sono tetravalenti) con $x \approx 0.17$ (e quindi una parte di Cu tetravalente) raggiungono temperature di transizione di 25 K con superconduttività di tipo 'n'. Anche in queste strutture, che non sono di tipo perovskitico, il rame possiede coordinazione planare quadrata.

Alcune delle composizioni più utilizzate oggi sono:

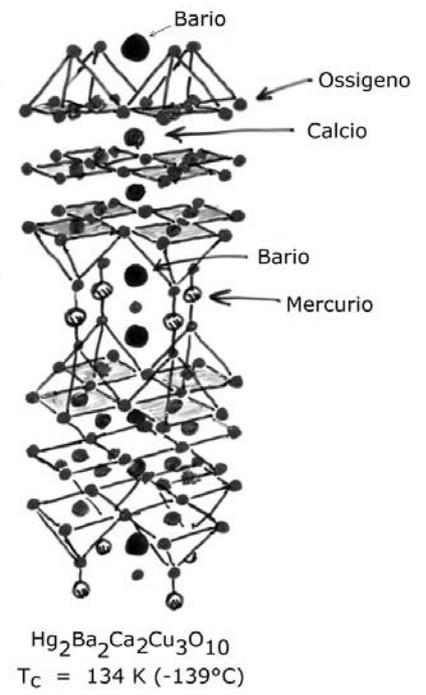
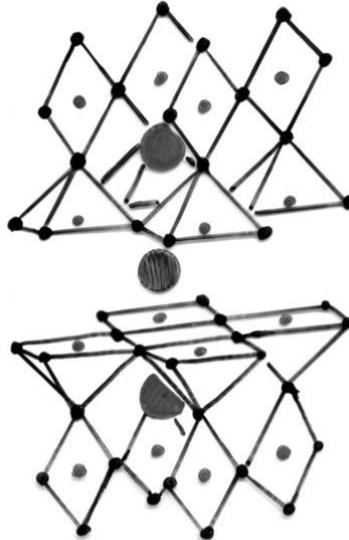
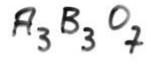
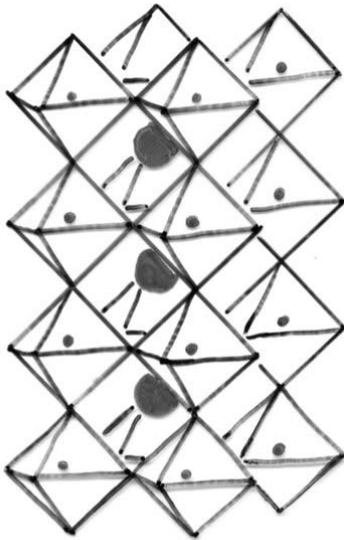
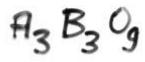
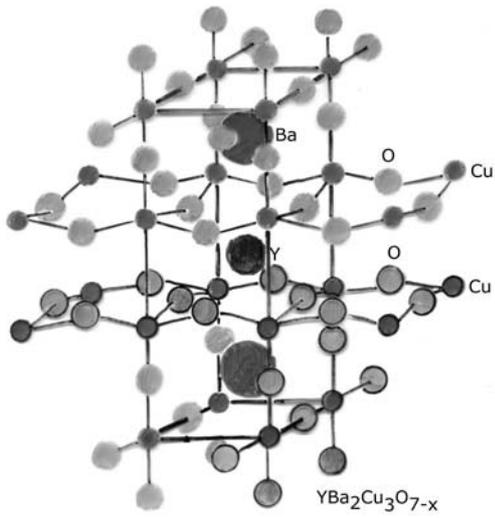
--> $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; detto anche materiale 123 con T_c di 93 K e struttura perovskitica in cui Y e Ba si ordinano provocando il triplicamento della cella elementare lungo l'asse z. Il contenuto ottimale di Cu^{3+} per la superconduttività ($\text{Cu}^{3+}/(\text{Cu}^{2+}+\text{Cu}^{3+}) = 33\%$) viene ottenuto con ricotture in O_2 a 700-800 °C per qualche ora. L'ossido non raggiunge mai il contenuto teorico di ossigeno (O9) ed una parte delle posizioni dell'ossigeno sono occupate da lacune. Per effetto di queste lacune una parte del Cu si trova in coordinazione 5 (un vertice dell'ottaedro di coordinazione è occupato da una lacuna) e un'altra parte in coordinazione 4 planare (due vertici opposti dell'ottaedro di coordinazione sono occupati da lacune). Al di sopra della temperatura critica la conduzione diventa resistiva ed a temperatura ambiente 123 è un buon conduttore elettrico.

--> $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$ (2213) è attualmente il superconduttore a più alta T_c (125 K). In questi materiali il tallio si coordina con l'ossigeno formando ottaedri di grandi dimensioni che definiscono un piano giacente sopra uno strato di struttura perovskitica formato da ottaedri o piramidi di Cu e ossigeno. Si possono formare più combinazioni di strati (fino a due per lo strato Tl-O e fino a quattro per quello Cu-O) e tutti i composti corrispondenti mostrano elevate T_c . L'alta tossicità dell'ossido di tallio impone la necessità di maneggiare questi materiali in condizioni di laboratorio molto ben controllate: ciò rende ancora dubbia la possibilità di un loro impiego commerciale. Un altro ossido correlato strutturalmente con il precedente, nel quale però il tallio è sostituito dal bismuto (innocuo) è $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ costituito da due strati perovskitici Cu-O e da due strati Bi-O; la T_c scende però a 85 K.

La formula generale per i superconduttori di questo tipo è $(\text{Tl,Bi})_m(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{m+2n+2}$ in cui il deponente 'm' indica il numero di strati ottaedrici di ossido di Tl o Bi ed 'n' il numero di strati di ossido di rame. (Risulta sempre $m = 2$ ed $n = 4$)



a-c Twinning



Capitolo 8 : Tecnologia e materiali semiconduttori

I SEMICONDUTTORI

I materiali che nella loro struttura a bande presentano un intervallo proibito di energie che separa e individua una banda inferiore (banda di valenza) e una superiore (banda di conduzione) sono detti semiconduttori, se l'intervallo di energia proibito è inferiore a un certo valore, di solito fissato a 2,00 volt. Questi materiali anche ad alto livello di purezza mostrano la proprietà della conduzione elettrica, detta intrinseca, se portati ad una certa temperatura sufficiente a causare per eccitazione termica la presenza di portatori di carica. Un semiconduttore puro, non soggetto al fenomeno del drogaggio, detto anche intrinseco, possiede due tipi di portatori di carica, gli elettroni e le lacune, e la sua conducibilità sarà dovuta a due meccanismi differenti. Questi portatori sono generati per effetto della eccitazione termica di elettroni nella banda di conduzione, i quali stessi lasciano un numero eguale di lacune nella banda di valenza.

La lacuna è in realtà un portatore di carica fittizio, ovviamente non corrisponde a nessuna particella elementare (tantomeno ad un antielettrone o positrone, e^+ !) ma risulta utile introdurre questo concetto per due motivi. Innanzitutto il movimento per lacune è un movimento sostanzialmente diverso; nel modello semplificato un elettrone si muove ad occupare una lacuna ma lascia libera una posizione che diventa una nuova lacuna occupabile da un altro elettrone e così via (modello dell' autorimessa); nel modello quantomeccanico vengono liberati alcuni livelli energetici alla sommità della banda di conduzione permettendo ad alcuni elettroni di essere accelerati andando ad occupare questi livelli. In entrambi i casi si afferra la diversità della situazione conduttiva per elettroni, che si trovano al fondo di una banda di conduzione con una serie molto ampia di livelli a disposizione. Come conseguenza la lacuna ('h', hole) possiede una mobilità diversa da quelle dell'elettrone, quindi conduce la corrente in maniera diversa.

I semiconduttori intrinseci (es. Ge, Si) possiedono una struttura cubica del tipo del diamante. In questa struttura i legami hanno carattere prevalentemente covalente e quindi anche fortemente direzionale; gli elettroni di legame, che si dispongono nella banda di valenza, possono essere considerati confinati sui legami e quindi non possiedono la possibilità di movimento, a meno che non venga loro fornita sufficiente energia termica in modo da liberarli dal loro stato di legame e portarli in uno stato libero, nella banda di conduzione).

Ogni elettrone liberato in questo modo genera inoltre una lacuna, che può condurre appunto elettricità. Il moto di una lacuna verso una direzione arbitraria (es. a destra) equivale al moto di un elettrone verso sinistra, tuttavia mentre il movimento 'formale' della lacuna si può descrivere abbastanza intuitivamente, i moti complessivi degli elettroni di valenza durante lo spostamento della lacuna risultano piuttosto complessi da descrivere. Un modello intuitivo può essere quello cosiddetto 'dell' autorimessa' o di Shockley, in cui si evidenzia come il 'vuoto' creato dalla lacuna viene occupato via via da elettroni diversi durante il movimento della stessa lacuna. Come già detto, l'introduzione di una particella fittizia, come la lacuna, facilita il calcolo, introducendo per questa stessa particella quantità fisiche come la massa effettiva, la velocità di deriva, la velocità di ricombinazione ecc.

Sia nei semiconduttori intrinseci che (come vedremo tra breve) in quelli estrinseci la densità elettronica nella banda di valenza, nella banda di conduzione e per quelli estrinseci nella banda delle impurezze (accettrici o donatrici) può essere descritta in base alla consueta statistica di Fermi. La differenza è costituita dal fatto che ben determinati intervalli di energie sono proibiti e quindi non accessibili; essi vengono quindi 'cancellati' dalla distribuzione.

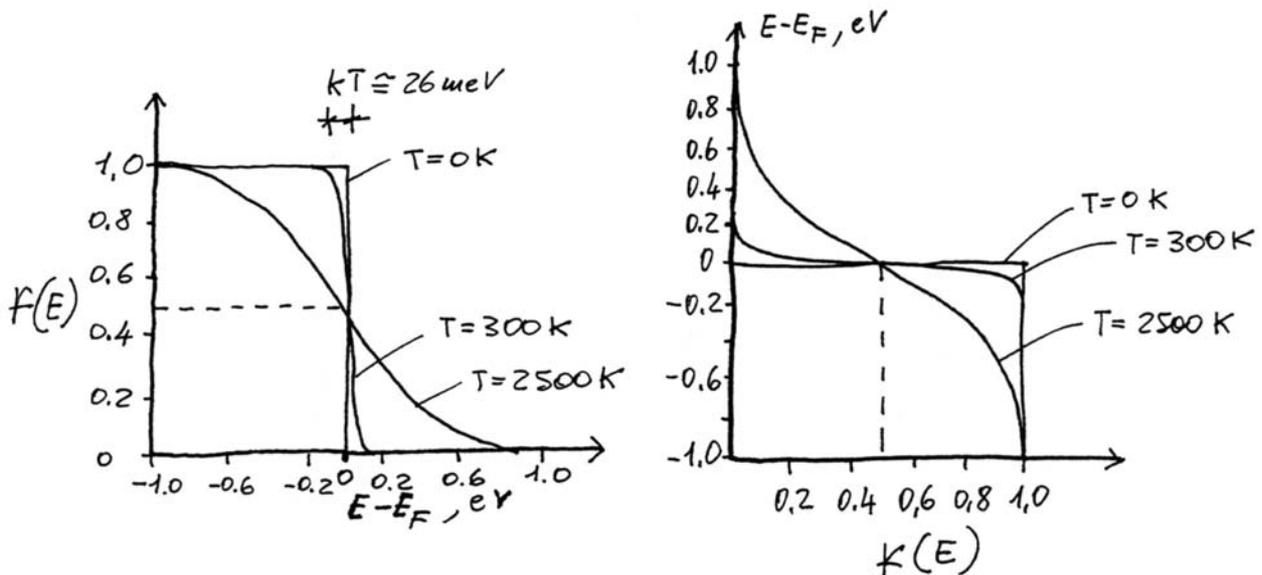
La probabilità di occupazione degli stati in un semiconduttore segue comunque la statistica di Fermi (vedi figura)

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E-E_F)/kT]}$$

Distribuzione di FERMI-DIRAC (Fermioni)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-E_F)/kT] + 1} \quad (\text{occupazione degli stati})$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad ; \quad kT \cong 26 \text{ meV} \quad (T = 300 \text{ K} = 27^\circ \text{C})$$



come in un metallo, in quanto essa non dipende dalla struttura a bande; tuttavia per tutta l'estensione della banda proibita (o intervallo proibito) non vi sono stati e la funzione di Fermi scende a zero.

Per ottenere l'effettiva distribuzione delle energie degli elettroni si può sovrapporre la curva di Fermi con la struttura a bande; si può dimostrare che in prima approssimazione per un semiconduttore intrinseco il livello di Fermi si trova a metà della banda proibita. In un semiconduttore estrinseco di tipo 'n' gli elettroni provenienti dai donatori possono sia riempire le lacune nella banda di valenza, sia entrare nella banda di conduzione, con l'effetto complessivo di spostare verso l'alto tutta la distribuzione. In un materiale di tipo 'p' invece gli atomi accettori impoveriscono di elettroni sia la banda di conduzione che quella di valenza, con l'effetto di spostare verso il basso la distribuzione di Fermi. Analoga sorte tocca al livello di Fermi, che si può considerare il baricentro della distribuzione elettronica. Poichè un semiconduttore estrinseco diventa intrinseco quando la temperatura aumenta, il livello di Fermi tende a spostarsi verso il centro della banda proibita all'aumentare della temperatura.

Esaminiamo dapprima un semiconduttore intrinseco; la sua struttura a bande sarà caratterizzata da un certo intervallo proibito o Energy Gap (E_g) che separa la banda di valenza dalla banda di conduzione : valori tipici di E_g sono $\approx 1.1 \text{ V}$ per il silicio e $\approx 0,7 \text{ V}$ per il germanio.

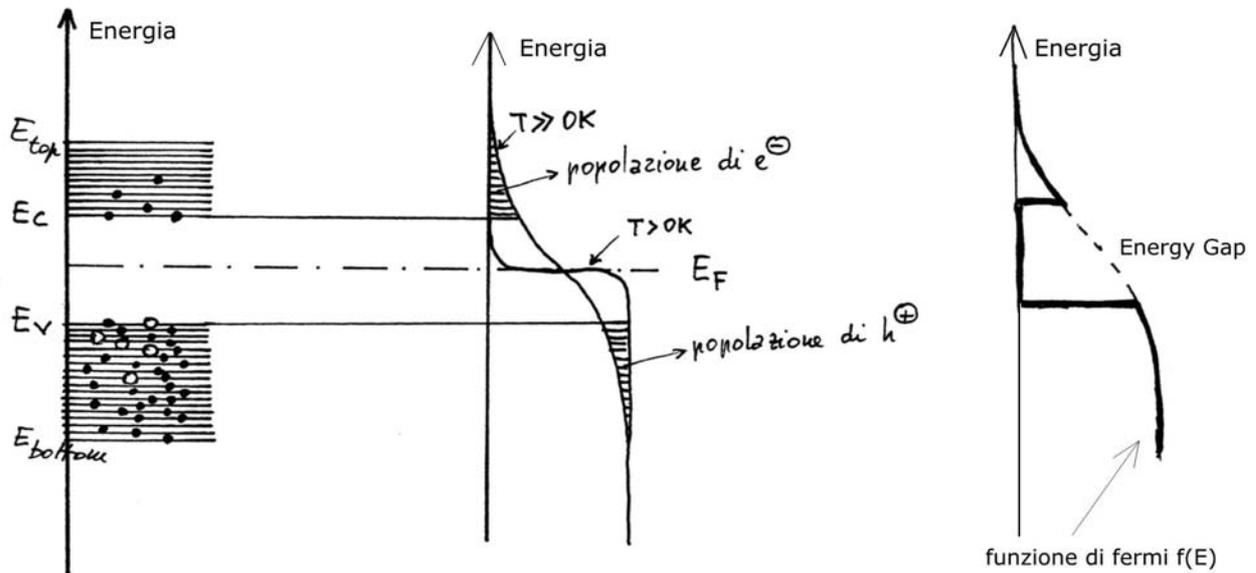


Fig. Diverse rappresentazioni della distribuzione degli elettroni e delle lacune in un semiconduttore intrinseco (non drogato)

Siamo dapprima interessati a conoscere la densità elettronica nella banda di conduzione (N_e), che, in un semiconduttore intrinseco corrisponde alla densità di lacune in banda di valenza. N_e sarà dato da

$$N_e = \int_{E_c}^{E_{top}} g(E) \cdot f(E) \cdot dE, \text{ dove } f(E) = 1 / (\exp((E-E_F)/kT) + 1)$$

$g(E)$ indica la densità degli stati, che varia al variare di E ; però, supponendo che l'occupazione degli elettroni sia tutta concentrata al fondo della banda e l'occupazione delle lacune alla sommità, si può considerare $g(E)$ costante:

$$g(E) = N_c \text{ (per } e^-); g(E) = N_h \text{ (per } h^+)$$

e si può sostituire all'integrale di $f(E)$ il valore di $f(E_c)$. (E_c coincide in questo caso con E_{top}).

Essendo il semiconduttore intrinseco $N_e = N_h$; il valore reale, da misure sperimentali, risulta $\approx 10^{25}/m^3$. In questo tipo di semiconduttori il livello di Fermi, salvo che a temperature molto alte, si situa al centro della banda proibita (quindi non è mai occupato)

$$E_F \approx (E_c + E_v) / 2$$

Poichè $(E-E_F)$ risulta sempre molto maggiore di kT , che a temperatura ambiente vale 0,025 eV (non esistono livelli occupati in vicinanza del livello di Fermi), possiamo assumere una distribuzione non degenere, che in termini analitici corrisponde a trascurare 1 al denominatore della funzione di Fermi, ed in termini fisici a 'trascurare' il Principio di Pauli. In questi casi è accettabile perchè è rarissimo che nella banda di conduzione ci siano livelli occupati da più di 1 elettrone. Si ha quindi :

$$f(E) \approx \exp(-(E-E_F)/kT)$$

Possiamo finalmente ricavare N_e :

$$N_e = N_h \approx 10^{25} \cdot \exp(-(E_c - E_F)/kT) \approx 10^{25} \cdot \exp(-E_g/2kT)$$

Dalla frazione di elettroni che riesce a superare l'intervallo proibito e a raggiungere la banda di conduzione ricaviamo direttamente la conducibilità, data dal prodotto tra il numero di portatori per unità di volume (n_c , n_v), la loro carica (q) e la loro mobilità (μ^- , μ^+), per cui

$$\sigma = n_e \cdot q \cdot \mu^- + n_h \cdot q \cdot \mu^+ = n_e \cdot q \cdot (\mu^- + \mu^+) = 10^{25} \cdot q \cdot (\mu^- + \mu^+) \cdot \exp(-E_g/2kT)$$

ovvero : $\sigma_{intr} = \sigma_0 \cdot \exp(-E_g/2kT)$

In questo modello di prima approssimazione abbiamo fatto diverse assunzioni, molte delle quali accettabili. In particolare abbiamo considerato le mobilità dell'elettrone e della lacuna costanti con la temperatura. In effetti questo non è rigorosamente vero, ma si può dimostrare che la loro variazione è proporzionale a $T^{-1.5}$ ÷ $T^{-2.5}$, quindi in prima approssimazione trascurabile.

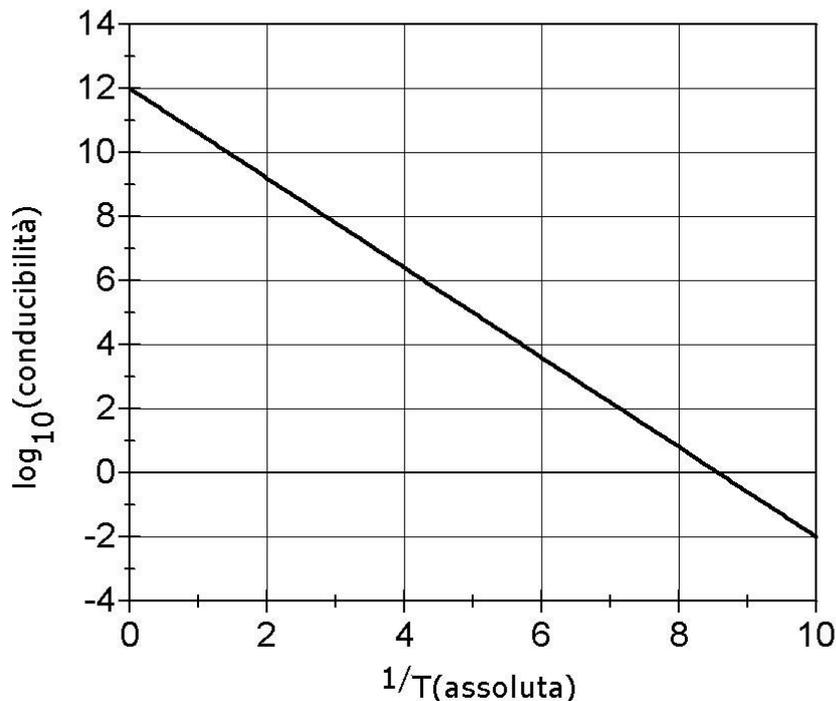
I materiali isolanti possono condurre l'elettricità in maniera analoga, con la differenza che l'intervallo di energia proibito, energy gap, risulta maggiore di 2 Volt (per convenzione) e quindi la conducibilità diminuisce enormemente.

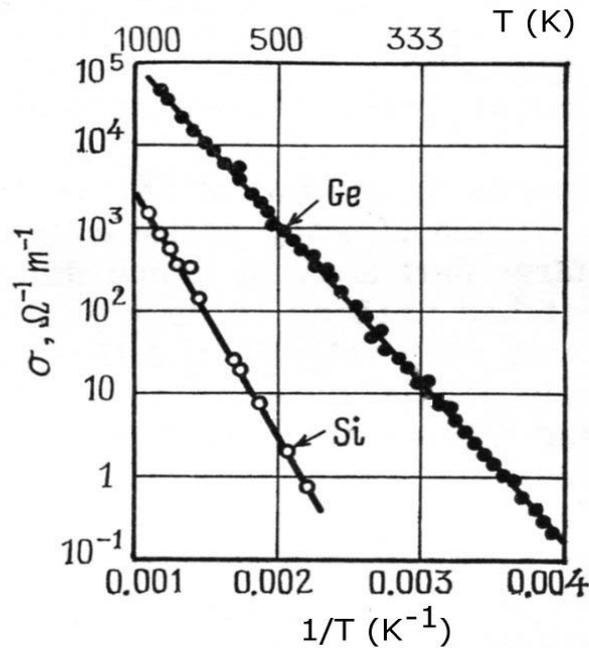
Bisogna inoltre tenere presente che le impurezze e i difetti reticolari, sempre presenti anche in un semiconduttore intrinseco, possono alterare la situazione creando nuovi livelli energetici che aumentano la possibilità di transizione tra le bande.

La legge che fornisce la conducibilità in funzione della temperatura viene spesso rappresentata in forma lineare, riportando sulle ascisse $1/T$ e sulle ordinate $\log(\sigma_{intr})$. Infatti questa relazione si può riscrivere come:

$$\log(\sigma_{intr}) = \log(\sigma_0) - E_g/2k \cdot 1/T$$

Il coefficiente angolare risulta $E_g / 2k$ e le temperature alte nel grafico si trovano ora a sinistra vicine all'origine.





Semiconduttori estrinseci

Nel reticolo del materiale semiconduttore possono essere introdotti atomi estranei, che, avendo dimensioni simili a quelle dell'elemento che costituisce il materiale, si sostituiscono in piccola parte a questi. Ad esempio nel reticolo del silicio possono essere scambiati ad atomi di silicio atomi di fosforo, arsenico, boro, germanio etc.

Se questi atomi sostituzionali possiedono un numero diverso di elettroni esterni (elettroni di valenza inferiore o superiore a quelli dell'atomo ospitante (ad esempio nel caso del silicio 4) essi possono fornire elettroni alla banda di conduzione o lacune a quella di valenza; in questo caso la conducibilità è prevalentemente dovuta o alle lacune (tipo 'p') a agli elettroni (tipo 'n') ed il semiconduttore si chiama estrinseco.

Ad esempio l'aggiunta di una impurezza sostituzionale pentavalente (P, As, Sb) in un reticolo di atomi tetravalenti (Si, Ge) mette a disposizione un elettrone, in quanto solo quattro dei cinque elettroni dell'atomo pentavalente possono partecipare alla formazione dei quattro legami reticolari. Così nella banda di valenza sono disponibili quattro stati ed il quinto elettrone non entra in uno stato di legame, ma non entra neppure nella banda di conduzione; esso rimane confinato in una regione, carica positivamente, attorno all'atomo di impurezza. A questo elettrone addizionale si possono assegnare una serie di stati quantici, analoghi a quelli dell'elettrone nell'atomo di idrogeno; l'energia di legame risulta molto minore, dell'ordine di 0,01 eV.

Essendo poco 'legato' all'atomo di impurezza, il livello energetico di questo elettrone è comunque molto vicino dalla banda di conduzione, anzi dista da questa esattamente l'energia di legame, 0,01 eV.

A temperatura ambiente $kT \approx 0.025$ eV, quindi l'elettrone libero può facilmente essere eccitato dall'energia termica nella banda di conduzione. Un'impurezza di questo tipo viene detta donatrice, perchè dona degli elettroni di conduzione senza produrre lacune nella banda di valenza. In un semiconduttore di questo tipo, detto estrinseco di tipo n, gli elettroni diventano allora i portatori maggioritari e le lacune i portatori minoritari.

Impurezze trivalenti (B, Al, Ga, In) sostituite nel reticolo tetravalente hanno un effetto opposto, infatti uno dei quattro legami che circondano l'atomo trivalente manca di un elettrone, il che significa che vi è una

lacuna vicino alla banda di valenza. La lacuna è attratta dalla carica negativa stabilitasi sull'atomo trivalente si stabilisce un insieme di stati quantici simili a quelli dell'elettrone illustrati precedentemente. Lo stato fondamentale della lacuna è circa 0.01 eV al di sopra della banda di valenza, quindi in perfetta analogia, una lacuna può venire formata nella banda di valenza semplicemente per eccitazione termica. In un semiconduttore estrinseco di questo tipo 'p', i portatori maggioritari sono quindi le lacune.

Semiconduttori estrinseci

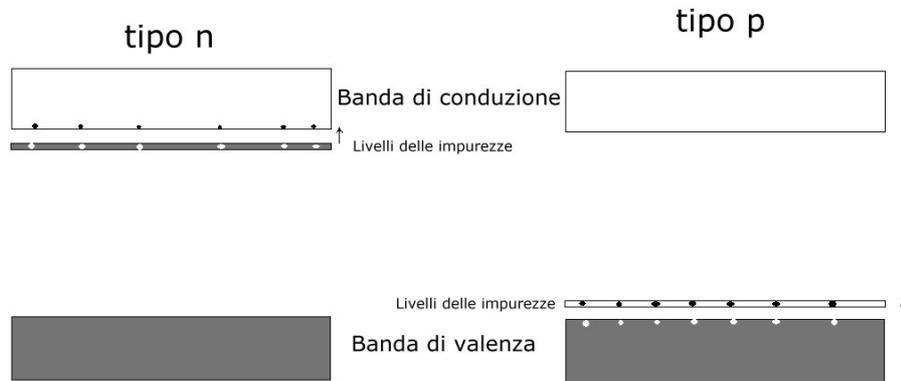


Fig. Distribuzione di elettroni (grigio /nero) e di lacune (bianco) in un semiconduttore drogato di tipo 'n' a sinistra e di tipo 'p' a destra.

In molti semiconduttori intrinseci la concentrazione delle impurezze è minore di una parte per milione ($< 1\text{ppm}$), mentre i materiali estrinseci ne contengono di solito da 100 a 1000 ppm. Gli elementi donatori od accettori sono stati menzionati precedentemente tra quelli del III e V gruppo in quanto questi elementi sono gli unici che stabiliscono livelli sufficientemente vicini alla banda di conduzione o a quella di valenza per dare a temperatura ambiente significative concentrazioni di portatori. I metalli di transizione, come Fe, Ni, Co e Cu, se aggiunti al Si o al Ge formano livelli molto lontani dai bordi di banda, mentre alcuni atomi, come Zn, danno luogo a due livelli anzichè uno solo. Anche i difetti reticolari, come quello di Frenkel (vacanza ed interstiziale) provocano una certa conducibilità. Vicino alla superficie si trovano diversi difetti che possono creare una serie di livelli; spesso anche la semplice abrasione aumenta in modo apprezzabile la densità dei livelli vicino alla superficie.

Gli atomi che costituiscono le impurezze sono introdotti nel reticolo mediante un processo diffusivo allo stato solido che parte dalla superficie verso l'interno e che necessita di una certa temperatura per avvenire. Il materiale drogante viene depositato sulla superficie del semiconduttore con i metodi più svariati. In atmosfera inerte si può far lambire la superficie del semiconduttore da un gas (in genere un idruro dell'elemento drogante, come PH_3 , AsH_3 , B_2H_6), che per effetto termico si decompone liberando idrogeno e l'elemento drogante. In altri casi si effettua un bombardamento ionico ('sputtering') con ioni dell'elemento drogante oppure una goccia dell'elemento fuso (es. gallio) viene fatta aderire alla superficie.

Una volta effettuata l'operazione di drogaggio, gli elettroni introdotti (se drogaggio di tipo 'n') vanno ad aggiungersi agli elettroni collettivi, spostando il baricentro della distribuzione elettronica (livello di Fermi), per cui la funzione di Fermi viene traslata ad energie più alte, mantenendo inalterata la sua forma. Un effetto analogo, ma in direzione opposta, avviene con un drogaggio di tipo 'p' dove l'introduzione di lacune elimina elettroni dalla distribuzione di Fermi, lasciandone inalterata la forma ma traslandone la relativa funzione verso energie più basse (vedi fig.)

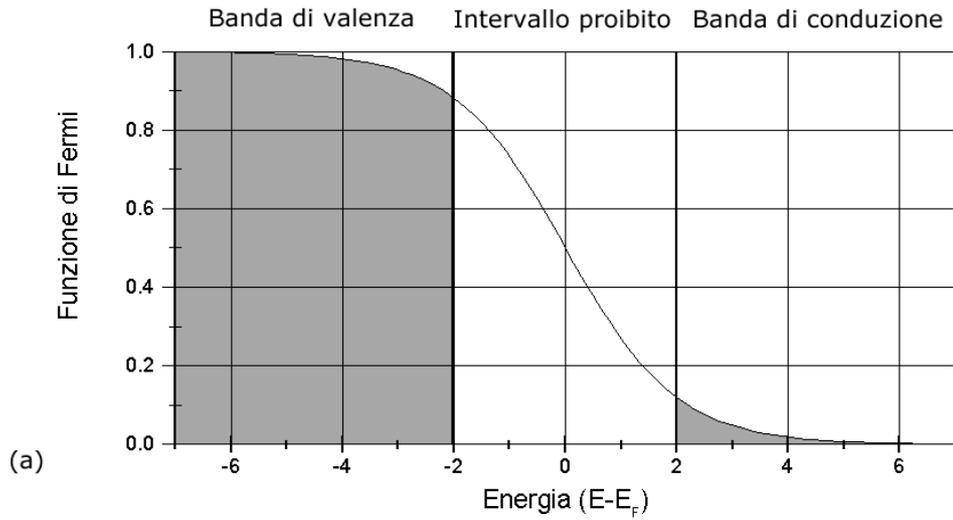


Fig. Probabilità di occupazione dei livelli in un semiconduttore intrinseco

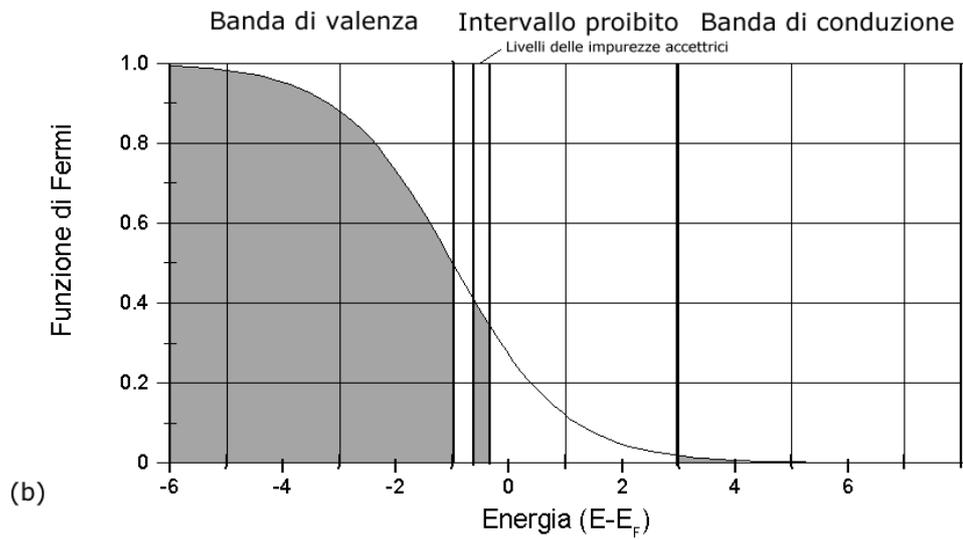


Fig. Probabilità di occupazione dei livelli in un semiconduttore estrinseco con drogaggio 'p'

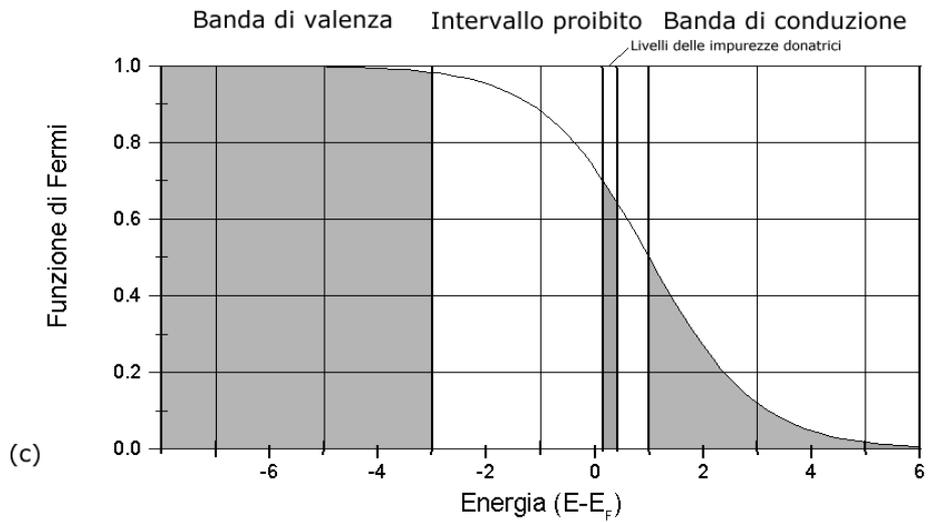


Fig. Probabilità di occupazione dei livelli in un semiconduttore estrinseco con drogaggio 'n'

Mobilità dei portatori

Gli elettroni non accelerano indefinitivamente sotto l'azione di un campo elettrico applicato, ne' in un metallo ma neppure in un semiconduttore. Essi cedono energia regolarmente alle irregolarità di periodo del reticolo (fononi, difetti, impurezze) per cui raggiungono una velocità media costante (velocità di deriva), proporzionale, entro certi limiti, al campo applicato. La costante di proporzionalità tra velocità di deriva e campo elettrico viene chiamata mobilità, μ , dove $\mu = v_{drift}/E$. Indicando con μ^- e μ^+ la mobilità degli elettroni di conduzione e delle lacune si ha, per un metallo $\sigma_e = n_e \cdot q \cdot \mu^-$, mentre per un semiconduttore, che conduce sia per elettroni che per lacune si ha :

$$\sigma = n_e \cdot q \cdot \mu^- + n_h \cdot q \cdot \mu^+$$

dove 'n' è la concentrazione volumica delle lacune o degli elettroni.

La mobilità degli elettroni e delle lacune è influenzata dalla dispersione dovuta alle interazioni con i fononi ed i difetti reticolari ma anche, in un semiconduttore estrinseco, con gli atomi ionizzati delle impurezze, siano essi donatori od accettori. Come nei metalli, si possono sommare i contributi resistivi dovuti ai fononi e quelli dovute alle impurezze (regola di Matthiessen), nel caso esista un solo tipo di portatori, ad es. elettroni, si può scrivere:

$$\rho = 1/\sigma_e = 1/(n \cdot q \cdot \mu_T) + 1/(n \cdot q \cdot \mu_I)$$

dove $\mu_T = a \cdot T^{(-3/2)}$ è la mobilità dovuta ad urti con i fononi e $\mu_I = b \cdot T^{(3/2)}$ è la mobilità dovuta agli urti con le impurezze. La mobilità totale viene espressa come $1/\mu = 1/\mu_I + 1/\mu_T$, per cui si deduce che la dispersione dovuta agli ioni prevale alle basse temperature, mentre quella dovuta ai fononi alle alte. Se il semiconduttore è intrinseco, o quasi, la dispersione dovuta agli ioni è assente e la mobilità è soltanto μ_T (vedi figura)

Mobilità dei portatori in funzione della temperatura

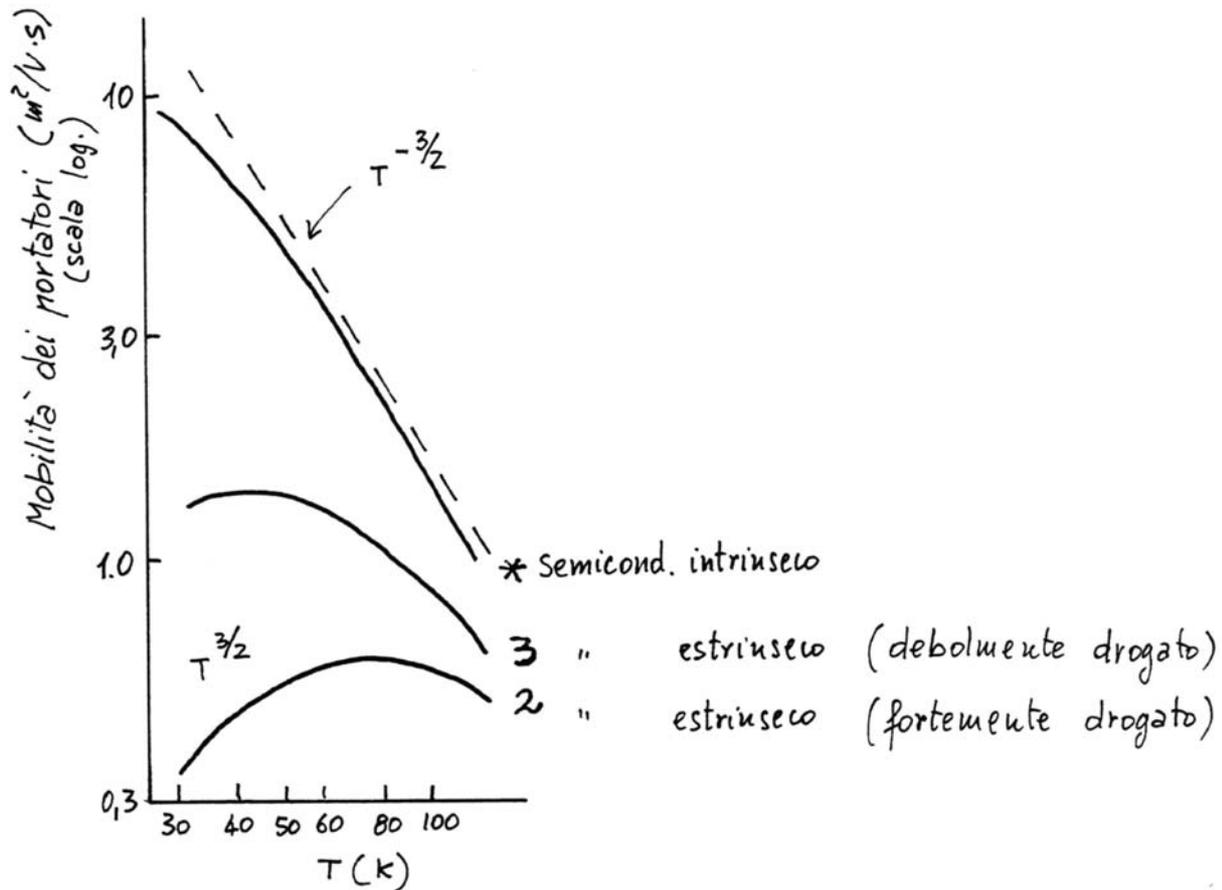


Fig. Mobilità dei portatori in funzione della temperatura per un semiconduttore intrinseco ed estrinseco a due livelli diversi di drogaggio.

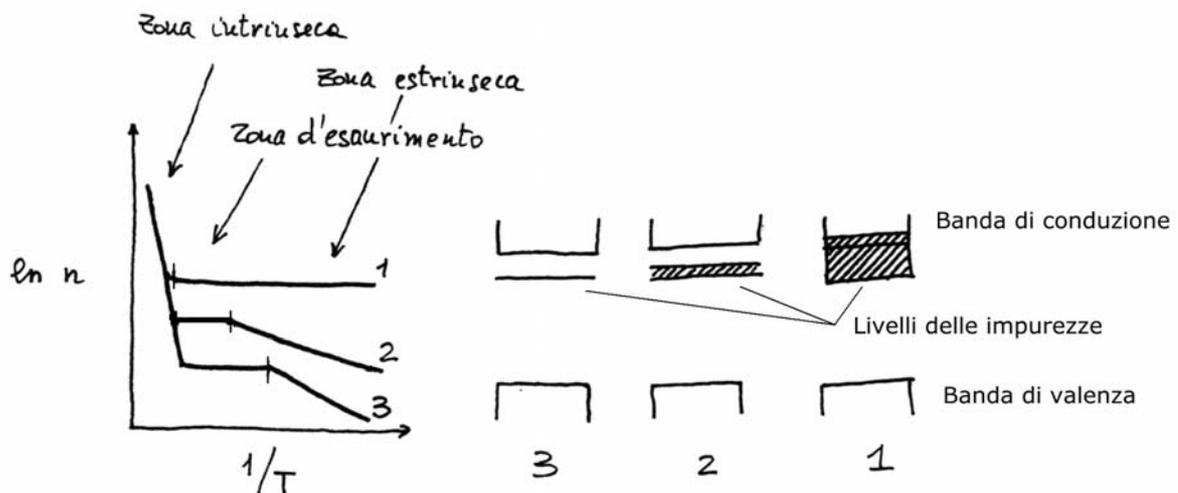
La densità dei portatori risulta essere molto sensibile alla temperatura, poichè gli elettroni di conduzione e le lacune nella banda di valenza sono sempre generati termicamente, sia nei semiconduttori intrinseci che in quelli intrinseci. Occorre distinguere tre intervalli di temperatura: ambiente, media e alta.

A temperatura ambiente gli elettroni possono essere eccitati nella banda di conduzione dai livelli donatori, o dalla banda di valenza nei livelli accettori a causa del ridotto E_g (0.01 eV), mentre l'eccitazione diretta dalla banda di valenza a quella di conduzione è quasi nulla (Zona estrinseca).

Alle medie temperature i livelli donatori si svuotano e quelli accettori si saturano, poichè questi livelli contengono un numero di stati minore della banda di valenza o di conduzione; la concentrazione dei portatori diventa allora relativamente insensibile alla temperatura (Zona di esaurimento).

Ad alte temperature gli elettroni vengono eccitati in gran numero dalla banda di valenza a quella di conduzione, poichè ora è disponibile l'energia termica sufficiente. Le quantità di elettroni e di lacune (eguali) prodotte in questo modo superano di molto il numero limitato di portatori estrinseci (Zona intrinseca).

Il sorgere della conduzione intrinseca dipende dall'energy gap tra banda di valenza e di conduzione. Ad esempio nel germanio E_g vale 0.72 eV ed il limite superiore per la conduzione intrinseca è 100°C circa. Nel silicio E_g vale 1.1 eV e fino a 200°C è ancora possibile avere una conduzione estrinseca. Ovviamente la temperatura alla quale la conduzione intrinseca diventa importante pone un limite superiore alla temperatura di utilizzo dei dispositivi a semiconduttore.



Effetto della concentrazione delle impurezze donatrici sulla concentrazione degli elettroni di conduzione a diverse T (K)

Fig. Rappresentazione (su scala logaritmica) della concentrazione dei portatori (e^-) in un semiconduttore drogato 'n' per tre diversi livelli di drogaggio. (1) livello di drogaggio normale (2) livello di drogaggio alto (i vari livelli formano una banda) (3) livello di drogaggio molto alto (la banda dei livelli delle impurezze si sovrappone in parte alla banda di conduzione)

Il sorgere della conduzione intrinseca, estrinseca e d'esaurimento in funzione della temperatura è legato inoltre al numero di impurezze e al numero di stati nei livelli accettori e donatori. In particolare per alti livelli di drogaggio la banda delle impurezze donatrici si sovrappone alla banda di conduzione (vedi fig.) ampliando la zona estrinseca e annullando quasi del tutto la zona d'esaurimento.

Portatori minoritari e ricombinazione

Fino a questo punto si sono prese in considerazione condizioni di equilibrio tra portatori (lacune ed elettroni). Questa situazione può tuttavia essere alterata, ad esempio (ma non è l'unica possibilità) mediante l'esposizione del semiconduttore ad una radiazione di fotoni di energia $h\nu = E_g$, dove E_g è l'intervallo di energia tra la banda di valenza e di conduzione. Una parte dei fotoni verrà assorbita e la loro energia trasferita agli elettroni di valenza, che verranno a salire sulla banda di conduzione. In questo modo si crea un egual numero di lacune e di elettroni additivi che contribuiscono alla conduzione; la densità dei portatori maggioritari non verrà alterata in maniera apprezzabile, mentre i portatori minoritari, in numero molto piccolo nel materiale non irradiato, aumentano percentualmente in maniera significativa.

Quando l'irradiazione viene fermata, i portatori in eccesso (e^- e h^+) generati dall'irradiazione si ricombinano tra di loro e scompaiono ($e^- + h^+ \rightarrow$ Energia termica). La velocità di ricombinazione risulta proporzionale al numero dei portatori minoritari che si trovano in eccesso rispetto all'equilibrio (N_{eq}), in quanto la concentrazione dei portatori maggioritari si può considerare costante.

La velocità di ricombinazione è proporzionale ad N_{eq} , secondo una cinetica di primo grado, e si può scrivere:

$$dN_{eq}/dt = -N_{eq}/\tau$$

dove τ , inverso della costante di proporzionalità, è detto tempo di vita dei portatori minoritari. Se si fa coincidere con lo zero il tempo di arresto dell'irradiazione, per integrazione si ha:

$$N_{eq} = N_{eq}(0) \cdot \exp(-t/\tau)$$

che descrive la diminuzione esponenziale dei portatori minoritari in eccesso. Il passaggio degli elettroni dalla banda di conduzione a quella di valenza avviene in modo relativamente lento poiché energia e quantità di moto debbono conservarsi per ogni ricombinazione, e la ricombinazione non avviene direttamente se i portatori che si ricombinano non hanno esattamente le quantità di moto appropriate. Ci sono però dei livelli intermedi disponibili in genere costituiti da vacanze, impurezze od altre imperfezioni, attraverso i quali un fonone può partecipare al processo di trasferimento di quantità di moto e rendere il processo possibile. Lo stadio finale del processo è comunque la ricombinazione, o incontro con la lacuna, che è facilitato dalla presenza di centri di ricombinazione in genere localizzati sulle stesse impurezze, che possono intrappolare la lacuna stessa. Alcuni livelli localizzati intrappolano più facilmente gli elettroni, altri le lacune, così che i portatori possono essere intrappolati diverse volte prima di raggiungere i centri di ricombinazione.

L'effetto finale del processo appena descritto è comunque la cessione al reticolo dell'energia come energia termica: in alcuni materiali semiconduttori binari, cioè costituiti da due elementi (es. GaAs, GaP, InSb, SiC) la ricombinazione può essere radiativa, cioè l'energia viene liberata sotto forma di quanti di luce, come avviene nei LED (Light Emitting Diode). Affinchè questo avvenga occorre che la concentrazione delle coppie elettrone-lacuna sia in eccesso rispetto alle condizioni di equilibrio; uno dei metodi più semplici per ottenere questo fine è iniettare dei portatori attraverso una giunzione 'pn' polarizzata direttamente (vedi capitolo seguente) facendo fluire una corrente diretta attraverso di essa. La concentrazione dei portatori minoritari appena oltre al confine di una giunzione 'pn' è improvvisamente maggiore dell'equilibrio; durante la diffusione nell'interno del semiconduttore i portatori di non-equilibrio si ricombinano nei materiali citati sopra, in maniera prevalentemente radiativa, cosicchè si può usare il diodo come sorgente di radiazione.

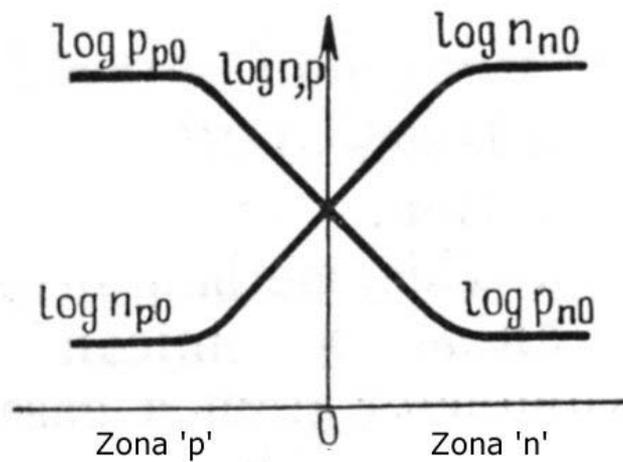
L'efficienza di un dispositivo di questo tipo dipende dalla sua resa quantica interna, che è il rapporto tra il numero di portatori minoritari iniettati e il numero di fotoni emessi durante la ricombinazione. Se la ricombinazione fosse soltanto radiativa, questo rapporto sarebbe eguale a 1, ma alla ricombinazione radiativa si accompagna sempre una ricombinazione non radiativa (termica), che avviene attraverso centri di ricombinazione o impurezze reticolari. Per aumentare l'efficienza di un LED bisogna quindi ottenere alti livelli di raffinazione e di purezza.

La giunzione n-p nei semiconduttori estrinseci

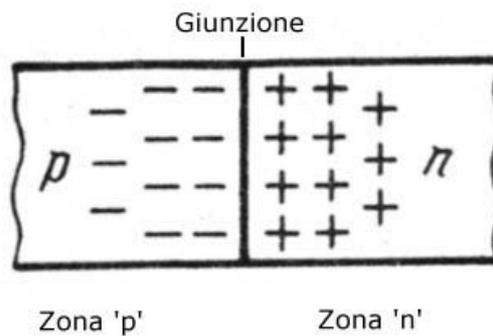
Quando si forma una giunzione tra due materiali semiconduttori con diverso livello o diverso tipo di drogaggio ('n' e 'p') si crea un riequilibrio dei livelli energetici e si forma un potenziale di contatto. In modo molto intuitivo questo può essere spiegato con la diversa 'attrazione' esercitata dai due reticoli sugli elettroni, i quali tenderanno a spostarsi sul materiale che li attrae maggiormente fino ad instaurare una differenza di potenziale (potenziale di contatto) che si oppone a questo passaggio. Questo fenomeno avviene anche al contatto tra due metalli diversi. La diversa 'attrazione' non è altro che il riflesso del lavoro di estrazione di un elettrone dal reticolo, che varia a seconda del tipo di metallo o in genere di materiale. Il trasferimento dei elettroni è in realtà minimo, quando circa 1 elettrone su 10^{15} viene trasferito si stabilisce già una differenza di potenziale di circa 1V, quindi si può trascurare il riempimento o lo svuotamento degli stati.

Il termine 'giunzione' è ingannevole; è difficile costruire una giunzione p-n semplicemente mettendo a contatto due pezzi di materiali di tipo n e di tipo p senza introdurre imperfezioni e impurezze superficiali che modifichino il comportamento teorico. In pratica queste giunzioni vengono ottenute controllando accuratamente il contenuto di elementi droganti 'p' ed 'n' in un monocristallo (Si, Ge, GaAs) in funzione della distanza. Questa operazione può essere eseguita con procedimenti tecnologici più diversi, ma la maggior parte di questi prevede la diffusione controllata in temperatura di impurezze 'n' e 'p' nel materiale semiconduttore monocristallino. Se il drogaggio differenziale è eseguito in maniera corretta nello spazio della giunzione (ordine di grandezza da pochi micron a pochi nanometri) la concentrazione delle impurezze accettrici e donatrici ha una brusca variazione, mentre assume un valore costante nel resto del materiale.

L'andamento delle concentrazioni delle impurezze 'p' ed 'n' viene di solito rappresentato in forma logaritmica, come in figura, dove p_{p0} ed n_{n0} indicano le concentrazioni rispettivamente di impurezze p ed n nelle zone p ed n e dove p_{n0} e n_{p0} indicano le concentrazioni delle stesse ma nelle zone n e p. In queste due zone la concentrazione delle impurezze minoritarie (p in zona 'n' e n in zona 'p') sono molto basse ma non nulle.



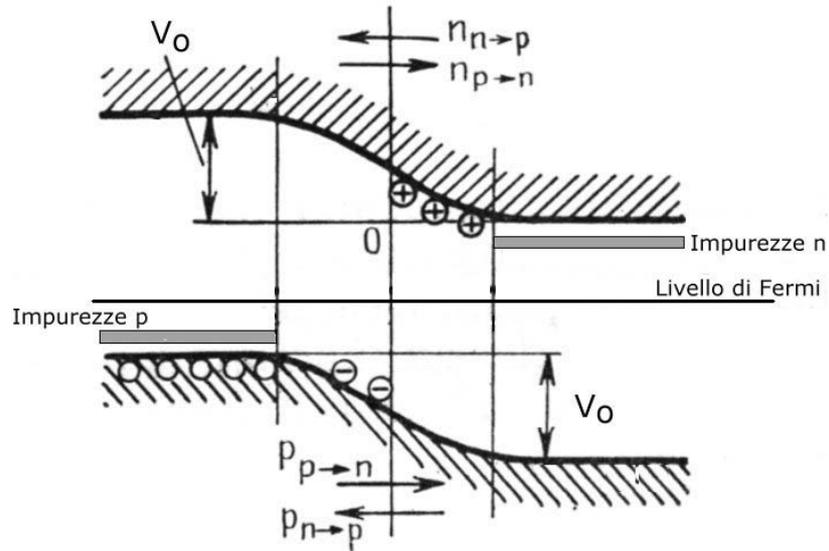
Una giunzione n-p assume spontaneamente, anche in assenza di un campo elettrico, una polarizzazione e quindi spontaneamente si instaura una differenza di potenziale (V_0) attraverso di essa. Questo fenomeno non è dissimile da quanto avviene in una termocoppia, dove due metalli diversi vengono saldati e si genera una differenza di potenziale che varia con la temperatura. Si può dimostrare che il livello di Fermi delle due zone viene a portarsi allo stesso livello, generando un piccolo spostamento di elettroni dalla zona 'n' e quella 'p' e quindi una differenza di potenziale. Questo effetto è rappresentato graficamente in figura.



Polarizzazione della giunzione n-p

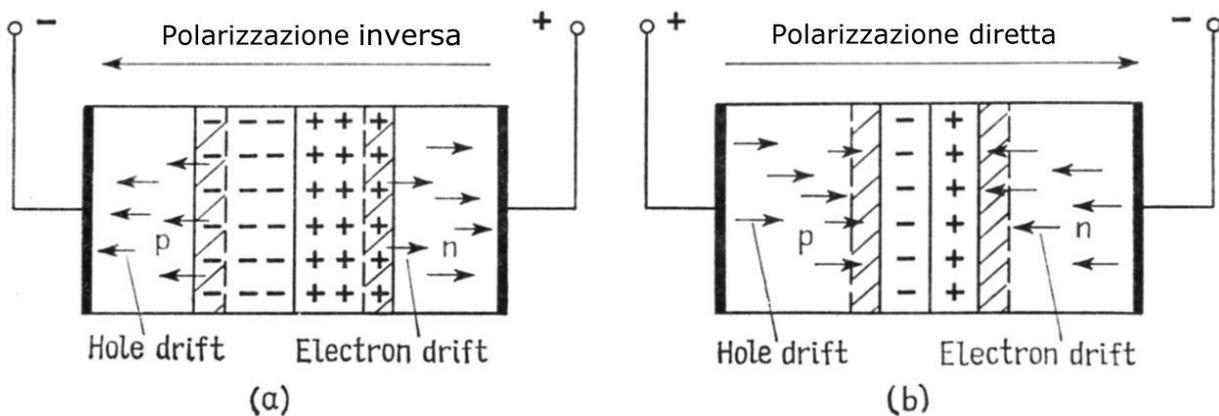
Se una giunzione drogata p a sinistra ed n a destra e viene sottoposta ad un campo elettrico che la carica negativamente a sinistra e positivamente a destra i portatori maggioritari (a sinistra lacune ed a destra elettroni) vengono allontanati gli uni dagli altri ed il dispositivo si polarizza in maniera ancora più elevata. Viene ad instaurarsi uno strato molto consistente di cariche positive e negative che impedisce il passaggio sia degli elettroni che delle lacune (Polarizzazione inversa o reverse bias).

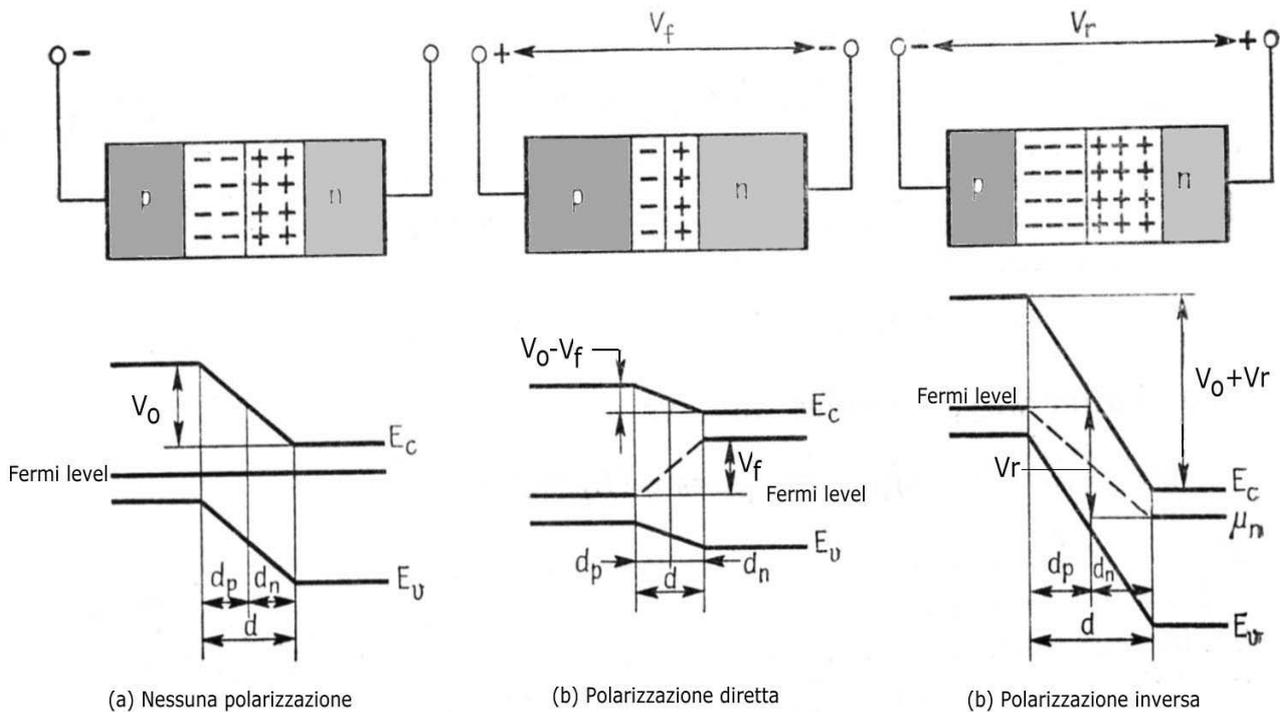
Se la stessa giunzione viene caricata in maniera inversa (positivamente a sinistra) lo strato polarizzato attorno alla giunzione si assottiglia fino a permettere ad un certo punto alle cariche maggioritarie di superare la giunzione (nei due versi). Questi portatori possono quindi entrare nelle rispettive regioni adiacenti, iniziando subito, essendo portatori minoritari in eccesso, a ricombinarsi. (Polarizzazione diretta o forward bias). Sfruttando questi effetti la giunzione funziona da elemento raddrizzatore di tensioni alternate, come vedremo tra breve.



Da un punto di vista dei livelli di energia, quando la giunzione p-n non viene a trovarsi sotto l'influenza di un campo elettrico i livelli di Fermi del materiale p ed n sono coincidenti, come abbiamo visto sopra (vedi fig.) e si instaura una differenza di potenziale tra entrambi (potenziale di contatto). In queste condizioni sono ancora presenti deboli flussi di elettroni e lacune attraverso la giunzione, che tuttavia sono perfettamente bilanciati nei due sensi. Se a sinistra si trova la zona 'p', il flusso degli elettroni, cariche minoritarie dalla parte 'p' verso destra deve essere bilanciato all'equilibrio da un egual flusso di elettroni verso sinistra proveniente dalla parte 'n' dove gli elettroni sono i portatori maggioritari. Lo stesso fenomeno avviene per le lacune.

Concentriamo ora la nostra attenzione sul movimento degli elettroni. Nel tragitto da 'n' a 'p' gli elettroni di conduzione del materiale di tipo 'n' si trovano di fronte ad una barriera dovuta al potenziale di contatto V_0 e quindi la probabilità di attraversamento risulta proporzionale a $\exp(-qV_0/kT)$, mentre nel flusso in direzione opposta gli elettroni non incontrano alcuna barriera.





Dovendo, in condizioni stazionarie, essere eguali le due correnti, la seconda ($n \rightarrow p$) sarà determinante e quindi la corrente di equilibrio sarà

$$I_0 = A \cdot \exp(-qV_0/kT)$$

Per il flusso delle lacune nei due versi si può ricavare un'espressione analoga.

Quando si applica una differenza di potenziale attraverso una giunzione n-p si ha un effetto di raddrizzamento, in quanto il flusso di corrente è influenzato dalla polarità della giunzione (diodo). Questo effetto si può spiegare in base al modello a bande tenendo conto che il potenziale applicato 'V' va a sommarsi o sottrarsi al potenziale di contatto V_0 a seconda della polarità, ottenendosi un potenziale effettivo $V_{eff} = V_0 + V_r$ nel caso di polarizzazione inversa e $V_{eff} = V_0 - V_f$ nel caso di polarizzazione diretta. Come indicato prima, il potenziale V_{eff} influenza soltanto la corrente maggioritaria di elettroni dal lato 'n' al lato 'p' ($n \rightarrow p$) e la corrente maggioritaria di lacune ($p \rightarrow n$) mentre le correnti minoritarie (elettroni $p \rightarrow n$ e lacune $n \rightarrow p$) non vengono influenzate perché non incontrano alcuna barriera di flusso. Nel caso della polarizzazione inversa $V_{eff} = V_0 + V$, per cui il flusso maggioritario diventa:

$$I = A \cdot \exp(-qV_{eff}/kT) \text{ o anche } I = I_0 \cdot \exp(-qV/kT)$$

mentre il flusso minoritario non varia e rimane coincidente con I_0 . La corrente totale nella polarizzazione inversa risulta quindi piccola ed eguale a $(I - I_0)$ cioè

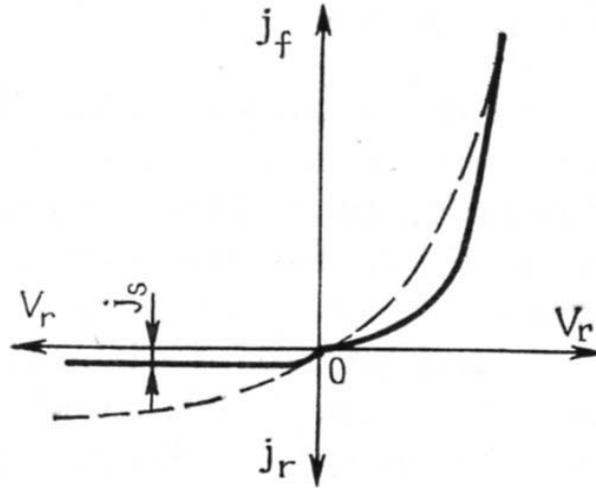
$$I_{tot} = I_0 \cdot [\exp(-qV/kT) - 1].$$

Nel caso di polarizzazione diretta $V_{eff} = V_0 - V_f$ e quindi il flusso maggioritario $I = A \cdot \exp(-qV_{eff}/kT)$ diventa:

$$I = I_0 \cdot \exp(+qV/kT)$$

mentre il flusso minoritario non varia e rimane coincidente con I_0 . La corrente netta ($I_0 - I$) nella polarizzazione diretta aumenta esponenzialmente con la tensione secondo :

$$I_{tot} = I_0 \cdot [\exp(+qV/kT) - 1].$$



L'azione raddrizzante della giunzione n-p può essere dimostrata in maniera analoga a quanto esposto per gli elettroni, anche per le lacune.

Esistono tuttavia alcuni limiti all'azione raddrizzante della giunzione n-p; la prima si riferisce alla natura monocristallina della giunzione: il dispositivo che ne deriva, il diodo, consiste infatti in un monocristallo con impurezze accettrici da un lato e donatrici dall'altro. La seconda al fatto che la barriera e l'effetto di raddrizzamento derivano dalla differenza dei livelli di Fermi quando i materiali 'p' ed 'n' si considerano separati, però se la temperatura è alta entrambi i lati sono intrinseci, ed i livelli di Fermi si trovano allora al centro della banda proibita, il potenziale di contatto si annulla ed il raddrizzamento cessa. Una terza limitazione può essere l'iniezione di cariche minoritarie in eccesso (per esempio mediante irraggiamento) nella regione della giunzione, che aumenterebbero la corrente risultante anche in caso di polarizzazione inversa.

Rottura della giunzione n-p

La corrente inversa in un diodo è in genere molto bassa e non varia di molto al variare del potenziale inverso, fino però ad un certo valore, noto come potenziale di rottura (breakdown) V_r , in corrispondenza del quale si ha un brusco aumento. Questo effetto è alla base di molti dispositivi (diodo Zener, Triac, amplificatori GaAs ecc.) utili nell'amplificazione delle microonde come nell'elettronica di potenza.

La rottura può avvenire per effetto termico, quando, per effetto di bassa dissipazione, aumenta la temperatura alla giunzione ed aumenta di conseguenza la corrente inversa, che a sua volta provoca un aumento di temperatura ed un effetto 'a valanga'.

L'effetto valanga in senso stretto avviene quando in una giunzione sufficientemente ampia i portatori minoritari acquisiscono una energia cinetica sufficiente a creare dei nuovi portatori per collisione con gli elettroni di valenza, i quali vengono stimolati nella banda di conduzione, lasciando una nuova lacuna nella banda di valenza. Il processo una volta innescato può portare ad un aumento esponenziale dei portatori e quindi ad un corrispondente aumento di corrente.

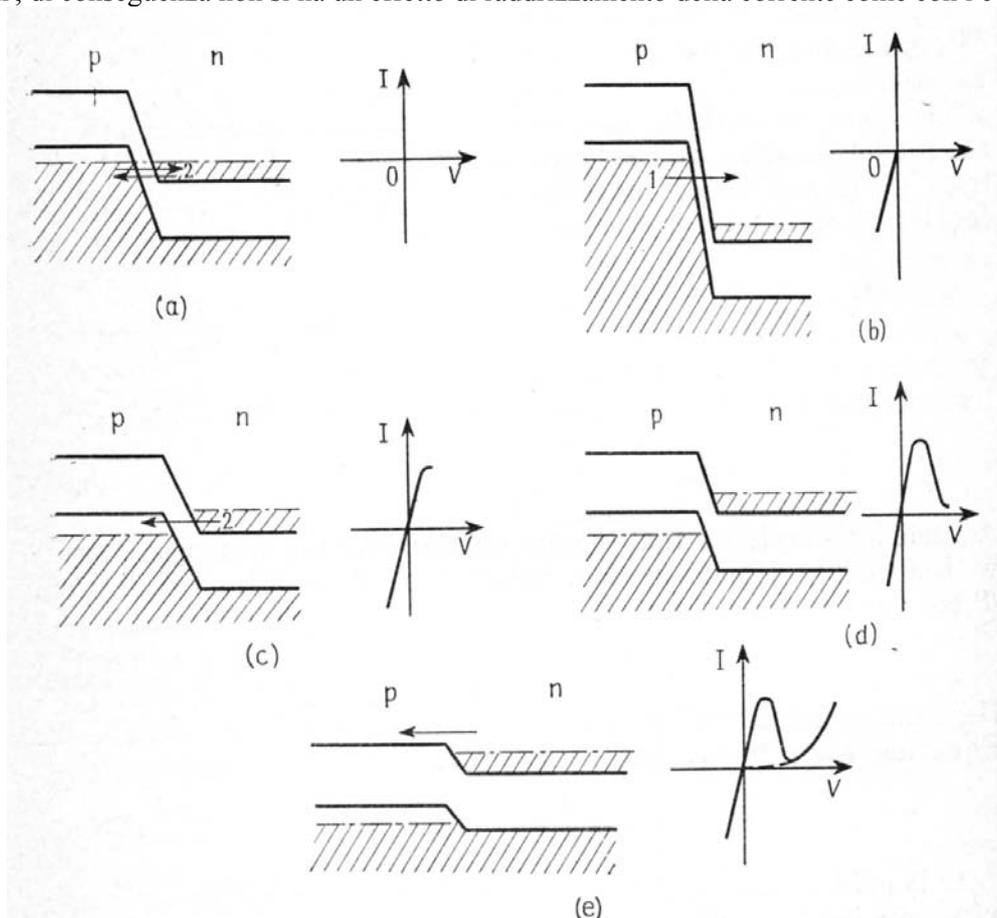
L'effetto tunnel è al contrario tipico di giunzioni estremamente sottili, attraverso le quali vi possa essere passaggio di elettroni per 'tunneling'. Perché avvenga questo fenomeno deve essere applicato un potenziale inverso in modo che i livelli pieni della banda di valenza della regione 'p' si trovino opposti ai livelli vuoti

della banda di conduzione della regione 'p'; in questo caso gli elettroni 'bucano' la barriera di potenziale che si opporrebbe altrimenti al loro passaggio p --> n.

Il diodo tunnel

L'effetto tunnel appena citato può essere utilizzato anche in dispositivi p-n funzionanti in polarizzazione diretta. In questi dispositivi sia la regione 'p' che quella 'n' sono fortemente drogate, in modo che i rispettivi livelli di Fermi si trovino rispettivamente nella banda di valenza e in quella di conduzione; si genera quindi un elevato potenziale di contatto. Lo spessore fisico della giunzione deve essere il più sottile possibile. Per il principio di esclusione di Pauli, gli elettroni possono 'bucare' la barriera solo se esistono dall'altra parte di essa livelli isoenergetici non occupati sui quali possano disporsi; questo fatto si verifica soltanto per moderati potenziali applicati, infatti oltre ad un certo potenziale gli elettroni della regione 'n' trovano dall'altra parte della giunzione solo la banda proibita o gli stati pieni e vi sarà una corrente piccolissima. In effetti in un certo intervallo di potenziale, la corrente diminuisce se la tensione aumenta (resistenza negativa). Se vengono applicate al diodo tensioni ancora più elevate, la barriera viene abbassata abbastanza per dare luogo al normale processo di raddrizzamento.

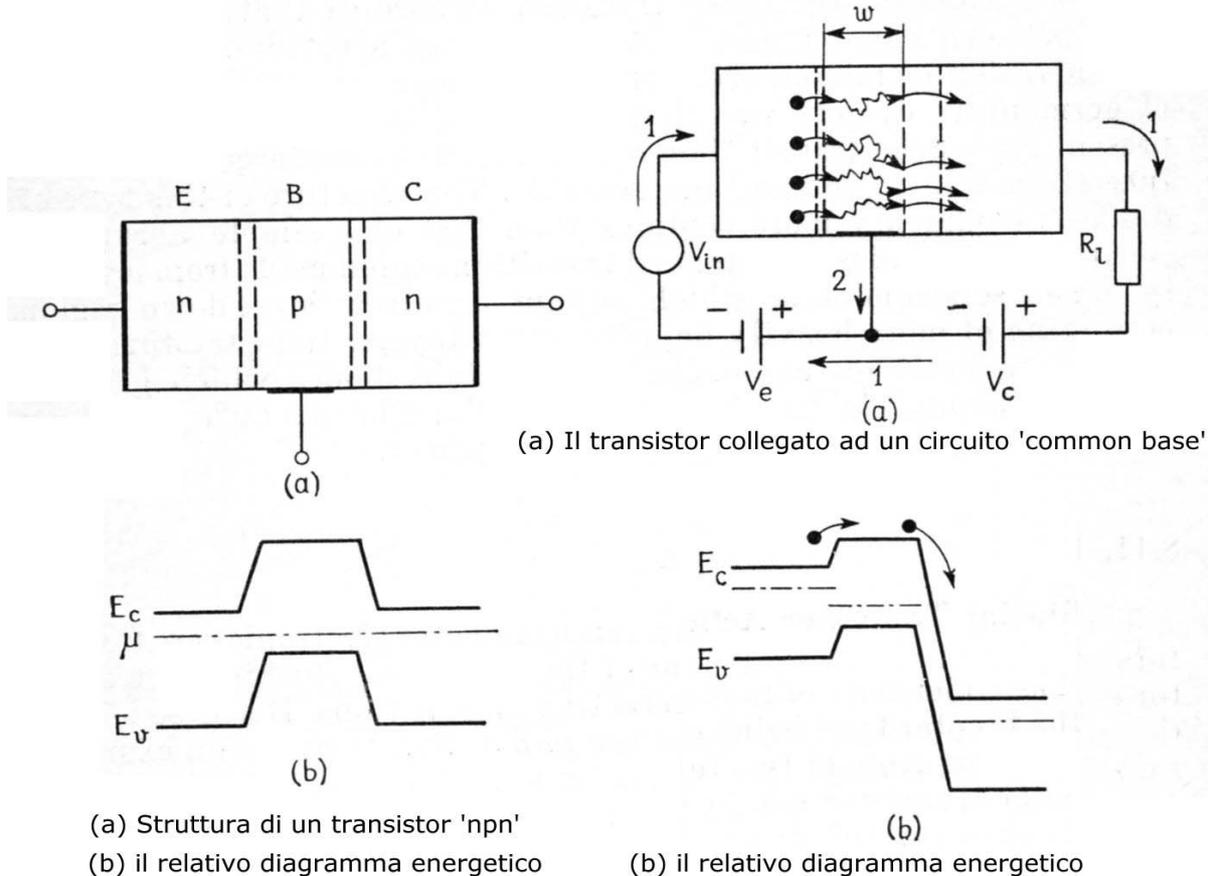
Nella zona a resistenza negativa il diodo può funzionare come amplificatore o generatore. Quando viene polarizzato in questa zona e collegato con un condensatore ed un' induttanza, il circuito può funzionare da oscillatore, fino a frequenze di GHz, poiché il processo di tunneling è praticamente istantaneo. Se il dispositivo viene polarizzato inversamente si ha egualmente passaggio di corrente (in senso inverso) in quanto gli elettroni della regione 'p' trovano livelli energetici liberi nella banda di conduzione della zona a drogaggio 'n'; di conseguenza non si ha un effetto di raddrizzamento della corrente come con i consueti diodi.



Il transistor

Un dispositivo di questo genere è costituito essenzialmente da un monocristallo drogato in modo che si formino due giunzioni n-p in opposizione (transistor bipolare). Altri sistemi costruttivi sono adottati per i transistor ad effetto di campo (FET). I transistori bipolari sono quindi di due tipi, n-p-n e p-n-p; esaminiamo in breve quest'ultimo tipo. La regione 'p' della giunzione 1 (sinistra) durante il funzionamento del dispositivo è polarizzata in senso diretto; la regione 'p' della giunzione 1 è detta emettitore, la regione n base e la regione 'p' della giunzione 2 (destra) è detta collettore. Attraverso la giunzione 1 passano a causa della polarizzazione diretta un gran numero di elettroni (verso sinistra) e lacune (verso destra). Le lacune, che sono portatori minoritari in eccesso nella base (regione n), vengono iniettate in questa dall'emettitore e dovrebbero ricombinarsi secondo un decremento esponenziale, in base alla loro vita media τ ; se tuttavia la base è sufficientemente sottile e τ è abbastanza lungo una gran parte delle lacune riescono ad arrivare alla giunzione 2 senza ricombinarsi.

Questa giunzione risulta polarizzata in senso inverso ma le lacune non vi incontrano alcuna barriera, quindi la corrente delle lacune ($n \rightarrow p$), normalmente molto piccola, può aumentare di molte volte e con essa la corrente inversa attraverso la giunzione 2. Transistori di questo tipo sono quindi essenzialmente degli amplificatori di corrente, con efficienza tanto maggiore quanto più alta è la percentuale di lacune che raggiungono la giunzione 2 rispetto a quelle iniettate nella base (il resto delle lacune o si ricombina o viene raccolto dall'elettrodo collegato alla base, polarizzato negativamente rispetto all'emettitore). Inoltre una parte della corrente attraverso la giunzione 1 è costituita da elettroni che si muovono dalla base all'emettitore, e perciò non utilizzabili; questo fatto diminuisce l'amplificazione di corrente e viene ovviato aumentando fortemente (anche 100 volte) il drogaggio p dell'emettitore rispetto alla base.



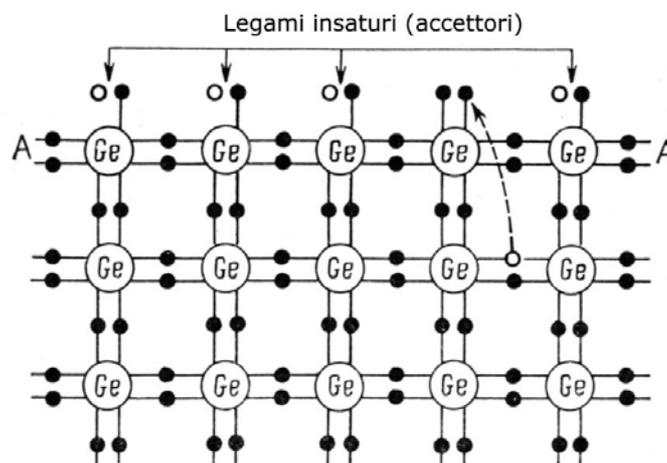
Supponiamo che la tensione applicata alla giunzione 2 sia molto grande rispetto a quella applicata alla giunzione 1. Finchè la giunzione 2 rimane polarizzata inversamente, essa raccoglierà le lacune provenienti dalla base, indipendentemente dalla sua tensione. Un piccolo aumento della tensione alla giunzione 1

aumenterà la corrente di lacune verso la base il che provoca un forte aumento della corrente attraverso la giunzione 2.

Un ragionamento simile può essere usato per descrivere un transistor bipolare n-p-n. Qui gli elettroni di conduzione sono iniettati dall'emettitore 'n' nella base di tipo 'p' (dove diventano portatori minoritari) e vengono infine raccolti alla giunzione base collettore. In entrambi i tipi di transistor le alte temperature e le radiazioni possono interrompere il funzionamento, instaurando un comportamento intrinseco.

Transistor ad effetto di campo (Field effect Transistors, FET)

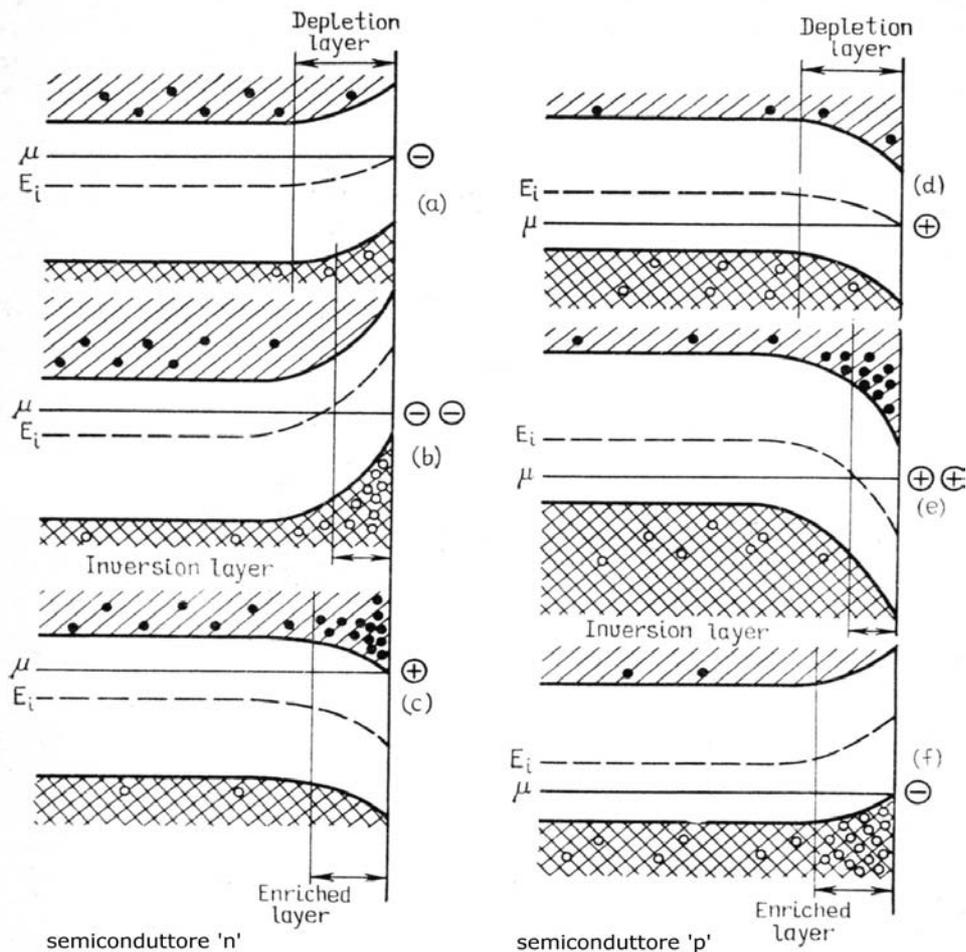
Fino ad ora si è considerata l'alterazione della struttura a bande per introduzione di impurezze nella massa del semiconduttore; la superficie stessa del semiconduttore può anche modificare questa struttura in vicinanza di essa, per la presenza di valenze non saturate. Sulla superficie di qualunque solido esistono legami non saturati; nei solidi covalenti, come i semiconduttori, queste valenze libere modificano notevolmente le caratteristiche elettriche per qualche centinaio di nm in profondità, ed è proprio per questo motivo che i dispositivi devono essere costituiti da un singolo monocristallo.



Formazione di stati accettori sulla superficie pulita di un semiconduttore

Nei FET questi effetti vengono vantaggiosamente sfruttati. Consideriamo un monocristallo di germanio, in modo che la sua superficie coincida quindi con la superficie fisica (non esistono bordi di grano interni). Ogni atomo in superficie possiede, in uno schema semplificato, un solo elettrone in un orbitale (nel caso del Ge sarà un ibrido sp^3) e quindi una lacuna che verrà introdotta nella banda di valenza. Queste lacune si accumulano vicino alla superficie, venendo a costituire il cosiddetto strato di svuotamento (depletion layer), un volume sottile in cui prevale un comportamento 'p'. Come conseguenza anche il profilo energetico delle bande si modifica, alzandosi verso l'alto (band bending).

Questo effetto può prevalere anche su un moderato drogaggio 'n' del semiconduttore, ma solo vicino alla superficie: all'interno del semiconduttore non esistono valenze libere e riprende il comportamento 'n', passando attraverso uno strato in cui le caratteristiche hanno una transizione da 'p' a 'n' (strato di inversione). Nel caso di polarizzazione esterna (in genere si tratta di un campo elettrico impartito da una lamina di metallo, come Al, isolata elettricamente dal semiconduttore da uno strato di ossido) questi effetti possono, a seconda del potenziale impartito, essere esaltati, con accentuazione dello strato di svuotamento, o addirittura invertiti, con creazione di uno strato di arricchimento. Un potenziale negativo respinge gli elettroni, attira le lacune e quindi accentua il carattere 'p' della superficie mentre il contrario avviene con una polarizzazione positiva.

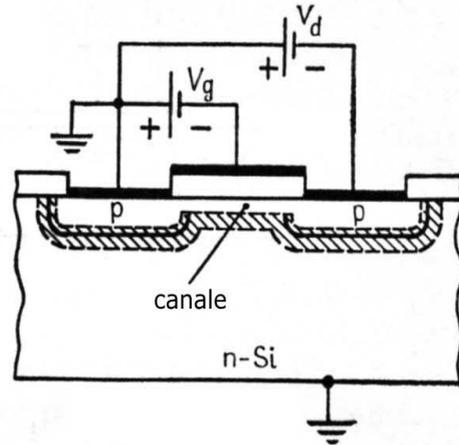
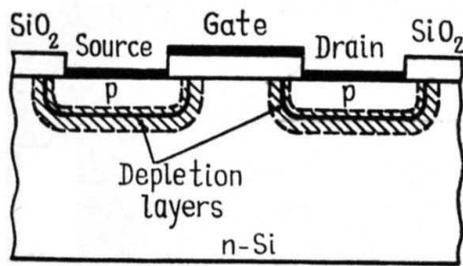


Formazione di carica superficiale a causa di polarizzazione della stessa superficie

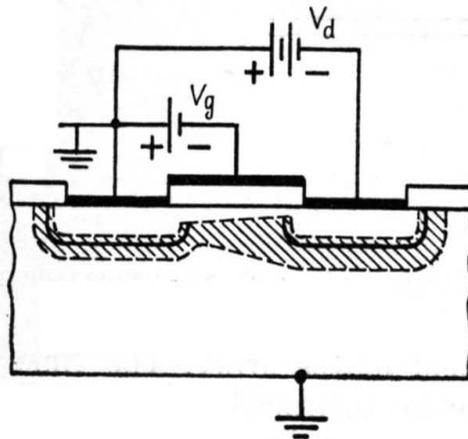
Attraverso la tecnologia MOS (Metallo Ossido Semiconduttore) si può realizzare con tecniche di lavorazione superficiale (photoresist) un dispositivo FET costituito da una sorgente (Source), un elettrodo di controllo, detto porta (Gate) ed un pozzo (Drain).

La matrice del dispositivo è n-Si, drogato superficialmente 'p' per impiantazione ionica o da fase gassosa in due zone separate, sorgente e pozzo. Queste zone sono ricoperte da due sottili strati di Al, in genere ottenuti per deposizione in fase vapore (vapour deposition) e sono collegate elettricamente a due terminali. La zona di separazione tra questi elettrodi rimane drogata 'n' ed è ricoperta di un sottilissimo strato di SiO₂, ottenuto per ossidazione controllata del substrato Si. Questo strato funge da isolante elettrico ed è ricoperto da Al, collegato ad un terminale e costituisce la porta. La corrente sorgente-pozzo viene regolata dalla tensione di porta, che aumenta (se negativa) o diminuisce (se positiva) lo strato di svuotamento superficiale, immediatamente sotto il Gate, il quale possiede caratteristiche 'p' e funge da connessione tra le due zone 'p' intrinseche sotto Source e Drain. Con questa configurazione i portatori maggioritari sono quindi le lacune. Si ottiene in questo modo un dispositivo che amplifica un potenziale elettrico e non una corrente, come avviene nei transistor bipolari.

Struttura di un transistor MOS



Formazione del canale 'source-drain'



allargamento del canale per effetto di aumento di voltaggio souce - drain

Le fotocellule

Se un dispositivo a semiconduttore viene irradiato da fotoni di opportuna energia, questi possono eccitare alcuni elettroni di valenza fino alla banda di conduzione. La condizione per una tale eccitazione è che $h \cdot f \geq E_g$. Questa creazione di cariche aggiuntive aumenta la conducibilità, quindi se il rendimento delle conversione del fotone in portatori è alto e se il tempo di vita dei portatori è abbastanza grande il materiale è detto fotoconduttore e può essere impiegato ad es. per misure di intensità di radiazione.

Anche una giunzione polarizzata inversamente può essere utilizzata a questo scopo: infatti la corrente cresce rapidamente sotto irraggiamento per effetto dell'aumento dei portatori minoritari. Se la tensione applicata alla giunzione è nulla, i portatori minoritari continueranno ad attraversare la giunzione in modo da diminuire la loro energia. La radiazione avrà così l'effetto di accumulare, dalle parti opposte della giunzione, elettroni e lacune, generando così una tensione e anche una corrente in un circuito esterno. In questo modo l'energia dei fotoni incidenti può essere trasformata in energia elettrica per formazione di coppie elettrone-lacuna (celle solari) con rendimenti che si avvicinano al 4-5%.

I termistori

La resistività di un semiconduttore varia con la temperatura, come prevede la distribuzione di Fermi infatti si generano nuovi portatori. Sfruttando questo effetto si possono realizzare dei dispositivi di misura della temperatura, chiamati termistori. A seconda dell'intervallo di misura richiesto (che può andare da pochi Kelvin a 450°C) vengono impiegati ossidi ceramici contenenti metalli di transizione (Ni, Mn, Co, Cu, Fe), monocristalli di semiconduttori estrinseci (Ge). I termistori sono anche impiegati con vantaggio come compensatori di temperatura nei circuiti elettronici.

Esistono termistori con coefficiente di temperatura negativo (pari anche a $4_5\%$ a temperatura ambiente), detti NTC i quali presentano una diminuzione della resistenza con la temperatura, ma anche termistori con coefficiente di temperatura positivo, detti PTC, che presentano un aumento della resistenza con la

temperatura. Questi effetti apparentemente contraddittori possono venire spiegati mediante il comportamento resistivo e semiconduttivo.

Materiali e composti semiconduttori

Elementi del 4° gruppo

Carbonio (diamante), silicio, germanio e stagno (nella modificazione grigia) possiedono struttura cubica a facce centrate con la metà degli interstizi tetraedrici occupati. La coordinazione è tetraedrica ed il legame è essenzialmente covalente. L'ampiezza della banda proibita aumenta con l'aumentare della forza di legame covalente; il diamante ($E_g = 6,0$ V) a temperatura ambiente è un isolante (conducibilità = $10^{-12} \Omega m^{-1}$) ma riscaldato oltre $1000^\circ C$ diventa un semiconduttore intrinseco. La conducibilità aumenta all'aumentare del numero atomico ed al diminuire di E_g , così per Si vale $5 \cdot 10^{-4}$, per Ge 2.2 e per Sn (grigio) $10^6 (\Omega m^{-1})$.

Esistono anche composti tra elementi del IV gruppo, come SiC, che al di sopra di $500^\circ C$ diventa un semiconduttore intrinseco. Nella forma β -SiC presenta un energy gap di 2,2 eV e nella α -SiC di 3,1 eV.

Per diventare estrinseci di tipo 'p' questi elementi devono essere drogati con elementi del 3° gruppo (B, Al, Ga, In) mentre per assumere caratteristiche 'n' devono essere aggiunti atomi del 5° gruppo (P, As, Sb).

Materiale	Energy Gap (eV)	Mobilità (m^2/Vs) e- h+	Costante a_0 (pm)
C (diamante)	6,0	0,18 0,12	-
Si	1,1	0,14 0,048	542
Ge	0,72	0,39 0,19	562
Sn (grigio)	0,082	0,20 0,10	646

Composti tra 3°-5° gruppo

Tutti questi composti possiedono la struttura della blenda (ZnS, cubico), che è legata alla struttura del diamante; la cella cubica a facce centrate degli atomi di zolfo ospita negli interstizi tetraedrici gli atomi di Zn. Mediamente questi solidi possiedono un E_g maggiore degli elementi del IV gruppo, fatto che può risultare utile perchè la zona di funzionamento intrinseco, che rende il dispositivo a semiconduttore inutilizzabile, viene spostata a temperature più alte. Ad esempio il Ge diventa intrinseco già a $100^\circ C$, mentre Si oltre $200^\circ C$.

In generale è preferibile lavorare con dispositivi a semiconduttore che si trovino nella regione di esaurimento, dove la concentrazione dei portatori è relativamente poco sensibile alla temperatura. I dispositivi funzionano anche nella regione estrinseca, ma piccole variazioni di temperatura provocano forti variazioni nella concentrazione dei portatori e quindi ad instabilità di funzionamento. Per avere la zona di esaurimento più ampia possibile è necessario avere basse energie di ionizzazione delle impurezze ed ampi E_g ; per questo motivo spesso si preferiscono composti III-V, in quanto essi possiedono ampie bande proibite ed una notevole flessibilità rispetto al tipo di impurezze 'p' od 'n' da aggiungere. In alcuni casi GaAs può essere reso 'n' o 'p' aggiungendo un elemento tetravalente, come il Ge. Se questo elemento sostituisce nel reticolo Ga si ha un atomo del 4° gruppo in sostituzione di uno del 3° e quindi elettroni in eccesso, se invece Ge sostituisce As si ha la formazione di livelli accettori. Trattamenti termici particolari possono far diffondere Ge preferibilmente su un sito piuttosto che un altro e quindi variare le caratteristiche di semiconduzione.

Da segnalare inoltre l'alta mobilità degli elettroni in InAs e ancora di più in InSb, che provoca elevate conducibilità elettriche.

Materiale	Energy Gap (eV)	Mobilità (m^2/Vs) e- h+
AlP	6,0	
AlAs	1,1	
AlSb	0,72	
GaP	0,082	0,0450,002
GaAs	1,4	0,85 0,45
GaSb	0,7	0,50 0,085

InP	1,3	0,60 0,016
InAs	0,3	2,30 0,010
InSb	0,2	8,00,070

Composti tra 2°-6° gruppo

Si possono avere sia isolanti che semiconduttori, a seconda di E_g , mentre la struttura può essere del tipo della zincoblenda (es. CdTe), descritta sopra, o della wurtzite (es. CdS, CdSe). Quest'ultimo tipo strutturale è collegato alla zincoblenda, con cui condivide la stechiometria ZnS, dal fatto che gli ioni Zn occupano metà degli interstizi tetraedrici di un reticolo compatto (occupazione dello spazio 74%) di ioni solfuro. La differenza risiede nel fatto che gli ioni solfuro nella wurtzite si dispongono secondo un impacchettamento esagonale EC, mentre nella zincoblenda secondo un impacchettamento cubico CFC.

L' E_g di CdS (2.45 eV) corrisponde a frequenza nel visibile per cui può essere impiegato come fotorivelatore, anche per via dell'alto tempo di vita dei suoi portatori maggioritari.

Materiale	Energy Gap (eV)
CdS	2,45
ZnO	3,4
ZnS	3,8
ZnSe	2,8
ZnTe	2,4
CdO	2,3
CdSe	1,8
CdSe	1,45

Composti tra 4°-6° gruppo

I calcogenuri di piombo bivalente (PbS, PbSe, PbTe) sono stati particolarmente studiati in quanto a causa del loro basso E_g sono sensibili alla rivelazione di radiazioni nella zona infrarossa dello spettro. Il valore dell'energy gap vale infatti 0,37 eV per PbS, 0,27 eV per PbSe e 0,33 eV per PbTe

Capitolo 9 : Magnetismo e fenomeni magnetici

Il campo magnetico : definizioni e proprietà fisiche

Le proprietà magnetiche dei solidi sono dovute al moto degli elettroni ed al conseguente momento magnetico che si instaura in un atomo. Inoltre ogni elettrone possiede una rotazione su se stesso (spin) ed anche a questa è associato un fenomeno magnetico. Il diamagnetismo, che è molto debole, ha origine nelle variazioni di stato degli orbitali atomici indotte dal campo magnetico applicato; esso è tipico di tutti gli orbitali elettronici e quindi di tutte le sostanze anche liquide o gassose. Il paramagnetismo è tipico di tutte le sostanze caratterizzate dalla presenza di elettroni spaiati, quindi con momento totale di spin non nullo, in genere localizzati su cationi in un reticolo ionico o su atomi neutri in un solido metallico. Il ferromagnetismo, che è molto intenso, si ha quando interazioni quantistiche di scambio fanno sì che momenti magnetici adiacenti in un reticolo risultino allineati e nella stessa direzione. Se le interazioni di scambio provocano un allineamento dei momenti ma con direzione opposta, ed è presente un solo tipo di momento, essi si annullano l'un l'altro ed il materiale è detto antiferromagnetico; se invece sono presenti due tipi di momenti, allineati ma con direzione opposta, di intensità diversa in modo che la loro somma algebrica non si annulli, si verifica un momento magnetico risultante ed il materiale viene detto ferrimagnetico.

La natura del campo magnetico è strettamente connessa a quella del campo elettrico, anzi in natura esiste soltanto un tipo di campo e di interazione, detta elettromagnetica. Il campo magnetico si esplicita in due aspetti, solo apparentemente diversi, che però, per motivi storici, hanno portato a diverse unità di misura e nomenclature discordanti.

Il primo aspetto è legato alle relazioni fisiche tra campo magnetico e correnti elettriche in un conduttore, il secondo al concetto di massa magnetica e di momento magnetico.

→1) La presenza di un campo magnetico si può rivelare e misurare in quanto ogni sua variazione attraverso un conduttore è collegata con il manifestarsi di una forza elettromotrice (f.e.m) ed il legame fra la variazione di flusso e la f.e.m. è fissato dalla legge dell'induzione :

$$[1] \text{ f. e. m. } = - d\Phi / dt$$

ove Φ rappresenta il flusso concatenato con il circuito in cui nasce la f.e.m.

Dalla [1] si ricava l'unità di misura del flusso cioè il weber.

$$\Phi = \text{Volt} \cdot \text{sec} = \text{Weber}$$

In ciascun punto dello spazio si può caratterizzare la densità del flusso con il vettore **B** di modulo

$$[2] \text{ B } = d\Phi / dS$$

orientato secondo le linee di flusso. Questo vettore prende il nome di induzione magnetica e si misura in tesla (weber/m²).

Un altro effetto molto importante del campo magnetico è che esso esercita una forza (Forza di Lorenz) su qualunque carica elettrica in movimento e quindi anche su una corrente elettrica. La forza che si esercita su di un elemento di corrente (I) immerso nel campo magnetico di intensità B è:

$$[3] dF = Idl \wedge B$$

Infine una corrente elettrica che percorre una linea chiusa genera un campo magnetico B tale per cui vale la relazione :

$$[4] \oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu \cdot I$$

ove μ è una quantità che dipende dalla natura del mezzo entro cui si estendono le linee di flusso e prende il nome di permeabilità magnetica del mezzo. Per alcuni materiali (diamagnetici e paramagnetici) μ è una costante; invece per altri materiali (ferromagnetici) è una variabile, funzione molto complessa dell'induzione. Se il mezzo è il vuoto μ diviene μ_0 , permeabilità magnetica del vuoto.

→2) Consideriamo una corrente elettrica che si muove attraverso un conduttore chiuso disposto su di un piano; essa genera un campo magnetico proporzionale all'intensità della corrente medesima ed alla superficie delimitata dal conduttore (il campo magnetico è diretto perpendicolarmente alla superficie del conduttore). Una corrente di questo genere in un conduttore macroscopico è destinata a annullarsi dopo breve tempo per fenomeni resistivi, se non è alimentata di continuo. A livello atomico simili correnti, anche se debolissime, possono persistere all'infinito, essendo dovute al movimento degli elettroni attorno al nucleo o degli elettroni su se stessi. Concettualmente è quindi utile rappresentare una corrente A che genera per ogni atomo il momento $m_A = i \cdot A$ la cui unità di misura risulta essere $A \cdot m^2$. Ogni singola unità atomica genera quindi un dipolo magnetico persistente. Per motivi storici il dipolo magnetico ha avuto le sue peculiari unità di misura, in quanto all'inizio degli studi sul magnetismo si era introdotto il concetto di massa magnetica.

Immaginiamo di considerare quindi due entità magnetiche identiche ma di opposta polarità, m^+ ed m^- (il segno algebrico non ha nulla a che vedere con la polarità elettrica, talvolta infatti esse vengono indicate con Nord e Sud). Se queste entità sono separate da una distanza d si considera che esse diano origine ad un dipolo magnetico dato da $m_A = m \cdot d$. Se immergiamo il dipolo magnetico (non esistono in natura i MONOpoli magnetici) in un campo magnetico \mathbf{H} esso è soggetto ad una coppia C data da :

$$C = m \mathbf{d} \times \mathbf{H} ;$$

se γ è l'angolo formato tra la direzione del campo ed il dipolo si ha egualmente

$$C = m \cdot d \cdot H \cdot \sin \gamma.$$

La coppia risultante è quindi una misura diretta del campo magnetico \mathbf{H} . Il momento magnetico viene espresso in Ampere metro quadro (Am^2) mentre la densità di momenti magnetici per unità di volume ci fornisce l'intensità H di campo magnetico che si esprime in A/m . (Am^2/m^3)

Gli effetti della materia sul campo magnetico

E' ovvio che nel vuoto B ed H esprimono la stessa proprietà, rivelata dalla presenza o di una corrente elettrica o di un dipolo magnetico, infatti esse sono legate da una relazione di proporzionalità $B = \mu_0 H$, dove μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto e vale $4\pi \cdot 10^{-7}$ (Henry/m).

Infatti si può definire il campo magnetico come :

$$[5] \mathbf{H} = \mathbf{B} / \mu$$

H risulta parallelo al vettore B . Si giunge quindi dalla [4] ad una relazione in cui non compare più nessuna costante dipendente dal mezzo:

$$[6] \oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = I$$

La [6] diventa allora una legge fisica e prende il nome di «legge della circuitazione». Questa legge ci permette ora di ridefinire il campo H indipendentemente da B

$$[7] [H] = I / l (H \text{ in } A / m = \text{ amper/metro})$$

e quindi la ridefinizione e la misura della permeabilità μ di qualunque materiale

$$[8] \mu = B / H$$

Mentre nello spazio vuoto, l'induzione magnetica B è legata all'intensità del campo magnetico applicato esternamente H da una relazione di proporzionalità $B = \mu_0 \cdot H$, in un materiale solido si ha :

$$B = \mu \cdot H$$

dove in generale la permeabilità del vuoto differisce da quella del materiale considerato. La () può venire riscritta come:

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) = \mu \cdot H$$

dove M è detta magnetizzazione del solido, ed è anch'essa una quantità vettoriale. Il solido è così in qualche modo responsabile dell'apparizione del campo di induzione magnetica $\mu_0 M$ che si aggiunge all'induzione dello spazio libero $\mu_0 H$. Il rapporto tra la magnetizzazione M e l'intensità del campo magnetico H prende il nome di suscettività magnetica :

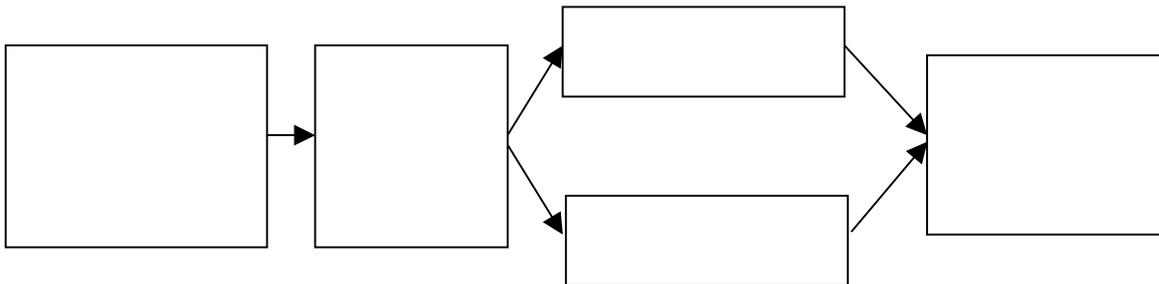
$$\chi_m = M/H$$

(nota: la suscettività magnetica χ_m in alcuni testi è indicata con χ_r , suscettività magnetica relativa mentre χ , suscettività magnetica assoluta, è pari a $\mu_0 M/H$. χ_m è un numero adimensionale.)

La magnetizzazione di un solido può essere considerata quindi come il risultato dell'apparire nel solido di momenti di dipolo quando esso viene immerso in un campo magnetico. Inoltre si può definire la permeabilità relativa $\mu_r = (\mu/\mu_0)$, per cui segue dalla precedente relazione che

$$\mu_r = 1 + \chi_m; \chi_m = \mu_r - 1$$

Schematicamente lo studio dei fenomeni magnetici nei materiali comprende in realtà quattro tappe, che partono dalla teoria quantistica dei momenti magnetici atomici e che si biforcano, per i motivi suddetti, al momento della rappresentazione concettuale del fenomeno (corrente elettrica / dipolo magnetico)



Il comportamento diamagnetico, paramagnetico e ferromagnetico trova riscontro nei valori di suscettività magnetica dei solidi, come si nota in tabella:

Diamagnetici	χ_m	Paramagnetici	χ_m	Ferromagnetici	χ_m
Rame	$-1,1 \cdot 10^{-6}$	Platino	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Ferro	1000
Bismuto	$-1,8 \cdot 10^{-4}$	FeCl ₂	$3,6 \cdot 10^{-3}$	Nickel	240
Silicio	$-1,2 \cdot 10^{-6}$	NiSO ₄	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Cobalto	150
Germanio	$-0,8 \cdot 10^{-5}$	Fe(1000°C)	$2,5 \cdot 10^{-5}$		
Argento	$-2,4 \cdot 10^{-6}$				
Al ₂ O ₃	$-3,5 \cdot 10^{-6}$				

Il comportamento di un materiale immerso in un campo magnetico variabile esterno \mathbf{H} si può esaminare in grafico dalla fig.1 . I materiali diamagnetici possiedono suscettività negativa ; la curva di magnetizzazione assume l'aspetto di una retta con coefficiente angolare negativo e le linee di forza del campo magnetico all'interno del materiale sono più rarefatte che all'esterno di esso. Per i materiali paramagnetici gli effetti sono rovesciati. Per i ferromagnetici la magnetizzazione è estremamente più intensa ma la curva di magnetizzazione non è più una retta quindi χ_m non è una costante (i valori in tabella sono indicativi)

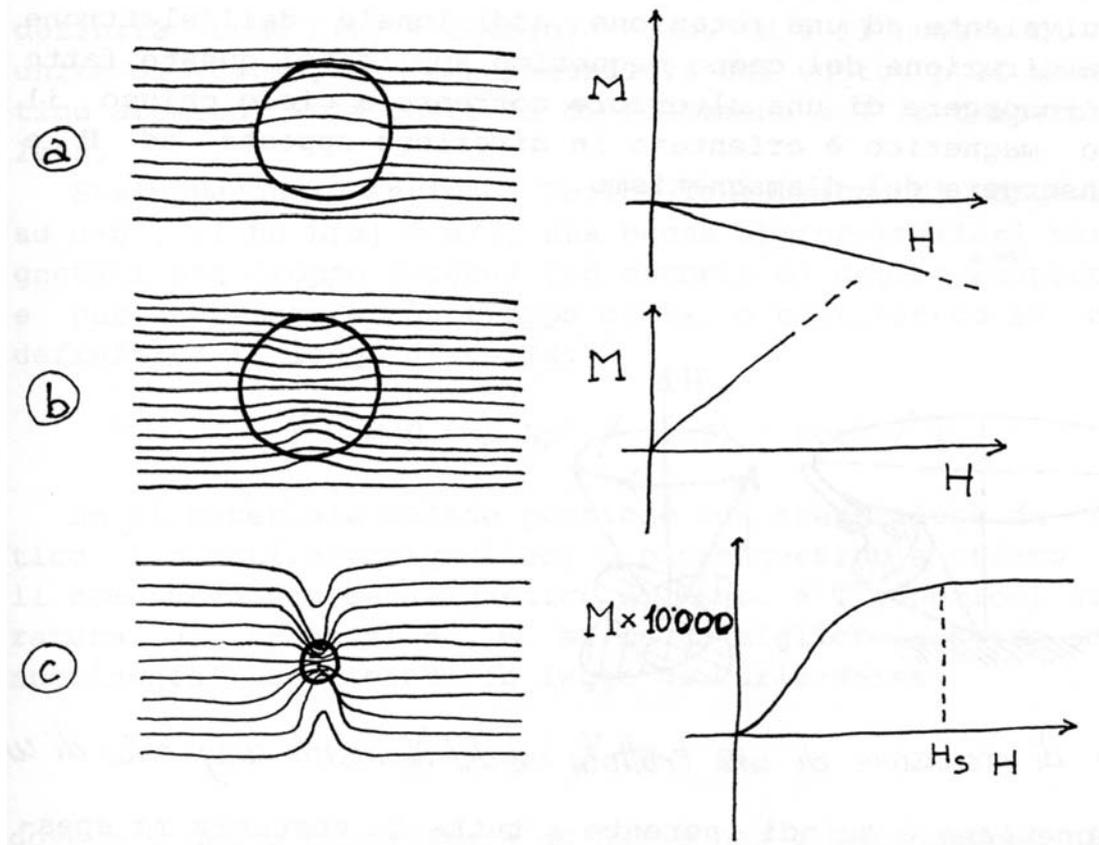


Fig. 1 Curve di magnetizzazione $\mathbf{M} = f(\mathbf{H})$ di un materiale diamagnetico (a), paramagnetico (b) e ferromagnetico (c)

Unità di misura.

Nel campo del magnetismo oltre alle unità del sistema SI sono ancora molto usate le unità del sistema cgs, in particolare si ha

Quantità	Simbolo	unità SI	unità cgs
Campo	H	A/m	oersted
Induzione	B	tesla	gauss
Magnetizzazione	M	A/m	emu / cm ³
Intensità di magnetizzazione	J	tesla	
Flusso	Φ	weber	maxwell

Equivalenti SI/cgs

- [B] 1 gauss = 1weber/m² = 1·10⁻⁴ tesla
- [H] 1 oersted = 1000/4 π A/m = 79,6 A/m
- [M] 1 emu/cm³ = 12,57·10⁻⁴ = weber/m²
- [Φ] 1 maxwell = 1·10⁻⁸ weber

Nel sistema gaussiano (cgs) la permeabilità del vuoto μ_0 risulta eguale ad 1 per cui $\mu_r = \mu$.

Il diamagnetismo

Quando la suscettività magnetica è negativa, il solido viene appunto detto diamagnetico. Nei solidi di questo tipo, come il bismuto, il rame, l'argento e l'oro, i momenti magnetici del solido si oppongono a B , facendo in modo che il campo all'interno del solido sia minore del campo all'esterno.

L'origine del diamagnetismo va ricercata in fenomeni di precessione delle orbite elettroniche attorno ai nuclei sotto l'influsso di un campo magnetico esterno. Il moto di precessione in meccanica si verifica quando un solido ruotante su se stesso con un certo momento angolare viene sottoposto ad una forza che non coincide con l'asse di rotazione, come ad esempio una trottola ruotante su un asse non verticale. Un fenomeno concettualmente simile si verifica se poniamo un atomo in un campo magnetico B . Un elettrone ruotante lungo una sua orbita equivale ad una corrente in un conduttore a circuito chiuso e quindi, in linea di massima, possiede un momento magnetico. Il campo magnetico tenta di allineare quindi l'orbita elettronica normale ad B causando quindi come risultante un moto di precessione dell'orbita elettronica attorno alla direzione del campo magnetico con una certa frequenza che risulta essere proporzionale al campo applicato.

La precessione dell'orbita è equivalente ad una rotazione aggiuntiva dell'elettrone attorno alla direzione del campo magnetico applicato; questo fatto conduce all'insorgere di una ulteriore corrente a ciclo chiuso il cui momento magnetico è orientato in direzione opposta ad H e provoca l'insorgere del diamagnetismo.

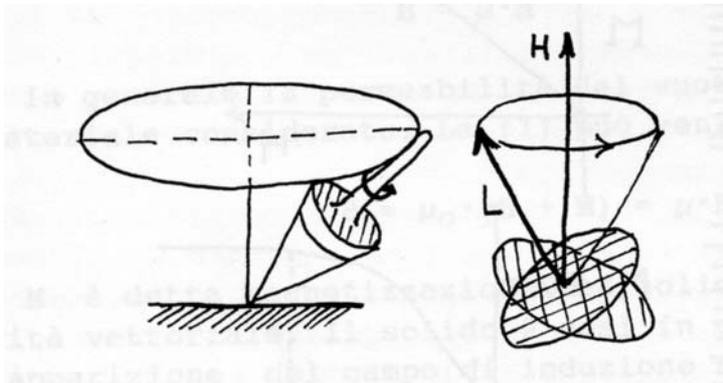


Fig.2 Moto di precessione di una trottola (sin) e di una orbita elettronica in un campo magnetico (destra)

Il diamagnetismo è quindi inerente a tutte le sostanze ma spesso è mascherato dagli effetti ben più marcati del paramagnetismo e del ferromagnetismo e si rivela soltanto nelle sostanze i cui atomi possiedono un momento magnetico risultante nullo.

Il paramagnetismo

Questo fenomeno si osserva in tutte le sostanze i cui atomi possiedono un momento magnetico m non nullo, cioè gli atomi rappresentano dei dipoli magnetici elementari i quali però non interagiscono tra di loro. Questa situazione può verificarsi anche nei liquidi o nei gas (es. ossigeno). In un campo magnetico, ogni dipolo possiede un'energia

$$E = -\mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \cos\gamma$$

dove γ è l'angolo formato tra M ed H . L'energia E ha un minimo quando $\gamma = 0$, ciò equivale a dire che tutti i dipoli tendono ad allinearsi nella direzione del campo applicato, fatto che viene ostacolato dalla agitazione termica e quindi dalla temperatura. Da un punto di vista teorico occorre quindi calcolare la situazione di equilibrio tra l'azione orientante del campo e l'azione disorientante dovuta all'agitazione termica. Applicando la distribuzione di Maxwell - Boltzmann in base alla quale il numero di dipoli di energia E è proporzionale ad $\exp(-E/kT)$, si può ricavare la dipendenza della suscettività magnetica dalla temperatura, il cui risultato finale può essere espresso da :

$$\mathbf{M}/\mathbf{H} = \mu_0 \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{L}(\alpha)$$

dove $\alpha = \mathbf{m} / kT$ ed L è la funzione di Langevin definita come : $\mathbf{L}(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$,

N è il numero di dipoli per unità di volume, μ_0 la permeabilità del vuoto, m il momento magnetico atomico, k la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta.

(Nota : la funzione di Langevin, per la definizione di $\coth(x)$ vale

$$y = \coth(x) - 1/x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - 1/x = (\text{Serie di Taylor}) = x/3 - x^3/45 + 2x^5/945 \dots\dots\dots)$$

Sviluppando in serie di Taylor la funzione di Langevin attorno ad $\alpha=0$, si ha $L(\alpha) = \alpha/3$, una buona approssimazione per campi magnetici non troppo intensi (ad esempio di magneti superconduttori) e per temperatura non troppo basse, e sostituendo si ottiene in definitiva la legge di Curie:

$$\chi_m = \mathbf{M}/\mathbf{H} = \mu_0 N p^2 / (3kT) = \text{Cost} / T$$

(Nota : La legge di Curie in effetti è valida in generale: anche per campi magnetici anche molto intensi, ad esempio 10^6 A/m, la suscettività magnetica è dell'ordine di qualche unità percento rispetto a quella massima ottenibile con un allineamento totale di tutti i dipoli magnetici)

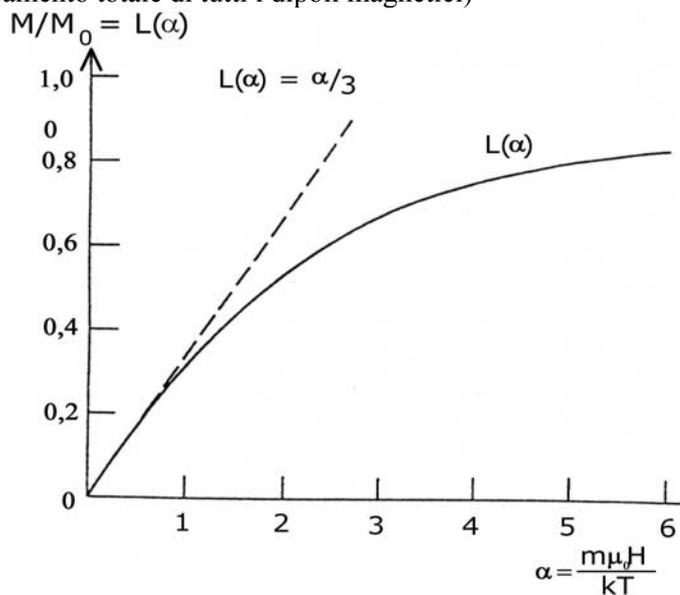


Fig.3 La funzione di Langevin e la sua approssimazione al primo membro dello sviluppo in serie.

Se il materiale solido possiede una transizione da ferromagnetico (o antiferromagnetico) a paramagnetico e stiamo esaminando il comportamento paramagnetico di esso, a T superiori alla temperatura di transizione, θ , si ha un migliore accordo con i dati sperimentali applicando la legge di Curie-Weiss:

$$\chi_m = \text{Cost} / (T - \theta)$$

dove θ è detta temperatura di Curie per i ferromagnetici e di Néel per gli antiferromagnetici.

Nei solidi metallici si può instaurare un debole paramagnetismo, detto paramagnetismo di Pauli da nome del suo scopritore. Questo effetto può talvolta sopravanzare il diamagnetismo intrinseco e quindi alcuni metalli sono paramagnetici. Si può spiegare qualitativamente il fenomeno analizzando la distribuzione energetica degli elettroni in banda di conduzione. Le due semibande (spin + e spin -) sono equipopolate in assenza di campo magnetico esterno (sinistra in Fig. 4). In presenza di campo magnetico esterno le due bande subiscono

una lieve traslazione per effetto della diversa stabilità (al centro in fig.4) e quindi una diversa popolazione di elettroni (a destra) e quindi uno sbilanciamento magnetico di spin per gli elettroni di conduzione.

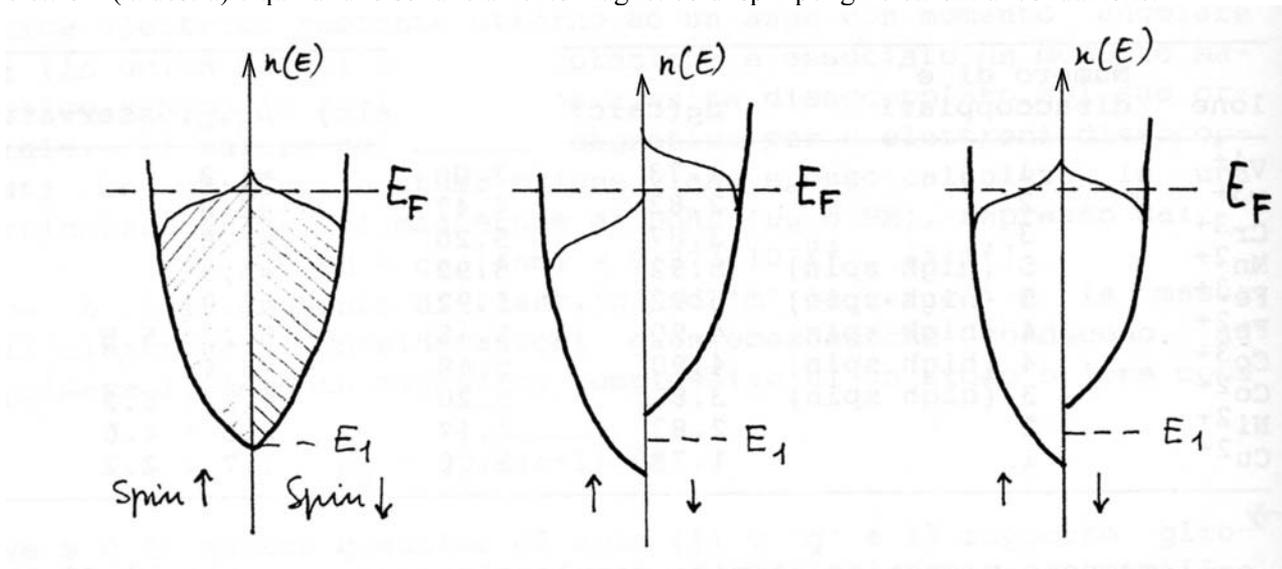


Fig. 4 Origine del paramagnetismo di Pauli nei metalli

Il ferromagnetismo

I metalli di transizione ferro, cobalto e nichel, alcuni metalli delle terre come il gadolinio ma anche diversi ossidi come la magnetite (Fe_3O_4) o il biossido di cromo mostrano una magnetizzazione molto grande. Queste sostanze restano magnetizzate anche dopo la rimozione del campo, mostrando quindi un comportamento non reversibile; infatti la curva di magnetizzazione di un materiale ferromagnetico (induzione magnetica B in funzione del campo applicato H) mostra un caratteristico ciclo di isteresi. Quando il campo applicato viene aumentato, anche B inizia lentamente ad aumentare, poi la pendenza della curva aumenta e B cresce velocemente fino all'induzione di saturazione B_s , quando un ulteriore aumento del campo rende la pendenza orizzontale. Quando il campo diminuisce non viene ripercorsa la curva precedente, infatti per $H=0$ il solido risulta ancora magnetizzato con una induzione residua B_r , mentre per ottenere $B=0$ bisogna esercitare sul campione un campo coercitivo di segno inverso, H_c . Continuando a diminuire H ($H<0$) il campione è saturato in senso opposto e prima di ritornare al campo zero si ottiene una curva simmetrica, con una saturazione, una forza coercitiva ed una induzione residua eguali in modulo a quelle ottenute nel caso precedente (Fig.5). Il lavoro richiesto per compiere un tale ciclo è proporzionale all'area della superficie racchiusa dalla curva che rappresenta il ciclo. Se H viene riportato a zero ed il ciclo viene ripetuto fino ad un valore minore della saturazione, si ottiene una curva di isteresi simile ma di superficie più piccola. Sottoponendo un materiale completamente smagnetizzato ad un campo magnetico variabile da zero fino ad un valore massimo, l'induzione magnetica cresce seguendo una determinata legge (curva «vergine» o di prima magnetizzazione), ma se, successivamente, l'intensità del campo magnetico decresce l'induzione diminuisce con una legge diversa. Facendo variare ciclicamente il valore del campo magnetico tra due valori fissi H_1 e H_2 , (Fig.5 sinistra) il materiale dopo alcuni cicli si stabilizza, l'induzione assumerà sempre gli stessi valori in corrispondenza di tali campi estremi, ma nel passare da un valore all'altro seguirà vie diverse in modo che la curva rappresentante l'andamento dell'induzione in funzione dell'intensità del campo magnetico risulterà chiusa.

L'area del ciclo di isteresi risulta proporzionale al lavoro speso per far compiere al materiale tale ciclo, lavoro che viene trasformato in calore

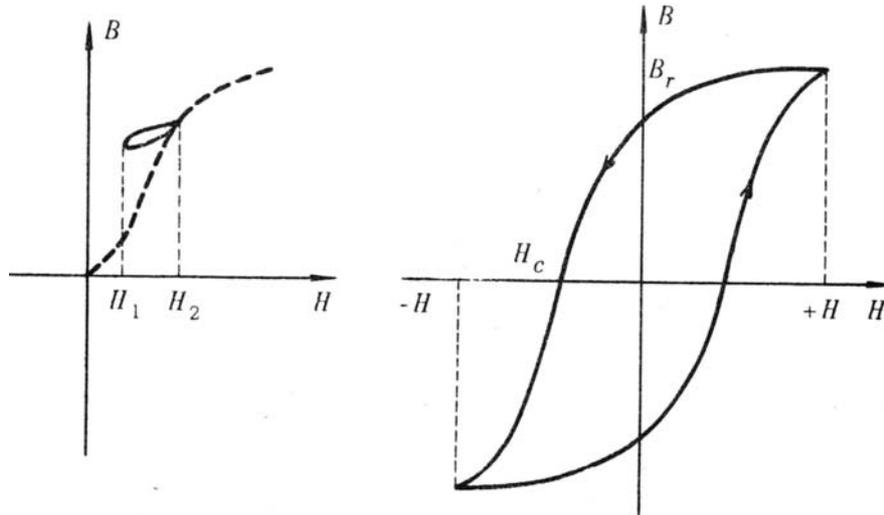


Fig.5 Cicli di isteresi di un materiale ferromagnetico

Infatti in un materiale qualsiasi per far variare l'induzione di una quantità dB bisogna fornire il lavoro $dw = H \cdot dB$

e quando l'induzione varia da $-B$ a $+B$ si deve fornire il lavoro:

$$w_1 = \int_{-B}^{+B} H \cdot dB$$

dove l'integrale deve essere calcolato lungo la curva seguita dal materiale, cioè lungo il ramo inferiore del ciclo; quando l'induzione varia da $+B$ a $-B$ il lavoro che si deve fornire è:

$$w_2 = \int_{+B}^{-B} H \cdot dB$$

e l'integrale deve essere calcolato lungo il ramo superiore del ciclo. Il lavoro totale che si deve fornire al materiale per compiere il ciclo completo risulta perciò:

$$w = w_1 + w_2 = \oint H \cdot dB$$

dove l'integrazione deve essere eseguita secondo il senso di percorrenza lungo tutto il ciclo chiuso. Esso sarà rappresentato dall'area del ciclo.

Il luogo dei vertici dei cicli di isteresi simmetrici costituisce la «curva normale di magnetizzazione» e il rapporto:

$$\mu = B / H$$

fra le coordinate dei suoi punti definisce la permeabilità normale .

Poichè i materiali ferromagnetici presentano il fenomeno dell'isteresi, l'andamento di tale curva dipenderebbe anche dalla storia precedente del materiale. Per renderla definita si stabilisce di partire da un materiale completamente smagnetizzato. Dato che il materiale, durante la lavorazione può essere già stato magnetizzato si procede alla sua smagnetizzazione. A tale scopo si può portare il materiale a una temperatura superiore a quella di Curie, cosa però molto scomoda in pratica e poco conveniente, oppure, cosa molto più semplice e normalmente usata in pratica, si fa subire al materiale una serie molto numerosa di cicli di isteresi, con valori di campi magnetici decrescenti fino a zero, partendo o dal massimo valore a cui era stato precedentemente sottoposto il materiale, se in tali condizioni non si era giunti fino alla saturazione, o da un valore di campo che corrisponda alla saturazione (Fig.6).

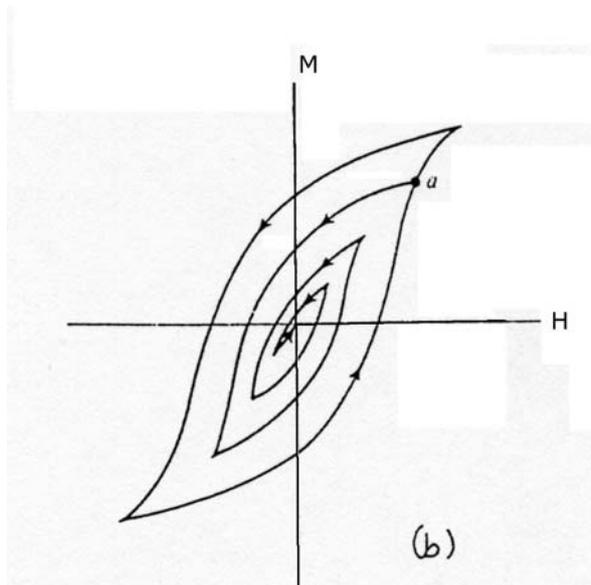


Fig.6 Smagnetizzazione di un materiale ferromagnetico al di sotto della temperatura di Curie.

La curva normale di magnetizzazione al crescere del valore del campo sale prima lentamente poi più rapidamente e, infine, quasi bruscamente riduce la sua pendenza (ginocchio della curva) e assume un andamento rettilineo, con un'inclinazione rispetto all'asse dei campi magnetici, tale che risulta $\text{tg}\alpha = \mu_0$

E' questa la zona in cui il materiale ha raggiunto la «saturazione» (Fig.7).

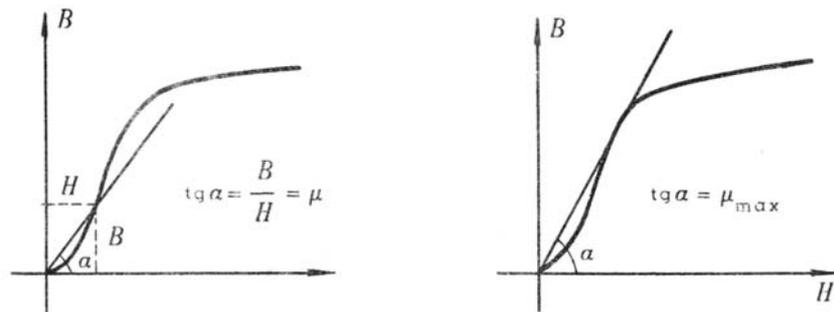


Fig.7 Permeabilità magnetica in funzione del campo H

La curva che rappresenta l'intensità di magnetizzazione

$$\mu_0 \mathbf{M} = \mathbf{B} - \mu_0 \cdot \mathbf{H}$$

in funzione del campo magnetico praticamente coincide con la curva dell'induzione per bassi valori di campi poi si scosta e tende a un limite costante (Fig.8).

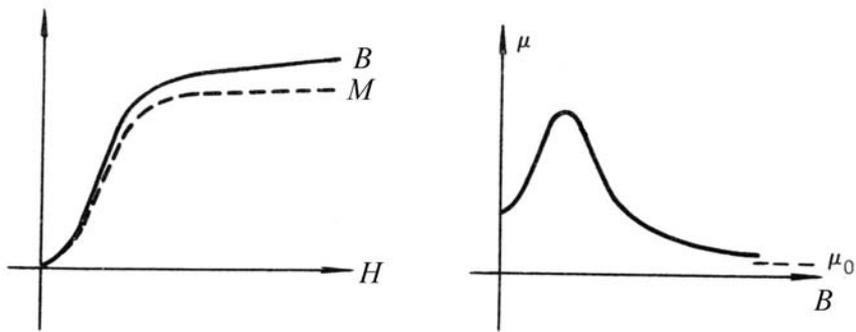


Fig.8 Permeabilità magnetica in funzione dell'induzione B.

In conseguenza dell'andamento della curva di magnetizzazione, la permeabilità magnetica, partendo da un valore finito (permeabilità iniziale), corrispondente all'inclinazione della curva di magnetizzazione all'origine, va continuamente crescendo al crescere dell'induzione fino a raggiungere un massimo (permeabilità massima) per poi ritornare a diminuire tendendo dopo la saturazione, al valore limite μ_0 coincidente con la permeabilità del vuoto (fig. 8).

La forma dei diagrammi B-H, o curve di magnetizzazione, varia notevolmente in funzione del tipo di materiale ferromagnetico esaminato, ma anche a parità di materiale dalla frequenza del campo applicato H e dall'ampiezza dello stesso. I materiali con un ciclo di isteresi stretto sono detti "dolci" mentre un ciclo ampio caratterizza quelli "duri" (Fig.9).

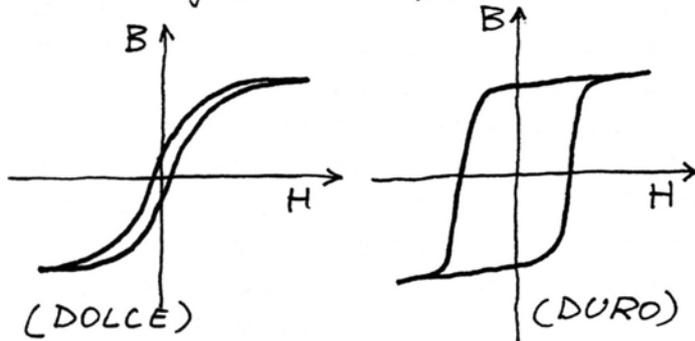
I materiali magnetici dolci sono caratterizzati da un campo coercitivo H_c piccolo, da una elevata permeabilità, da un ciclo di isteresi con piccola area ma elevata induzione alla saturazione. Il reticolo cristallino assai regolare e l'assenza di tensioni interne particolarmente intense, facilitata dalla purezza del materiale, rendono facili gli spostamenti delle pareti di Bloch. I materiali magnetici duri al contrario sono caratterizzati da un campo coercitivo elevato e da una induzione residua alta e quindi da cicli di isteresi assai ampi; la permeabilità di solito non è molto alta. La presenza di impurezze o di distorsioni reticolari, specie in materiali metallici incruditi o temprati, produce tensioni interne che rendono difficili gli spostamenti delle pareti di Bloch. Le applicazioni riguardano magneti permanenti, materiali per registrazione magnetica.

L'isteresi aumenta con la frequenza del campo applicato e quindi con essa l'area del ciclo ed il lavoro compiuto. La figura 10 mostra per diverse frequenze in cps (= cicli per secondo) i cicli di isteresi per un materiale dolce (Fe 97% - Si 3%). Infine l'aspetto dei cicli al variare dell'ampiezza del campo applicato H è indicata in Fig.9 in basso.

DIAGRAMMI B-H

Diversi materiali

Permalloy (45Ni-55Fe) Alnico (Al-Ni-Co)



Diverse ampiezze di campo magnetico applicato H

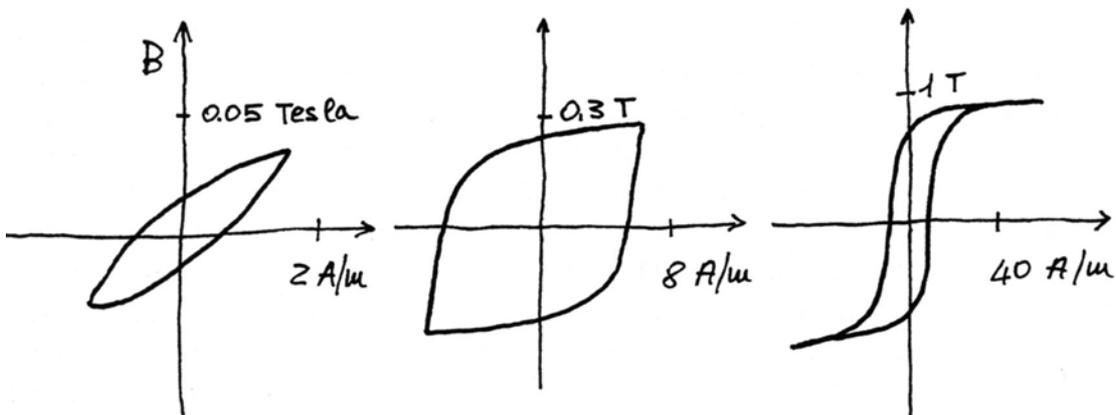


Fig.9 Cicli di isteresi

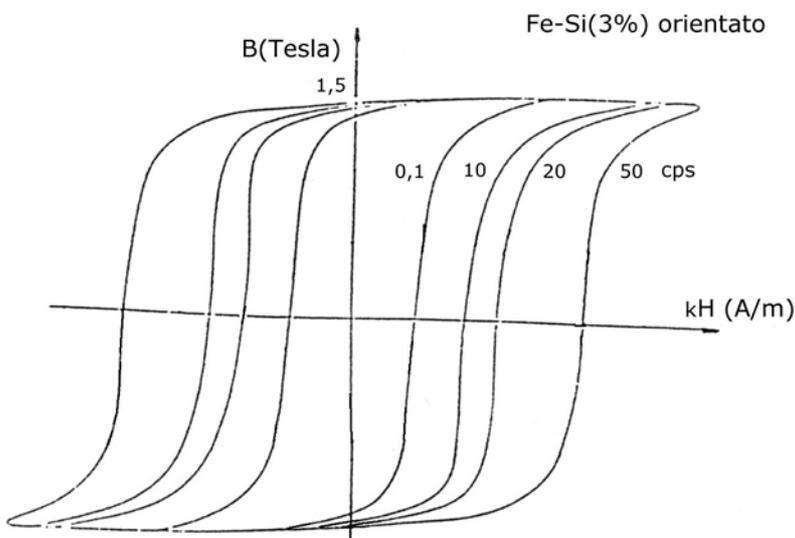


Fig.10 Influsso della frequenza del campo magnetico H sull'ampiezza del ciclo di isteresi

Bisogna ora domandarsi da dove provenga una magnetizzazione di saturazione così grande, tale da richiedere che tutti i dipoli magnetici del materiale ferromagnetico siano allineati nella stessa direzione del campo. Come detto in precedenza, almeno a temperature diverse dallo 0 Kelvin, l'agitazione termica distruggerebbe un tale allineamento. Perché un tale modello si accordi con i fatti è necessario aggiungere all'energia un termine responsabile del fatto che tutti i dipoli siano allineati (ipotesi di Weiss, 1907). A tale energia corrisponde un campo di Weiss proporzionale alla magnetizzazione $H_w = \tau \cdot M$, dove τ , detta costante di Weiss, assume valori molto elevati, dell'ordine di 10^3 .

L'ipotesi di Weiss (detta anche, sebbene impropriamente, del campo molecolare) permette tra l'altro di spiegare almeno formalmente le legge di Curie-Weiss che descrive il comportamento dei materiali ferromagnetici al di sopra della temperatura di Curie, quando sono diventati paramagnetici. Infatti nel caso di campi inferiori alla saturazione possiamo pensare di aggiungere nella legge di Curie ad H il campo di Weiss ottenendo per la magnetizzazione M una legge del tipo:

$$M = (H + \tau \cdot M) \cdot \mu_0 N m^2 / (3kT) \quad \text{da cui si ha:}$$

$$M / (H + \tau \cdot M) = \mu_0 N m^2 / (3kT)$$

$$1 / \chi_m = 3kT / \mu_0 N m^2 - \tau$$

$$\chi_m = \frac{\mu_0 N m^2}{3k(T - \theta)} \quad \text{dove } \theta = \tau \cdot \mu_0 N m^2 / 3k$$

nota, come si è visto, come legge di Curie-Weiss.

L'ipotesi del campo di Weiss, o campo molecolare, è in realtà un artificio per cercare di spiegare un fenomeno, come il ferromagnetismo, a quel tempo ancora del tutto oscuro nelle sue cause; tuttavia i risultati finali della trattazione non contrastano marcatamente con le teorie quantistiche (Heisenberg 1929) che spiegano il fenomeno, e di cui possono costituire una prima approssimazione. Il campo di Weiss dovrebbe comunque essere un campo magnetico estremamente intenso, superiore a quelli realizzabili dalla tecnologia, confinato all'interno del materiale e del tutto ininfluenza e impercettibile all'esterno di esso!

Per confronto, nella trattazione quantistica del fenomeno, si ottiene una legge fenomenologica non molto diversa da quelle sopracitate, il che giustifica l'ampio uso che si fa ancora oggi della equazione di Weiss.

L'ipotetico campo di Weiss dovrebbe però possedere la capacità di magnetizzare le sostanze fino a saturazione anche in assenza di campo magnetico esterno. Apparentemente questa proprietà non si manifesta spontaneamente; la spiegazione di Weiss fu che una sostanza ferromagnetica risulta suddivisa in regioni microscopiche individuali, ciascuna delle quali possiede i momenti magnetici degli atomi disposti in modo parallelo, ma le stesse regioni sono reciprocamente disallineate, in modo che il momento magnetico complessivo si annulli. Sono disponibili diversi metodi sperimentali per evidenziare questi domini magnetici e la determinare la direzione di magnetizzazione al loro interno. In base alla teoria del campo molecolare si possono quindi spiegare diversi fenomeni, ma solo in prima approssimazione. Una spiegazione quanto-meccanica dei fenomeni ferromagnetici fu proposta più tardi da Heisenberg (1928) in base ad una interazione di scambio tra spin di elettroni di atomi adiacenti. Il ferromagnetismo è quindi dovuto esclusivamente ai momenti magnetici di spin degli atomi, ed è quindi presente soltanto quando vi sono elettroni disaccoppiati su orbitali atomici, siccome i momenti magnetici elettronici di orbitali completi si annullano reciprocamente.

Quindi soltanto elementi di transizione o lantanidi, aventi orbitali 'd' o 'f' parzialmente riempiti, possono dare luogo al ferromagnetismo. I momenti magnetici di spin di questi atomi infatti raggiungono valori considerevoli.

L'interazione di scambio deriva da una sovrapposizione delle funzioni d'onda degli elettroni a spin disaccoppiati, ed è già stata discussa a proposito della formazione del legame chimico covalente, nel quale gioca un ruolo determinante. L'energia di questa interazione è data da

$$\text{Escambio} = -J(S_i, S_j)$$

dove J è l'integrale di scambio e S_i, S_j sono i momenti di spin risultanti degli atomi i, j che interagiscono. L'integrale di scambio può essere sia positivo che negativo, in funzione del rapporto tra le dimensioni degli orbitali 'd' (R_{3d}) e della distanza (R_c) tra gli atomi nel reticolo. Un'illustrazione di questo si può avere riportando in grafico J in funzione di questo rapporto per gli elementi della prima serie di transizione: gli elementi per cui $R_c/R_{3d} > 1,5$ (Fe, Co, Ni) hanno un integrale positivo mentre gli elementi in cui $R_c/R_{3d} < 1,5$ hanno un integrale negativo che aumenta in valore assoluto alla diminuzione di questo rapporto.

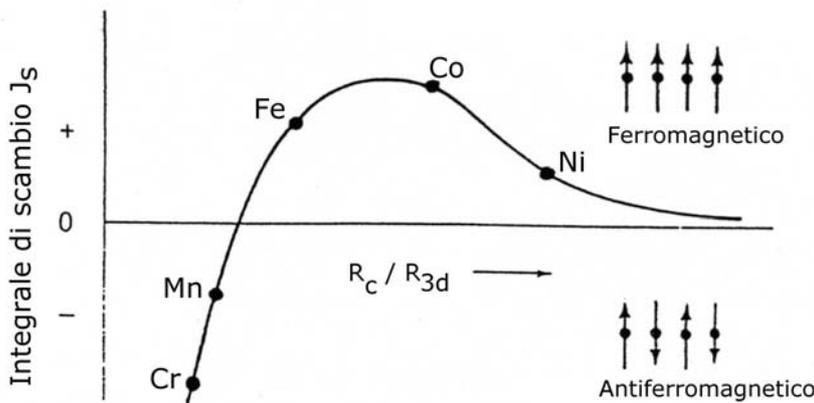
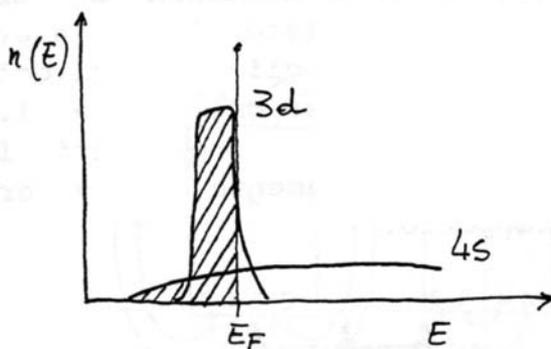
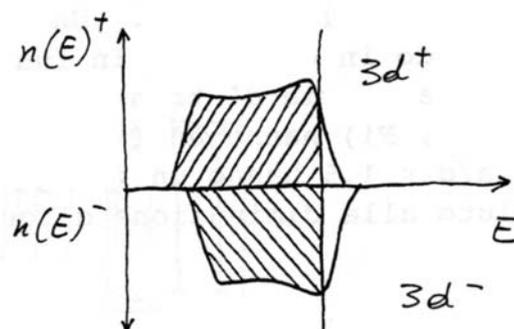


Fig.11 Integrale di scambio quantistico tra atomi nel reticolo metallico

Il segno dell'integrale di scambio indica quale orientazione degli spin, parallela od antiparallela, risulta energeticamente favorita nell'accoppiamento. Se J è positivo gli spin atomici S_i ed S_j saranno orientati parallelamente, come nel caso del ferro, cobalto e nichel, mentre se J è negativo risulta energeticamente favorita la disposizione antiparallela negli atomi adiacenti nel reticolo. Questo è il caso di Mn e Cr, che infatti non possiedono proprietà ferromagnetiche; tuttavia se si aumenta leggermente la costante reticolare del manganese in modo che il rapporto a/d sia eguale a circa 1,5 ci si deve aspettare che il manganese diventi ferromagnetico. Infatti si è dimostrato sperimentalmente che una leggera aggiunta di azoto a Mn aumenta la costante reticolare e provoca l'insorgere del ferromagnetismo. Anche le leghe Mn-Cu-Al e i composti intermetallici MnSb e MnBi nei quali la distanza interatomica è maggiore che non nel manganese puro sono ferromagnetici.



Le bande 3d e 4s nel nichel metallico



Occupazione degli stati nelle due semibande $3d^+$ e $3d^-$ nel nichel metallico

Fig 12. Integrale di scambio e struttura a bande del Nichel.

Il diagramma in figura mostra la distribuzione energetica degli orbitali 3d e 4s di un tipico elemento ferromagnetico del primo periodo di transizione: il nichel, allo stato metallico. Come si nota la banda derivante dagli orbitali 3d, o banda 3d, si sovrappone marcatamente alla banda 4s (la configurazione del nichel è $3d^8 4s^2$), pur tuttavia essa risulta molto più stretta. Gli elettroni 3d sono di conseguenza più vincolati ai rispettivi atomi, sono più 'localizzati' rispetto ai 4s. Al limite se tutti gli elettroni 3d fossero isoenergetici e quindi localizzati completamente, lo spessore di banda si ridurrebbe a zero. Sono quindi gli elettroni sulla banda 3d i candidati all'accoppiamento ferromagnetico di cui sopra. In effetti questa interazione esiste a causa dell'integrale di scambio positivo. Essa provoca una differente popolazione elettronica nelle due semibande 3d⁺ e 3d⁻ (esse contengono rispettivamente gli elettroni con spin positivi e quelli con spin negativi). Un fenomeno analogo, anche se di proporzioni molto più limitate, è provocato da un campo magnetico esterno nel paramagnetismo di Pauli.

Poichè la banda originaria 3d conteneva al suo interno il livello di Fermi anche un lieve spostamento energetico delle semibande è sufficiente a creare una differenza consistente di popolazione, inducendo quindi una polarizzazione magnetica significativa.

(Nota: una esemplificazione del fenomeno può essere la seguente. Immaginiamo un insieme di 20 elettroni inizialmente equipartiti, 10 nella semibanda 3d⁺ e altrettanti nella semibanda 3d⁻. Ammettendo che tutti gli elettroni possano interagire tra loro, il numero delle interazioni tra elettroni con lo stesso spin sono $(10 \cdot 9/2) = 45$ nella banda 3d⁺ e $(10 \cdot 9/2) = 45$ nella banda 3d⁻. In totale si contano 90 (45+45) interazione tra elettroni con lo stesso spin. Supponiamo ora che l'integrale di scambio positivo modifichi la popolazione trasferendo 8 elettroni; si avranno quindi 18 e⁻ in 3d⁺ e 2 e⁻ in 3d⁻ (lo spin di 8 elettroni si è modificato da $-\frac{1}{2}$ a $+\frac{1}{2}$). Le interazioni tra elettroni con spin parallelo saranno ora in 3d⁺ $(18 \cdot 17/2) = 153$ e $(2 \cdot 1/2)$ in 3d⁻, per un totale di 154, con un aumento di 64 rispetto alla situazione precedente.)

Struttura elettronica di alcuni elementi di transizione

Elemento	N. elettroni 3d+4s	Atomo isolato	metallo	MB (magnetoni di Bohr)
Cr	6			0
Mn	7			0
Fe	8			2,22
Co	9			1,72
Ni	10			0,60
Cu	11			0
Zn	12			0

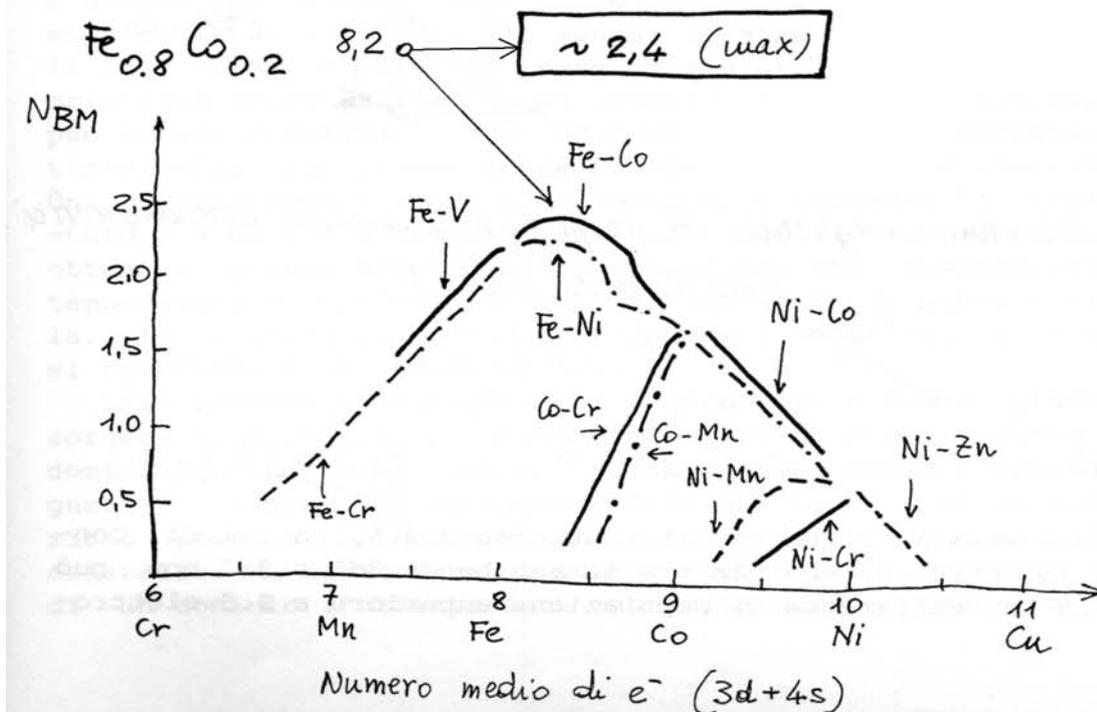


Fig 13. Configurazioni elettroniche gli elementi della prima serie di transizione dal cromo al rame e popolazione delle bande 3d⁺ e 3d⁻ nel reticolo metallico degli stessi.

Esaminiamo ora questo fenomeno per gli altri elementi dal Cr allo Zn; nell'atomo libero lo strato 3d può allocare 5 elettroni con spin positivo (+1/2) e 5 elettroni con spin negativo (-1/2). Nell'atomo libero questi si

riempiono rispettando la regola di Hund (massima molteplicità), ma quando gli atomi sono legati nel metallo l'occupazione delle bande non rispetta più questo schema. Ad esempio nel cromo atomico si hanno 5 elettroni 3d+ mentre nel cromo metallico le bande 3d+ e 3d- sono egualmente occupate e quindi il metallo non è ferromagnetico. Evidentemente le distanze interatomiche non sono idonee all'instaurarsi dell'opportuno integrale di scambio. Soltanto per Fe, Co, Ni l'integrale di scambio positivo crea un notevole squilibrio energetico tra le due semibande 3d e di conseguenza un loro diverso riempimento (in analogia a due vasi comunicanti ad altezze diverse; il più basso risulta contenere più acqua!). Come conseguenza si ha un momento magnetico su ogni singolo atomo che corrisponde a 2.22, 1.72 e 0.60 BM rispettivamente per Fe, Co e Ni (si consideri la figura 14, dove l'effetto riguarda l'intero reticolo e quindi i valori sono in Tesla. Per una curiosa coincidenza il valore in tesla corrisponde all'incirca a quello in BM per l'atomo isolato, per questi 3 metalli!). A questi valori non corrisponde un numero intero di elettroni spaiati, come è stato motivato sopra; mentre al contrario in diversi ossidi ionici ferrimagnetici gli elettroni 'd' dello ione sono perfettamente localizzati e quindi contribuiscono appieno con i loro momenti di spin.

Nelle leghe dei tre metalli ferromagnetici con altri elementi di transizione sono ferromagnetiche a condizione che il numero medio di elettroni per atomo nei livelli 3d+4s sia compreso tra 6,5 e 10,5 all'incirca.

Il valore massimo di BM si situa attorno a 2.5, da cui si conclude che lo scarto di energia tra le semibande 3d+ e 3d- non può condurre ad una differenza di popolazione superiore a 2.5 elettroni per atomo in media. A partire da 8,5 elettroni per atomo tutte le leghe (dove non siano presenti metalli più leggeri del ferro) si dispongono su di una retta di pendenza -1, come in accordo alle variazioni di configurazione elettronica.

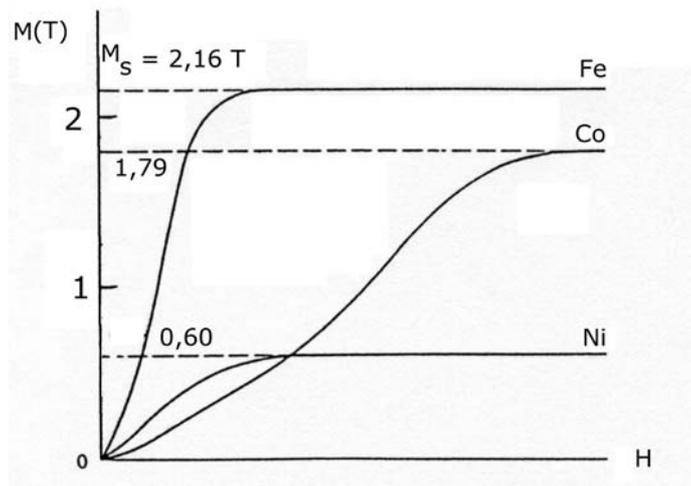


Fig.14 Curve di prima magnetizzazione dei tre metalli ferromagnetici

Curve di magnetizzazione e struttura a domini

Schematicamente, per giustificare l'andamento della curva di magnetizzazione e la relativa isteresi per i materiali ferromagnetici, si può pensare che in assenza del campo esterno, il cristallo sia suddiviso in un determinato numero di domini, orientati secondo le direzioni di più facile magnetizzazione, in particolare nel caso del ferro, secondo le direzioni rappresentate dagli spigoli del cubo, in modo che l'effetto dei domini, verso l'esterno, sia nullo, cioè non esista alcuna risultante della magnetizzazione secondo una direzione qualsiasi.

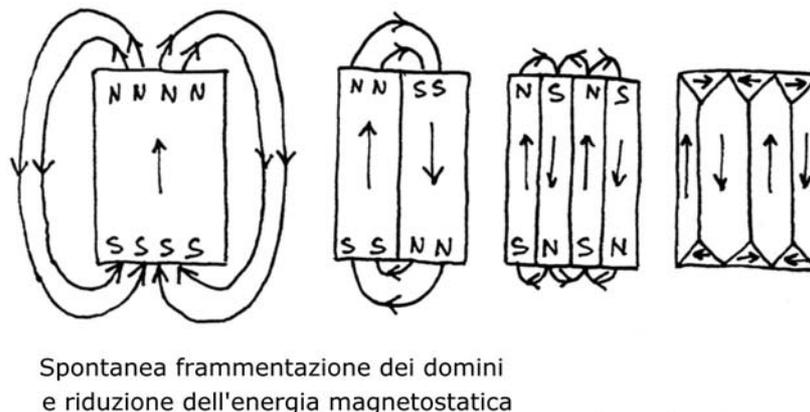


Fig. 15 Frammentazione spontanea dei domini ferromagnetici.

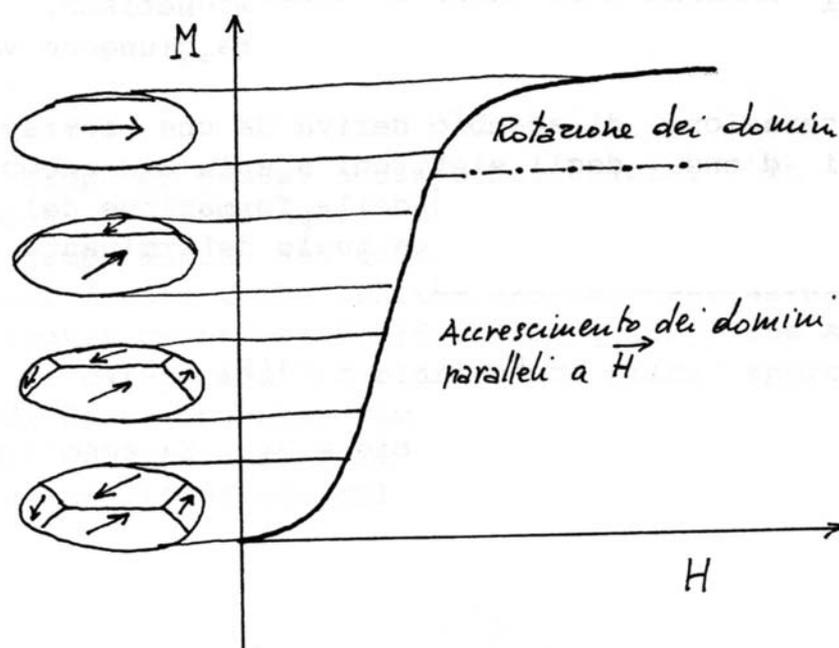


Fig. 16 Accrescimento e rotazione dei domini di Weiss. Zone di Rayleigh, Barkhausen e Froelich.

Applicando un debole campo, il primo effetto che esso provoca è un piccolo spostamento delle superfici di separazione dei vari domini: quelli aventi una componente della magnetizzazione secondo la direzione del campo, vengono ad ingrossarsi a spese dei domini la cui magnetizzazione è diretta in senso contrario (Fig. 16). Questi piccoli spostamenti sono quasi reversibili e il materiale in queste condizioni presenta una isteresi molto ridotta (Zona di Rayleigh). In questo tratto la permeabilità cresce all'incirca linearmente con il campo

$$\mu = \mu_{in} + \mu H$$

e quindi l'induzione può essere approssimativamente rappresentata dalla funzione

$$B = \mu_{in} + c \cdot H^2$$

Quando il campo magnetico H cresce ulteriormente, i domini orientati in senso contrario, o normale al campo applicato, diventano instabili e possono variare improvvisamente la loro magnetizzazione ruotando di 180° oppure di 90° per disporsi in modo da avere la massima componente nella direzione del campo magnetico pur orientandosi sempre secondo le direzioni di più facile magnetizzazione. La loro rotazione provoca una variazione discontinua per scatti sia pur molto piccoli, della intensità di magnetizzazione.

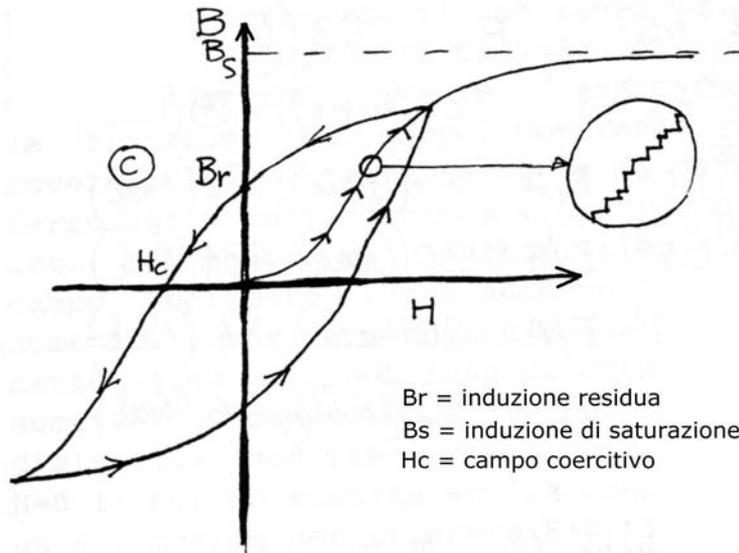


Fig. 17 Fenomeno Barkhausen in un ferromagnetico

È questo il fenomeno Barkhausen; disponendo intorno al materiale una bobina formata con molte spire, mediante un amplificatore è possibile mettere in evidenza tali brusche variazioni dell'induzione, dovute all'orientamento dei domini. In questo tratto della curva di magnetizzazione il materiale raggiunge i massimi valori della permeabilità magnetica (Zona di Barkhausen).

Quando questo processo è ultimato, tutti i domini sono ancora orientati, secondo le direzioni di più facile magnetizzazione, in particolare nel ferro, secondo le direzioni degli spigoli del cubo, ma in modo da avere la massima componente nella direzione del campo magnetico.

A questo punto la curva di magnetizzazione cambia bruscamente inclinazione (ginocchio della curva). Un ulteriore aumento dell'intensità di magnetizzazione può avvenire solo tramite una rotazione reversibile dei domini, verso la direzione del campo. Aumentando il valore del campo magnetico l'intensità di magnetizzazione aumenta perciò sempre più lentamente, ottenendosi, quando i domini sono quasi tutti orientati approssimativamente secondo la direzione del campo, la saturazione (zona di Frölich-Kennelly).

I domini nei materiali ferromagnetici non costituiscono soltanto una utile ipotesi per interpretare i vari fenomeni ma esistono realmente; oltre ad essere confermati dall'effetto Barkhausen, si possono mettere in evidenza e rendere materialmente visibili lucidando elettroliticamente la superficie libera del metallo e successivamente cospargendola con una soluzione saponosa contenente fini particelle di magnetite (Fe_3O_4).

La magnetite si accumula ai contorni dei domini rendendoli visibili, anche se i campioni sono poi difficili da interpretare. Si è potuto concludere, a conferma dei lavori teorici di Néel, che i domini nel caso del ferro, in assenza di campo esterno, costituiscono delle sottili strisce parallele agli spigoli del cubo orientati alternativamente in senso inverso mentre alle estremità piccoli domini ruotati di 90° rispetto ad essi, con superfici di separazione disposti a 45° rispetto alla direzione della magnetizzazione, chiudono il circuito magnetico in modo che in nessun punto delle superfici di separazione appaia al magnetismo libero (fig. 5-4). Néel ha dimostrato che questa disposizione corrisponde ad un minimo dell'energia che è la condizione necessaria per un assetto stabile. La tabella seguente riassume le proprietà dei tre metalli ferromagnetici.

	Fe	Co	Ni
Momento magnetico per atomo (BM)	2,22	1,72	0,62
Magnetizzazione di saturazione (Tesla)	2,19 (0 K) 2,15 (300K)	1,80 (0 K) 1,76 (300K)	0,653 (0 K) 0,603 (300K)
Temperatura di Curie	1043 K, 770°C	1404 K, 1131°C	631 K, 358 °C
Parametro reticolare (nm)	a = 0,29	a = 0,25c = 0,41	a = 0,35
Spessore della parete di Bloch (nm)	40	15	100
Energia della parete di Bloch (J/m ²)	3·10 ⁻³	8·10 ⁻³	1·10 ⁻³

Occorre ricordare che l'entità dell'integrale di scambio varia con la temperatura, variando la velocità degli elettroni nella banda e per dilatazione termica le distanze tra gli atomi. Esso diminuisce gradualmente fino ad annullarsi alla temperatura di Curie. Per conseguenza la magnetizzazione a saturazione per Fe,Co,Ni segue l'andamento di figura 18. Se si riportano la magnetizzazione relativa (M/M_0) e la temperatura relativa (T/T_c) in kelvin i vari grafici di magnetizzazione in funzione della temperatura possono essere condensati in uno solo (Fig.19). Nella stessa figura è riportato il comportamento paramagnetico del nichel al di sopra di T_c . Esso segue chiaramente la legge di Curie-Weiss, avendo una linearità di χ^{-1} in funzione di T.

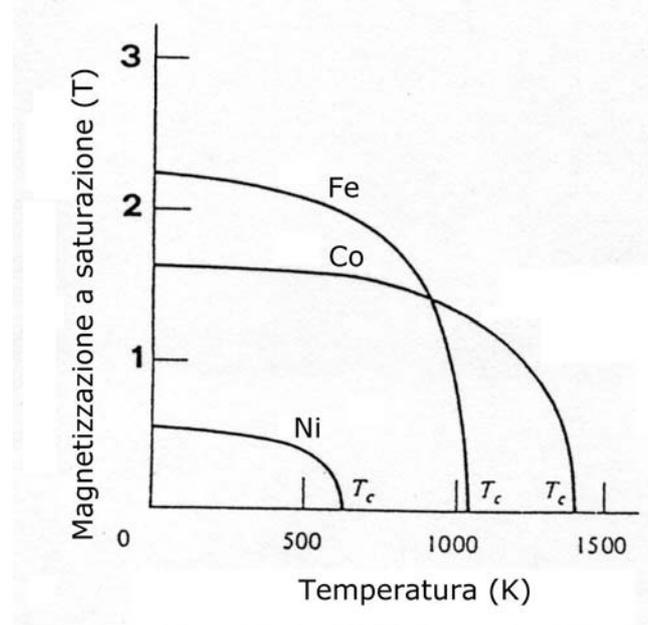
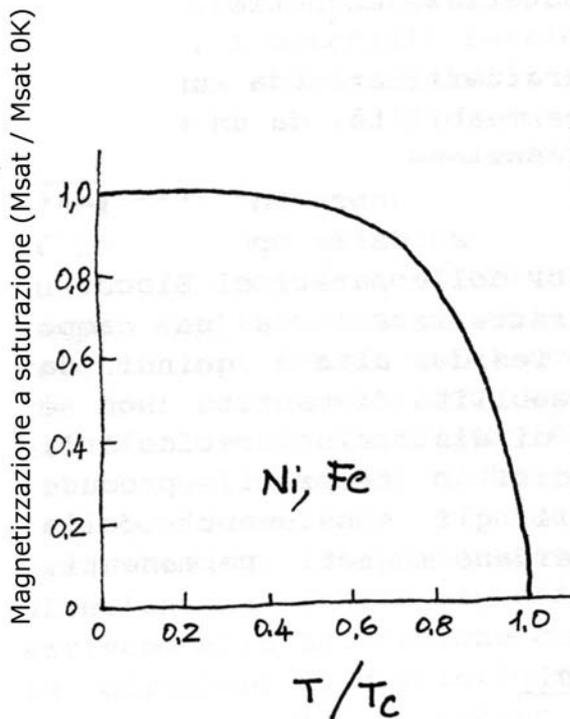
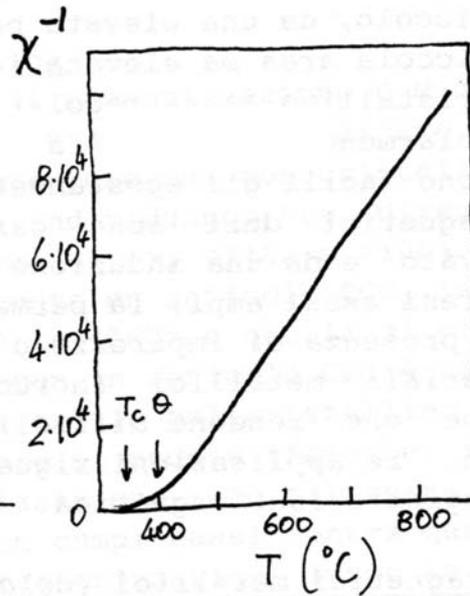


Fig.18 Variazione della magnetizzazione a saturazione in funzione della temperatura



Magnetizzazione a saturazione relativa per Fe e Ni
(la scala delle temperature assolute è relativa anch'essa)

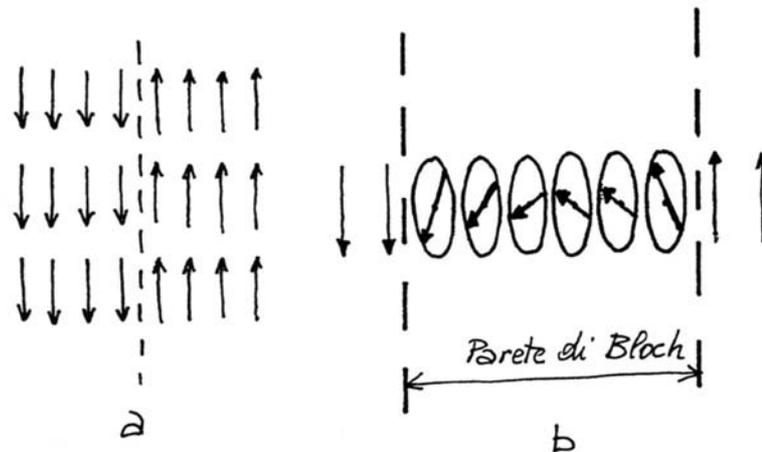


Comportamento paramagnetico del nichel al di sopra della temperatura di Curie
Il tratto $T_c - \theta$ non è lineare

Fig.19 Curve di magnetizzazione relativa (sinistra) e comportamento paramagnetico del nichel (destra)

Le pareti di Bloch ed il movimento dei domini

L'allineamento magnetico nella struttura a domini provoca l'insorgere di superfici di contatto tra questi stessi, dette bordi di dominio (o pareti di Bloch). Sul bordo di dominio i momenti magnetici cambiano da un'orientazione all'altra e si ha una situazione analoga al bordo di grano, dove varia l'orientazione del cristallo. A differenza di questo, tuttavia, attraverso il bordo di un dominio l'orientazione magnetica cambia gradualmente. La ragione di questa transizione graduale è che l'interazione di scambio è abbastanza forte da costringere i momenti ad allinearsi in modo parallelo almeno in due dimensioni, su piani paralleli alla parete di Bloch mentre l'orientazione dei piani cambia gradualmente da un piano all'altro. Un numero tipico di questi piani è 600 e lo spessore corrispondente circa 0.01μ (Fig.20). Un cambiamento improvviso di orientazione richiederebbe infatti una maggiore quantità di energia. La presenza dei bordi di dominio aumenta comunque l'energia di un materiale ferromagnetico in modo simile agli effetti d'interfaccia o di bordo di grano in sistemi chimici.



- a) situazione instabile :parete di dominio sottile
 b) situazione più stabile : transizione graduale

Fig.20 Genesi di una parete di Bloch

La presenza dei domini abbassa comunque l'energia magnetica del sistema, anche tenendo conto dell' energia di superficie dei bordi; considerando infatti un solido monocristallino ad un solo dominio, esso genererà un intenso campo magnetico dipolare nel suo intorno spaziale. Qualsiasi riduzione dell' intensità e dell'estensione del campo magnetico provoca un'abbassamento dell'energia magnetostatica, quindi lo sdoppiamento del monodominio abbassa l'energia magnetostatica e l'introduzione dei domini di chiusura, come in figura, la elimina del tutto. Poichè non esistono sulla superficie dei poli magnetici, su di questa non si originano delle linee di campo. A causa di fenomeni di magnetostrizione (variazione dimensionale di un solido in un campo magnetico) una situazione con pochi domini favorisce l'insorgere di tensioni meccaniche ai bordi di grano; per diminuire od annullare questi effetti, i domini devono diventare più piccoli e numerosi, fino a che l'insorgere di energie di superficie troppo elevate compensi questi effetti.

I magneti permanenti tradizionali sono per lo più formati con acciai nei quali la presenza del carbonio o di altre sostanze crea, con opportuni trattamenti termici, forti tensioni interne e di conseguenza elevata durezza meccanica e magnetica, Per avere elevate permeabilità e piccole perdite per isteresi è invece necessario che i muri di Bloch si spostino facilmente con spostamenti quasi reversibili; quindi i materiali devono avere un reticolo regolare e devono essere esenti da tensioni interne. Un'altra importante causa di resistenza al movimento delle pareti di Bloch è la presenza di fasi estranee diamagnetiche come la ferrite (Fe_3C) negli acciai. Esse sono causate dalla presenza di impurità anche in quantità minime. (Fig. 21). Si possono ridurre le impurità contenute in un campione di ferro fino a poche unità su 100.000, riuscendo ad ottenere delle permeabilità massime di circa 280.000, cioè circa 40 volte più elevate di quella del ferro comune, riducendo parimenti le perdite a circa 20 volte. Questi dati hanno oggi un interesse puramente teorico, in quanto tali gradi di purezza si possono raggiungere solo su campioni di dimensioni molto piccole e i procedimenti da usare sono troppo costosi per trovare applicazioni pratiche.

Sono stati trovati però dei metodi meno costosi per aumentare la permeabilità e diminuire le perdite formando particolari leghe, in quanto sostanze estranee opportunamente scelte possono migliorare notevolmente le proprietà del materiale puro, e facendo subire ai materiali determinati trattamenti termici.

L'effetto dell'aggiunta del silicio è universalmente noto e i lamierini usati per le macchine elettriche rotanti e per i trasformatori contengono quasi tutti silicio in proporzioni variabili dallo 0,5% al 4,5% anche se, purtroppo, tale aggiunta rende il materiale più fragile. La permeabilità massima della lega risulta notevolmente più elevata di quella del ferro puro, le perdite minori, mentre, purtroppo l'intensità di magnetizzazione alla saturazione risulta inferiore.

Bloccaggio delle pareti dei domini da parte delle inclusioni non magnetiche (Es. difetti reticolari, carburi (Fe_3C))

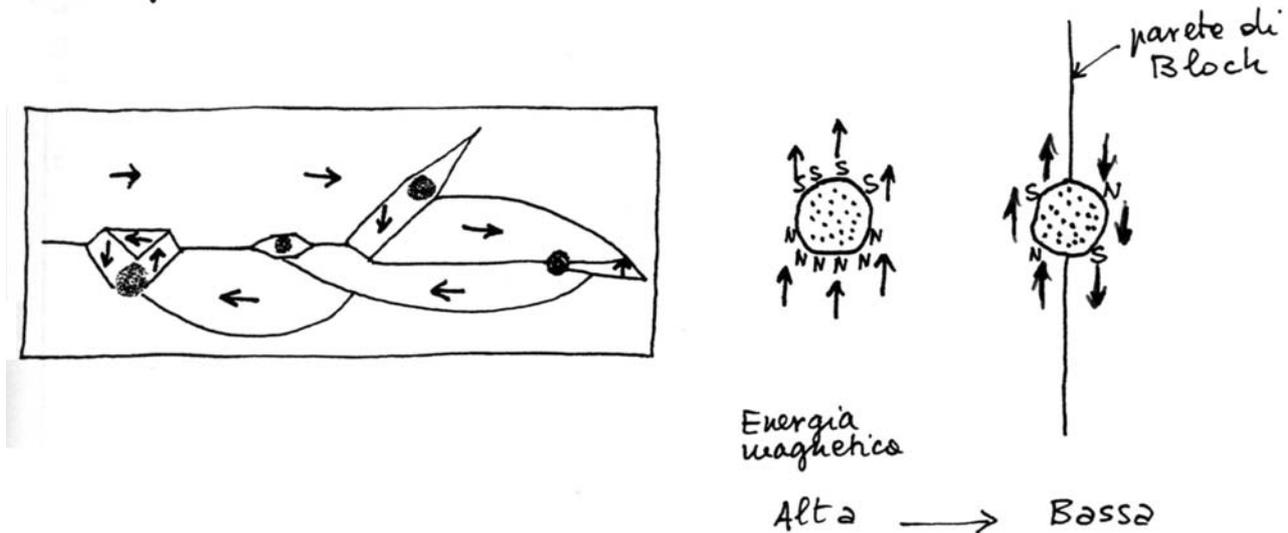


Fig. Influenza delle impurezze non ferromagnetiche sul movimento delle pareti di Bloch

Leghe di ferro con nickel possono avere permeabilità massime ed iniziali molto maggiori di quella del ferro e l'aggiunta di piccole per centuali di altri elementi, quali il molibdeno, il rame ed il manganese, accompagnata da opportuni trattamenti termici, permettono di raggiungere nel permalloy, mumetal e deltamax permeabilità eccezionalmente elevate. Un trattamento che si è sviluppato specialmente in America ed ha subito trovato notevole diffusione è quello di laminare alcuni tipi di lamiera a freddo (lamiera a cristalli orientati) facendo loro subire successivamente un trattamento termico.

In tal modo la lamiera diventa magneticamente anisotropa e presenta nella direzione della laminazione una elevata permeabilità e basse perdite. Queste caratteristiche sono dovute al fatto che i cristalli si orientano secondo una direzione preferenziale, cioè con uno spigolo nella direzione della laminazione. La lamiera in queste condizioni ha proprietà magnetiche direzionali simili a quelle del monocristallo, perché la direzione di più facile magnetizzazione coincide con uno spigolo del tubo, per la parte maggiore dei cristalli, viene a coincidere con la direzione di laminazione.

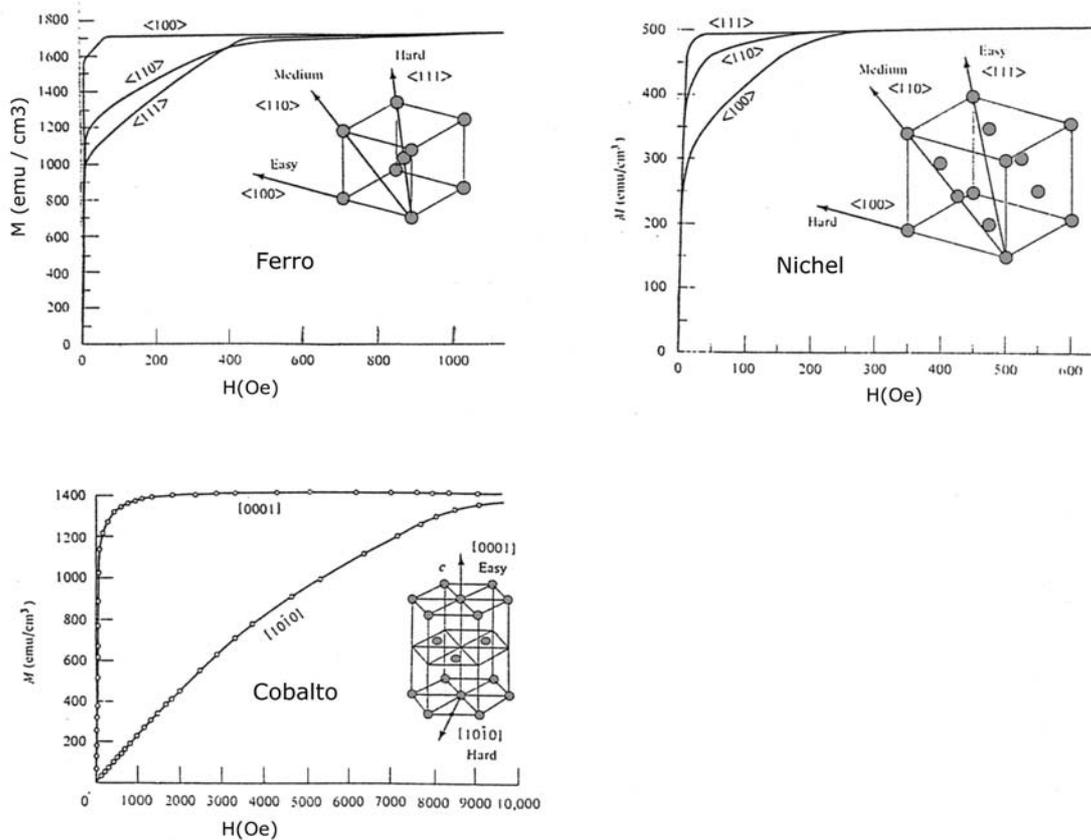
Si è ancora notato come certe leghe, se si raffreddano in presenza di un campo magnetico, partendo da temperature superiori ai punti di Curie, conservano a temperatura ambiente una anisotropia magnetica con ottime proprietà magnetiche nella direzione secondo cui ha agito il campo magnetico. I domini che si formano durante il raffreddamento del materiale al di sotto del punto di Curie rimangono allineati in una direzione preferenziale coincidente con la direzione lungo la quale aveva agito il campo. Tale trattamento risulta efficace tanto nel caso di materiali magnetici dolci per conseguire in una determinata direzione un aumento della permeabilità ed una riduzione delle perdite, quanto nel caso di materiali per magneti permanenti, per aumentare l'induzione residua e la forza coercitiva.

Capitolo 10 : Materiali magnetici (I)

Anisotropia ferromagnetica

Se si esaminano le curve di magnetizzazione B-H di un materiale ferromagnetico monocristallino si nota una marcata variazione di queste a seconda dell'orientazione del monocristallo rispetto al campo applicato: ad esempio individuando tre direzioni espresse secondo gli indici $\langle hkl \rangle$ come $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ si può notare che nel ferro metallico, avente un reticolo CCC, la direzione di più facile magnetizzazione è la $\langle 100 \rangle$ e quella di più difficile la $\langle 111 \rangle$. Nel caso del nichel con un reticolo CFC è vero l'inverso. Per questo motivo, in un materiale policristallino i differenti grani tendono alla saturazione in modo differente; i grani le cui direzioni di facile magnetizzazione sono allineate con il campo arrivano alla saturazione con campi bassi mentre quelli che hanno le direzioni di difficile magnetizzazione lungo la direzione del campo applicato allineano il loro momento nella direzione del campo a valori più elevati. Il lavoro necessario a ruotare tutti i domini anisotropi è detto energia magnetocristallina.

Curve di prima magnetizzazione lungo direzioni preferenziali



Quando i momenti di dipolo magnetico di spin degli elettroni atomici in un solido vengono ruotati per ottenerne l'allineamento, la lunghezza dei legami tra gli atomi varia. I campi dei dipoli stessi influenzano la distanza tra gli atomi, poichè essi possono attrarsi o respingersi l'un l'altro. Perciò la forma ed il volume di un

solido ferromagnetico variano quando esso viene magnetizzato. La variazione principale, detta magnetostrizione, è una deformazione reversibile lungo l'asse di magnetizzazione; a seconda del materiale il corpo può espandersi o contrarsi. La magnetostrizione è anisotropa, non solo perchè la curva di magnetizzazione è anisotropa, ma anche perchè sono anisotrope le proprietà elastiche del cristallo.

Antiferromagnetismo

Quando l'integrale di scambio è negativo l'orientazione antiparallela degli spin di atomi adiacenti diventa energeticamente favorevole. In questo caso la disposizione degli spin può anche essere regolare, ma non appare alcuna spontanea magnetizzazione perchè gli spin di siti reticolari adiacenti si allineano in maniera antiparallela e si cancellano l'un l'altro.

Oltre ai metalli antiferromagnetici come Cr e Mn, questo fenomeno è molto comune negli ossidi. Un esempio è dato dall'ossido manganoso (MnO), la cui struttura magnetica può essere interpretata come la sovrapposizione di due subreticoli con opposta magnetizzazione, all'interno della struttura del tipo NaCl. Tali ordinamenti di spin possono formarsi solo al di sotto di una certa temperatura, detta temperatura antiferromagnetica di Curie o temperatura di Neel.

Allo zero assoluto i momenti magnetici dei due subreticoli si annullano esattamente e la suscettività magnetica risulta zero. All'aumentare della temperatura, la disposizione antiparallela degli spin si degrada e la magnetizzazione aumenta, fino a raggiungere un massimo alla temperatura di Neel, quando la disposizione regolare degli spin si perde completamente ed il materiale diventa paramagnetico.

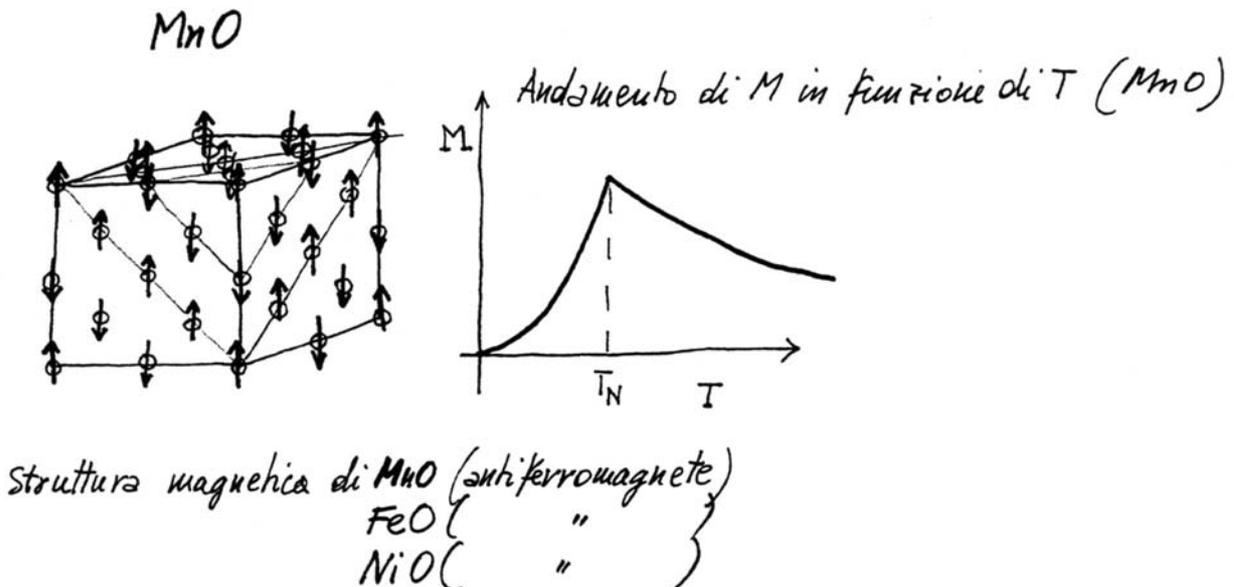
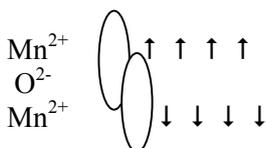


Fig. Struttura antiferromagnetica di alcuni ossidi binari di metalli di transizione

In molti ossidi antiferromagnetici o ferrimagnetici l'accoppiamento tra gli ioni dei metalli di transizione si verifica mediante la cosiddetta interazione di superscambio. Essa è dovuta al fatto che il legame M-O non è completamente ionico, ma possiede una parte di covalenza. In particolare due elettroni 2p, forzatamente di spin antiparallelo, sono scambiati ora con uno ione M ora con un altro, in cui gli elettroni sono allineati per il principio di Hund e ne provocano l'allineamento antiparallelo. L'interazione di superscambio dipende molto dall'angolo di legame M-O-M.

L'interazione di superscambio $Mn^{2+} - O^{2-} - Mn^{2+}$ è qui rappresentata con una ellisse verticale:



Un'esempio di questi materiali è dato dagli ossidi dei metalli di transizione. In particolare gli ossidi della prima serie di transizione mostrano sistematici cambiamenti nelle proprietà all'aumentare del numero

atomico e degli elettroni d. Gli ossidi bivalenti MO mostrano un ampio spettro di proprietà magnetiche che trova riscontro nelle proprietà elettriche. Gli ossidi dei primi elementi di transizione, TiO, VO e CrO sono diamagnetici. In questi ossidi gli elettroni 'd' non sono localizzati sugli ioni M^{2+} , ma appaiono delocalizzati sull'intera struttura in una banda parzialmente riempita. Di conseguenza non insorge alcuna interazione magnetica tra questi elettroni delocalizzati (i materiali sono diamagnetici e buoni conduttori di elettricità).

Gli ossidi degli elementi successivi, MnO, FeO, CoO, NiO sono paramagnetici ad alte temperature e mostrano strutture magnetiche a bassa temperature. In questi ossidi gli elettroni d sono localizzati e spaiati sugli ioni M^{2+} e quindi si osservano proprietà magnetiche ma nessuna conduzione elettrica. La struttura magnetica al disotto della temperatura di Neel corrisponde a un ordinamento antiferromagnetico.

Questi fenomeni di ordinamento di spin non possono essere evidenziati dalla diffrazione dei raggi X, come nei consueti metodi cristallografici, ma richiedono la misura della diffrazione neutronica. Il neutrone non possiede carica elettrica ma ha un momento magnetico pari a $1,04 \cdot 10^{-3}$ BM per cui interagisce con i momenti magnetici atomici o molecolari.

Ferrimagnetismo

In diversi casi, e tra questi il più antico, la magnetite Fe_3O_4 , si possono formare due sottoreticoli in ciascuno dei quali gli spin sono allineati, a causa del tipo o della quantità degli ioni che formano questi due sottoreticoli. La risultante dei momenti magnetici dei due sottoreticoli non è più nulla e questo causa l'insorgere di spontanea magnetizzazione del materiale. Questo antiferromagnetismo non compensato prende il nome di ferrimagnetismo. Un ferrimagnete si comporta apparentemente come un ferromagnete, essendo però differente il meccanismo di magnetizzazione e la sua dipendenza dalla temperatura. Un esempio di materiale ferrimagnetico è la magnetite (Fe_3O_4 , scritta anche come $FeO \cdot Fe_2O_3$), caratterizzata da una struttura del tipo dello spinello.

Gli anioni ossigeno formano un reticolo cubico a facce centrate negli interstizi del quale sono disposti uno ione ferroso (Fe^{2+}) ed due ferrici ($2 Fe^{3+}$) per ogni unità formula. Altre sostanze isostrutturali possono essere ottenute dalla magnetite mediante una sostituzione dello ione metallico bivalente con altri ioni bivalenti (Mg^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mn^{++} etc.) secondo la formula generale $MeO \cdot Fe_2O_3$ (ferriti cubiche). In questi ossidi si formano due sottoreticoli in cui gli ioni sono tra di loro allineati magneticamente, ma i due sotto-reticoli sono in competizione ferromagnetica. Nelle ferriti uno dei due sottoreticoli comprende la metà degli ioni ferrici (Fe^{3+}), mentre l'altra metà di questi ioni assieme a tutti gli ioni ferrosi (Fe^{2+}) costituisce il secondo sottoreticolo; i momenti magnetici dei due sottoreticoli si allineano in modo antiparallelo, in modo che i momenti magnetici del ferro trivalente si annullano reciprocamente e la magnetizzazione spontanea viene provocata dai momenti magnetici del ferro bivalente. Una caratteristica rimarchevole di questi materiali è la loro alta resistenza elettrica che a seconda della composizione varia da 10^5 a 10^{15} volte rispetto alla resistenza dei ferromagneti metallici. I materiali ferrimagnetici possiedono curve d'isteresi e struttura a domini simili a quelle dei materiali ferromagnetici.

Un'altro esempio di struttura di tipo spinello deformata è fornita da γ - Fe_2O_3 , varietà di ossido ferrico usata per registrazione magnetica. La sua formula può essere scritta come $(Fe_{0,667}O) \cdot (Fe_2O_3)$ per mettere in evidenza come in luogo del catione bivalente vi sia il trivalente ma con una occupazione statistica del 66%.

Materiali magnetici metallici (dolci)

I materiali magnetici dolci costituiscono di gran lunga la parte maggiore della produzione industriale per le applicazioni elettriche.

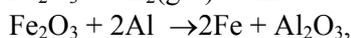
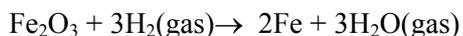
Ferro

Il ferro è il metallo più abbondante sulla crosta terrestre dopo l'alluminio. I minerali sfruttati per la sua produzione sono l'ematite (αFe_2O_3 anidro) che si presenta in masse color rosso piu' o meno cupo, poco

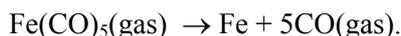
lucenti accompagnata sempre da impurezza (silicati, argilla), la limonite, Fe_2O_3 ossido idrato di composizione variabile (in genere vicina a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

la magnetite (Fe_3O_4) che presenta colorazione nera e lucentezza metallica; la siderite (FeCO_3) che deve essere prima calcinata a Fe_2O_3 .

Il ferro puro può essere ottenuto per riduzione dell'ossido ferrico puro mediante idrogeno od alluminio



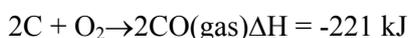
mediante deposizione elettrolitica da soluzioni di solfato ferroso e mediante decomposizione termica a 200-280°C di ferropentacarbonile gassoso



In quest'ultimo caso si ottengono polveri finissime con particelle di 6-10 μ di diametro.

Industrialmente è ottenuto in lega con il carbonio ed altri elementi e prende il nome di acciaio o ghisa a seconda del tenore di carbonio; essenzialmente il processo consiste in una riduzione degli ossidi di ferro mediante monossido di carbonio (CO) a temperature superiori a 700°C. Si forma ghisa se il tenore di carbonio è maggiore del 2%. Essa è un materiale fragile con punto di fusione inferiore al ferro. L'80% della ghisa viene subito trasformata ulteriormente in acciaio (%C < 2) in appositi convertitori.

La produzione della ghisa avviene prevalentemente nell'altoforno. La prima operazione fondamentale della siderurgia è la riduzione degli ossidi di Fe (naturali o derivanti dall'arrostimento della pirite) mediante CO e contemporaneamente l'allontanamento della ganga che li accompagna sempre. Queste operazioni avvengono odiernamente nell'altoforno, costituito da un forno a tino circolare alto circa 30 m e con un diametro di 10. La produzione quotidiana è di circa 10000 t di Fe. L'altoforno viene caricato dall'alto con strati alternati di coke e di minerale di ferro con fondente (calcare, argilla, feldspato) scelto a seconda del tipo di ganga o sterile che accompagna il minerale. Lo strato inferiore di coke viene riscaldato per insufflaggio di aria preriscaldata a 700 - 800°C e poi infiammato con aria arricchita di ossigeno. Il coke brucia secondo la reazione :



e la temperatura nella parte inferiore dell'altoforno raggiunge i 1600°C. Il CO caldo sale nello strato di minerale sovrastante e riduce Fe_2O_3 a metallo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$). Lo strato sovrastante però trasforma CO_2 in CO secondo l'equilibrio di Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$); il CO riduce il ferro nello strato sovrastante e così via. Una parte del carbonio riduce direttamente il ferro e un'altra aliquota del C si scioglie nel ferro fuso, il cui punto di fusione si abbassa di conseguenza a 1100-1200°C: esso gocciola verso il basso attraverso lo strato incandescente di coke. Il ferro fuso si raccoglie nel crogiolo sotto la scoria più leggera, anch'essa liquida, che protegge il ferro dall'ossidazione dell'aria soffiata. La scoria d'altoforno, costituita da silicati di calcio ed alluminio, viene spillata dall'alto del crogiolo e la ghisa dal basso mentre dalla bocca esce il gas d'altoforno ad una temperatura di 200-300°C, costituito da azoto, N_2 (52-60%), monossido di carbonio, CO (25-30%), anidride carbonica CO_2 (10-16%), idrogeno, H_2 e metano, CH_4 .

La ghisa d'altoforno o di prima fusione è costituita oltre dal ferro da C (2.5-4%), Si (0.5-3%), Mn (0.5-6%), P (fino al 2%), S (0.01-0.05%); la maggior parte della ghisa viene trasformata ulteriormente per dare acciaio riducendone il tenore di carbonio nel convertitore (Bessemer, a insufflazione di O_2) o nel forno elettrico ad arco o ancora nel forno Martin Siemens. L'acciaio dolce presenta un tenore di C minore di circa 0.5% (in peso) mentre l'acciaio temprabile dallo 0.5 all' 1.7% (in peso). Nell'acciaio il carbonio si trova prevalentemente sotto forma di carburo (cementite, Fe_3C) in quanto la solubilità nel ferro- α è molto bassa, mentre nella ghisa, a seconda della velocità di raffreddamento si può trovare come cementite (velocità di raffreddamento alta, tenori bassi di Si, <0.5% e alti di Mn >4%) ovvero come grafite (velocità di raffreddamento lenta, tenori alti di Si > 2.0% e bassi di Mn <0.2%).

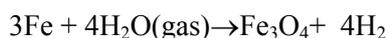
Il ferro è un metallo bianco-argenteo, lucente, duttile e reattivo con l'ossigeno atmosferico. La sua conduttività elettrica è circa il 17% di quella del rame. Fe forma uno strato passivante di ossido e quindi è

stabile all'aria secca. Fe arrugginisce invece in aria umida e in acqua contenente aria disciolta formando uno strato squamoso e permeabile di ossido ferrico idrato $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Si può ovviare a questo fenomeno mediante verniciature (ad esempio per formazione di uno strato passivante di ossido con il minio, Pb_3O_4). Spesso viene rivestito con zinco (la lamiera di ferro forma un elemento galvanico con Fe come catodo) o stagno (la "latta" possiede uno spesso strato di stagno; se questo viene danneggiato subentra una rapida corrosione con formazione di una cella galvanica con Fe come anodo). Gli acciai inossidabili sono in lega con cromo e nichel.

Gli acidi non ossidanti attaccano il ferro sviluppando H_2 , per es.:



Oltre 500°C Fe reagisce con vapor acqueo anche in assenza di ossigeno:



Il ferro presenta tre modificazioni cristalline (allotropia): a seconda della temperatura

$\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{(907^\circ\text{C})} \gamma\text{-Fe} \xrightarrow{(1400^\circ\text{C})} \delta\text{-Fe}$.

$\alpha\text{-Fe}$ è paramagnetico fino alla temperatura di Curie (768°C), presenta una struttura cubica a corpo centrato, come $\delta\text{-Fe}$. $\gamma\text{-Fe}$ presenta invece una struttura più compatta, cubica a facce centrate.

Con il termine di "ferro" si intendono manufatti di ferro puro o acciai con tenore di carbonio molto basso (es. ferro Armco). In queste condizioni il ferro presenta elevata permeabilità magnetica e stretto ciclo di isteresi. I valori delle caratteristiche magnetiche sono strettamente legati allo stato del materiale (grezzo, crudo, ricotto, ecc.) e variano entro limiti assai ampi. La maggior parte della produzione di polvere di ferro puro da pentacarbonile viene assorbito dall'industria elettrotecnica e destinata alla costruzione di nuclei per apparecchi elettromagnetici ad alta frequenza (radio e TV). Nel campo della metallurgia delle polveri trova anche impiego grazie alla elevata purezza, alla finezza e alle buone proprietà sinterizzanti.

Il ferro dolce ordinario contiene impurezze come C, Si, P, S, N, O la cui presenza, senza particolari affinamenti, è in quantità tale da provocare la presenza di composti (Fe_3C , Fe_4N , FeO ...) che frenano, come inclusioni non magnetiche, il movimento delle pareti di Bloch. La permeabilità resta quindi modesta μ_r varia da 200 ad un massimo di 5000; le perdite sono invece elevate, arrivando a 10-12 W/kg per $B = 1,5$ Tesla ed $\text{freq} = 50$ Hz. Col tempo alcuni elementi rimasti in soluzione solida (C, N) diffondono in direzione delle inclusioni su cui si fissano, con conseguente variazione delle proprietà magnetiche con il tempo.

Nonostante questi inconvenienti, il materiale che per quantità di prodotto e bassi costi si differenzia dagli altri è ancora a tutt'oggi il ferro.

La prima condizione necessaria per avere elevate permeabilità e basse perdite, è la purezza del materiale: con un prolungato raffinamento ad alta temperatura, in ambiente di idrogeno, si possono ottenere campioni di ferro aventi delle caratteristiche eccezionali. Sfortunatamente per raggiungere questo scopo bisogna prendere tutte le precauzioni per rendere minime le percentuali di impurità, e l'enorme costo richiesto per raggiungere un simile grado di purezza (fusione nel vuoto, trattamenti ad alta temperatura in ambiente di idrogeno, elettrolisi), toglie ogni importanza pratica a tali processi. La purificazione del ferro come può essere fatta nel miglior modo con procedimenti industriali, porta ad ottenere un materiali le cui proprietà magnetiche, per quanto si riferisce alla permeabilità magnetica e alle perdite, sono notevolmente inferiori a quelle ottenute con ferro perfettamente puro.

In generale le buone caratteristiche magnetiche, quali piccole perdite per isteresi ed elevata permeabilità magnetica sono associate con l'assenza di tensioni interne, con un reticolo cristallino regolare e con una grana cristallina. Queste sono le condizioni necessarie perché le superfici che limitano i domini si possano spostare facilmente per azione del campo magnetico applicato. La presenza di impurezze (atomi estranei, difetti reticolari) ostacola questa libertà in quanto causa sforzi e tensioni interne ed ostacola la formazione di una grana grossa.

Nel cristallo gli atomi estranei possono provocare distorsioni del reticolo andando ad occupare il posto che dovrebbe essere occupato da atomi del metallo fondamentale (soluzione solida sostituzionale) o introndendosi negli interstizi (soluzione solida interstiziale) o ancora formando composti del tutto estranei tra un grano e l'altro, come la cementite (Fe_3C) e l'ossido ferrico .

Le impurità principalmente responsabili del peggioramento delle qualità del ferro sono rappresentate da: carbonio, zolfo, ossigeno ed azoto.

L'effetto delle singole impurità è diverso a seconda della loro natura, tuttavia anche piccole quantità producono già effetti considerevoli. Talvolta il peggioramento verificatosi per percentuali dell'ordine del 2-3%, praticamente non aumenta al crescere della percentuale di impurità, come nel caso dell'ossigeno. Altre volte invece, come nel caso dello zolfo, l'aumento delle perdite è quasi proporzionale alla percentuale dell'elemento sciolto nel ferro. L'azoto agisce indirettamente sulle proprietà magnetiche in quanto ostacola la crescita dei grani.

Nonostante la grande varietà di leghe con speciali proprietà il ferro allo stato di purezza commerciale trova vasta applicazione in particolare per flussi continui, nei poli e nei gioghi di macchine, nei poli e nei giochi di elettromagneti, e anche nel relè, in quei casi ove le perdite per isteresi o per correnti parassite non hanno importanza eccessiva, mentre interessano molto l'alta permeabilità e l'elevata densità del flusso di saturazione. Esso è sostituito con altre leghe nelle applicazioni in cui si troverebbe sottoposto a flussi alternati perché, a causa della sua bassa resistività le perdite per correnti parassite diventerebbero eccessive.

In tutte le applicazioni in cui intervengono flussi alternati, un miglioramento notevole è stato conseguito con l'impiego delle leghe di ferro e silicio. Il silicio agisce quale disossidante, reagisce chimicamente con gli ossidi presenti nel metallo formando silicati che scorificano e si possono facilmente eliminare, e in opportune proporzioni fa precipitare anche il carbonio sotto forma di aggregati grafittici invece che sotto forma di cementite finemente suddivisa, tanto nociva per le proprietà magnetiche.

Si possono ricordare tre tipi principali di leghe binarie: leghe ferro-silicio, ferro-nickel e ferro-cobalto.

Oltre a queste vi sono ancora moltissime altre leghe ternarie o di ordine più elevato, quali: il ferro-cobalto-vanadio; nickel-ferro-rame, ferro-silicio-alluminio, nickel-rame-molibdeno-ferro; ecc. che hanno utili applicazioni per scopi speciali. Normalmente però, i costituenti ulteriori hanno quasi sempre il solo scopo di migliorare o modificare alcune proprietà delle leghe binarie, quali ad esempio la resistività o la densità del flusso a saturazione o le caratteristiche meccaniche.

Leghe ferro-silicio

Mentre in passato si usava spesso l'acciaio ordinario a basso tenore di carbonio, oggi il materiale magnetico dolce più usato è la lega ferro-silicio. L'aggiunta nel ferro di una percentuale dallo 0.5 al 4.5 di silicio ne migliora le proprietà magnetiche; infatti aumenta la resistività elettrica e quindi diminuiscono le correnti parassite, aumenta la permeabilità a causa della diminuzione della anisotropia cristallina e l'eliminazione delle impurezze, ed infine diminuisce il campo coercitivo H_c e di conseguenza le perdite per isteresi. Gli ultimi due effetti sono da far risalire all'effetto disossidante del silicio (formazione di silice che può essere eliminata facilmente) ed all'effetto grafittizzante del silicio (il carbonio tende a precipitare come grafite e non come cementite).

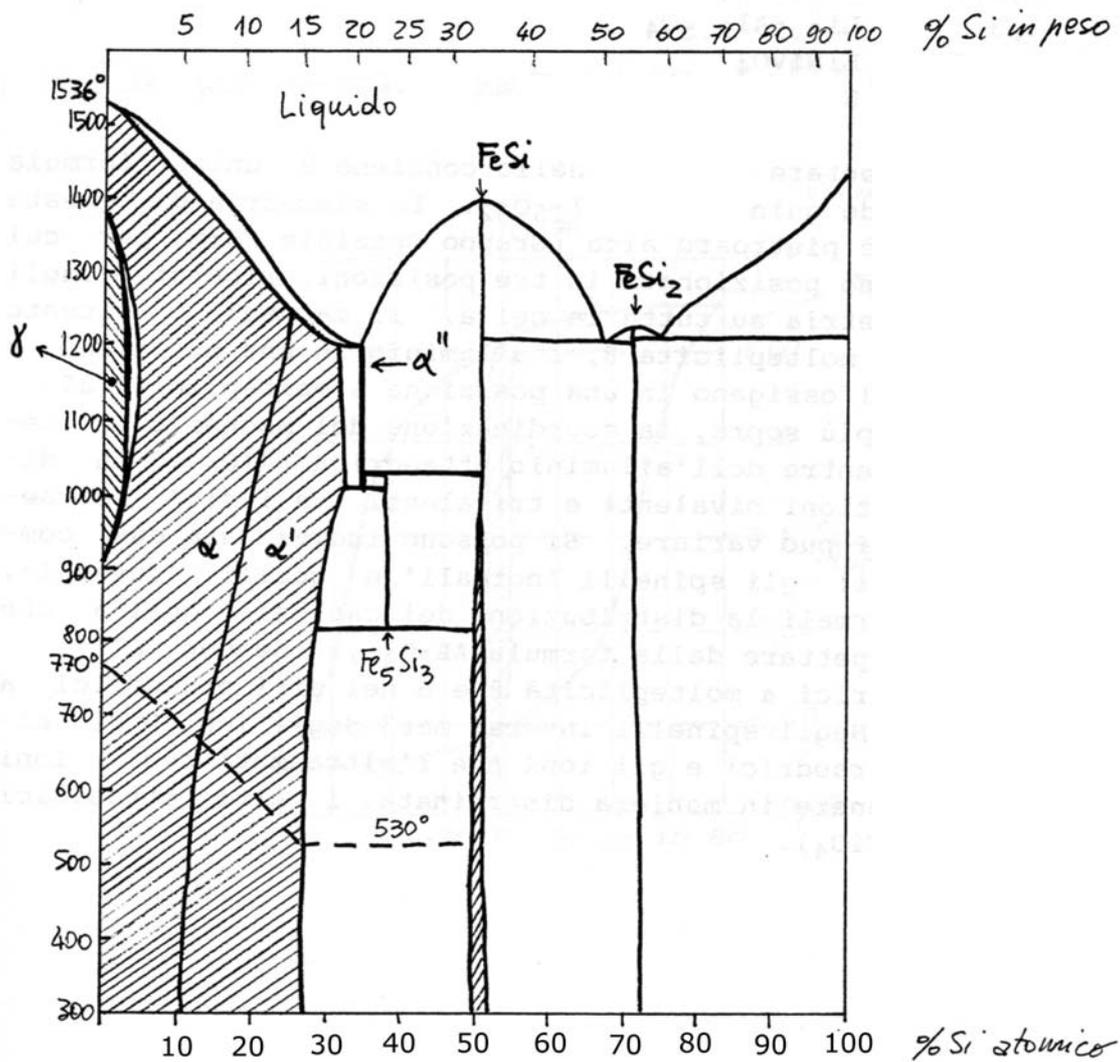


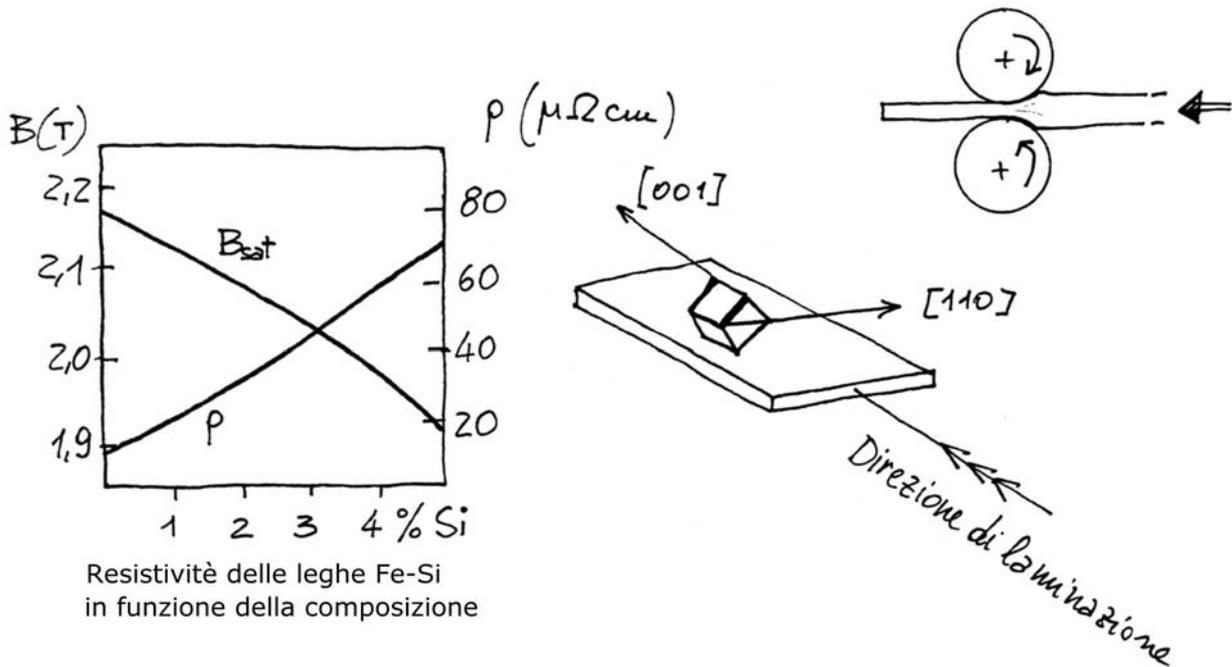
Fig. Diagramma di stato ferro-silicio

La lega di ferro-silicio ebbe origine verso la fine del 1800 scorso, a completamento delle importanti ricerche eseguite da tre inglesi (Barret-Brown-Hadfield).

Il materiale prima usato era l'acciaio a basso contenuto di carbonio, laminato a caldo, quando si trovò che raggiunta del silicio riduceva le perdite a circa 1/2 - 1/3. Il miglioramento era dovuto alla resistività più elevata di quella dell'acciaio al carbonio, con relativa riduzione delle perdite per correnti parassite ed al fatto che si aveva. Ulteriore riduzione delle perdite per isteresi e una più elevata permeabilità, dovuta in parte alla eliminazione di impurità. Uno svantaggio non indifferenza era la diminuzione della densità del flusso alla saturazione, tuttavia i numerosi vantaggi che portava l'impiego di tali leghe ne ottennero ben presto una vasta diffusione, malgrado il costo più elevato. Ancora oggi le leghe al ferrosilicio rappresentano la parte maggiore della produzione di leghe magnetiche per macchine elettriche.

Un ulteriore miglioramento delle lamiere al silicio è stato conseguito con la laminazione a freddo. Inoltre con un rigoroso controllo della composizione chimica, l'aggiunta di particolari catalizzatori (solfuro di manganese), particolari procedure di laminazione a freddo e ricottura, si ottiene un orientamento preferenziale dei grani per cui la lamiera presenta una notevole anisotropia con migliori qualità secondo la direzione di laminazione. I cristalli cubici si dispongono con lo spigolo nella direzione di laminazione e con il piano diagonale (110) parallelo a quello della lamiera (lamiera a cristalli orientati) il successivo trattamento termico provoca una ricristallizzazione e una crescita dei grani i quali però conservano sempre una direzione preferenziale.

Per elementi che richiedono un piccolo quantitativo di materiali si procede ad un'ulteriore ricottura in campo magnetico e si migliorano ulteriormente le proprietà magnetiche nella direzione del campo.



Industrialmente si preparano lamiere direzionali con una percentuale di silicio del 3 - 3,5% ma per un proficuo impiego di tali lamiere i circuiti magnetici devono essere opportunamente montati in modo che il flusso sia esclusivamente diretto nella direzione di laminazione.

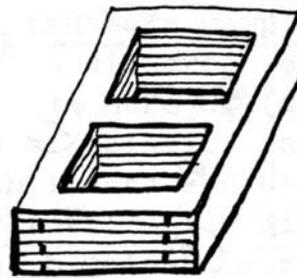
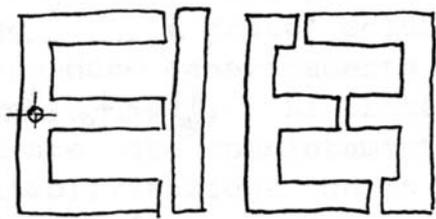
Tutti i materiali magnetici dolci sono molto sensibili alle lavorazioni meccaniche, in misura tanto maggiore quanto più elevata ne è la permeabilità. La lavorazione provoca una diminuzione della permeabilità magnetica ed un aumento delle perdite per isteresi in quanto causa un incrudimento del materiale. Per ovviare a tale inconveniente si può far subire ai vari elementi una ricottura dopo la lavorazione. Per alcuni tipi di lamiere direzionali, date le difficoltà del trattamento termico le ditte produttrici forniscono lamierini già tracciati in forme da utilizzare direttamente, oppure tori in lamierino avvolto a spirale sui quali si possono fare direttamente gli avvolgimenti secondo le necessità dell'utilizzazione.

Vantaggi delle lamiere direzionali:

Le lamiere direzionali permettono di costruire dei trasformatori con perdite minori, se il flusso è diretto nel senso di laminazione e inoltre permettono di avere permeabilità elevate anche ad alte densità di flusso. Il lamierino di ferro silicio ha la possibilità di ridurre le perdite rispetto alle lamiere di acciaio a basso tenore di carbonio a spese però di una minore permeabilità a induzioni elevate e di minor densità di flusso alla saturazione con conseguente aumento della corrente magnetizzante a parità di induzione.

Colle lamiere direzionali si possono avere valori di induzione più elevati e correnti magnetizzanti minori, quindi si ha un risparmio nel ferro e nel rame; il trasformatore, a pari potenza, ha un peso minore.

La possibilità di avere anche lamiere perfettamente piane permette di realizzare un maggior coefficiente di riempimento che può essere dell'ordine del 96 - 97% permettendo di utilizzare meglio lo spazio.



lamierini
spessi 0,35 ÷ 0,5 mm



nastri arrotolati

fini porhelle isolate e
compresse

Isolamento.

I lamierini in ferro (i più usati tuttoggi sono in ferro Armco) vengono isolati con carta e con vernici. Questi materiali permettono di avere tutta la lamiera rivestita di uno strato molto sottile di isolante, che presentando una elevata resistenza di isolamento, riduce notevolmente le perdite per correnti parassite, mentre praticamente non altera il coefficiente di riempimento. Applicando tale isolamento si elimina la tendenza naturale che la lamiera presenta di incurvarsi, durante i procedimenti termici. Il rivestimento evita anche la formazione di ruggine e riduce al minimo il fenomeno di ossidazione.

Questa caratteristica non deve essere sottovalutata perché i lamierini magnetici, per la loro stessa costituzione (Fe puro) sono più soggetti ad arruginirsi che non i lamierini comuni, l'acquirente che non li impiega entro un tempo molto limitato deve curarne con particolare attenzione la conservazione. Un materiale isolante molto usato oggi è costituito da uno strato vetroso di silicato di magnesio, fortemente aderente, che presenta una forte resistenza all'abrasione, resiste senza alterarsi, durante la ricottura alla temperatura a cui le lamiere vengono trattate e non si altera nel tempo alle temperature di normale funzionamento, né a contatto dell'olio né per la presenza dell'ossigeno dell'aria, anzi attenua il fenomeno di ossidazione della lamina durante il raffreddamento che segue ai trattamenti termici. Neppure non intacca né deteriora l'olio dei trasformatori, mentre la superficie molto liscia rende più facile la formazione dei vari pacchetti di lamierini che servono per il montaggio dei trasformatori.

Trattamenti termici.

Le operazioni di punzonatura e di tranciatura o il taglio alla cesoia generano nei lamierini delle tensioni interne che tendono ad incurvare i pezzi tranciati ed inoltre alterano le caratteristiche magnetiche del materiale. Per sfruttare al massimo le proprietà magnetiche dei tranciati, perché le proprietà dei vari elementi, a costruzione ultimata siano eguali a quelle determinate sui campioni, spesso è necessario, dopo la lavorazione, far subire al materiale un trattamento termico.

La convenienza di effettuare la ricottura dipende dalla forma e dalla grandezza dei tranciati e dal tipo di lavorazione che essi hanno subito, e non è sempre indispensabile. Per piccoli tranciati aventi un forte sviluppo del perimetro rispetto alla superficie, il trattamento termico migliora le caratteristiche magnetiche, mentre nel caso di grossi tranciati l'effetto della ricottura è soprattutto quello di rendere la lamiera più piana il che permette, quando si montano i nuclei di evitare forti tensioni che porterebbero ad una diminuzione della permeabilità e ad un aumento delle perdite. Il trattamento è tanto più efficiente quanto migliori sono le caratteristiche magnetiche del materiale perciò il trattamento termico è quasi sempre inevitabile per le lamiere direzionali.

Ricottura

Per il trattamento termico di ricottura si usano forni a pozzo, forni a campana o forni continui, quasi esclusivamente a riscaldamento elettrico. I forni continui sono i più adatti, si ha una elevata uniformità di temperatura per ogni parte da ricuocere e quindi si riduce il tempo, tuttavia diventano dispendiosi nei periodi di limitata produzione, quando non vengono sfruttati al massimo. Nei forni a pozzo o a campana i tranciati vengono disposti accuratamente in pile su piastre di ricottura ben piane in quantità tale che la variazione di temperatura, durante il riscaldamento o il raffreddamento siano contenute in limiti ammissibili. Questi tipi di forni presentano l'inconveniente che al centro della parte più bassa la temperatura della carica rimane notevolmente in ritardo rispetto a quella degli altri punti. Le piastre che sostengono le lamiere e il coperchio devono essere in acciaio con un contenuto di carbonio molto basso, inferiore all'1%, per evitare che il materiale venga contaminato. È importante che sulle lamiere non vi siano residui di carta, di olio, di vernici o di altre sostanze contenenti carbonio perché le lamiere al silicio, e specialmente quelle direzionali, sono molto avidi di carbonio.

Il trattamento deve avvenire in atmosfera inerte o leggermente riducente - accuratamente controllata - costituita o da azoto secco o da una miscela che in genere non presenta pericoli di esplosione, costituita per il 90% di azoto e per il 10% di idrogeno.

L'atmosfera deve essere mantenuta ben secca per tutta la durata del trattamento onde evitare che le lamiere si ossidino peggiorando in tal modo le loro caratteristiche: Per il mantenimento dell'atmosfera si può usare un impianto con circolazione in circuito chiuso, munito di depuratori o essicatori oppure un impianto in cui si ha un continuo rinnovo dei gas che lentamente defluiscono dal forno. La temperatura di ricottura può essere diversa a seconda dei tipi di lamiera, ma sempre dell'ordine di 800 °C con una tolleranza di 15° C 20° C. Il riscaldamento deve avvenire in modo che il punto più caldo della carica non superi la temperatura prefissata (815°C per le lamiere direzionali) e il processo si può considerare abbia inizio quando anche il punto più freddo abbia raggiunto una temperatura compresa entro i limiti di tolleranza. La durata del trattamento varia a seconda del tipo e delle dimensioni della lamiera, di solito è compresa tra ½ ora e 6 ore. Il raffreddamento deve avvenire molto lentamente, alle alte temperature, all'incirca con la stessa legge con cui la temperatura era aumentata. La durata del ciclo completo di solito è compresa fra 6 e 60 ore.

La lavorazione risulta tuttavia più difficile a causa della presenza del silicio, infatti la fusione deve essere condotta in un forno ad arco elettrico per eliminare completamente P, S, N, C, O. Il materiale laminato può essere ulteriormente purificato mediante ricottura in corrente gassosa di idrogeno dapprima umido e poi anidro per eliminare il carbonio e l'ossigeno residui migliorando in tal modo anche la permeabilità.

Se la laminazione e la ricottura del ferro-silicio vengono eseguite con accurati controlli, si possono ottenere delle orientazioni cristalline preferenziali. Spesso le direzioni di più facile magnetizzazione si allineano alla direzione di laminazione. È più facile magnetizzare le lamine orientate nella direzione di magnetizzazione rispetto a quelle orientate in modo disordinato poiché i grani orientati nelle direzioni sfavorevoli richiedono campi magnetizzanti più elevati.

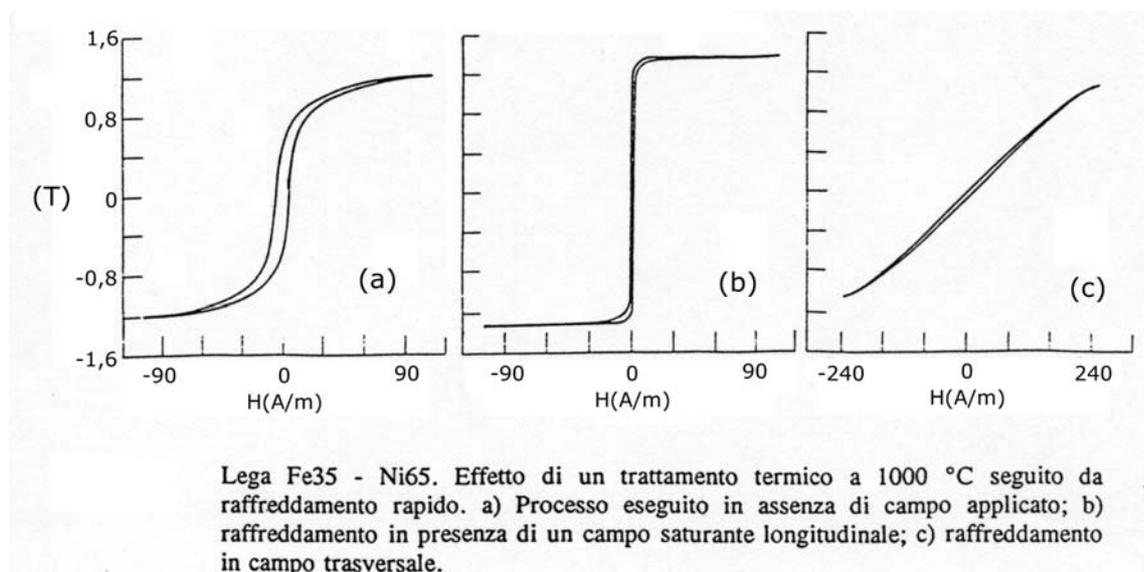
In genere le leghe contenenti dal 1 al 2,5% di Si in Fe sono utilizzate nella costruzione di motori mentre le leghe dal 3 al 4,5% di Si sono riservate ai trasformatori.

Leghe ferro-nichel

Il gruppo delle leghe al ferro nickel contiene molti dei più importanti materiali magnetici dolci usati in applicazioni speciali. Esse sono notevolmente più costose delle leghe al silicio ma le loro caratteristiche sono tali che possono trovare posto in determinate applicazioni dove nessun altro materiale può sostituirle, in particolare quando, pur non necessitando di elevate densità di flusso, interessa avere dei valori molto elevati di permeabilità iniziale e massima, e contemporaneamente, poche perdite. Altre leghe di questo gruppo hanno invece permeabilità costante, cicli di isteresi rettangolari, od altre speciali proprietà.

Il comportamento di magnetizzazione iniziale del ferro e delle leghe ferro-silicio mostra che la permeabilità di questi materiali è bassa per campi deboli. Questa permeabilità iniziale bassa non crea problemi per i dispositivi industriali in cui i nuclei lavorano sotto elevate magnetizzazioni. Nei dispositivi in cui siano

richieste un'alta sensibilità si preferisce usare le leghe ferro-nichel (Ni 28-78%). La permeabilità delle leghe Fe-Ni è sensibile ai trattamenti termo-meccanici specialmente per quelle che contengono dal 50 all'80 % di nichel. Se una tale lega viene raffreddata lentamente da una temperatura superiore a 600 °C fino al disotto di 400 °C, la sua permeabilità è circa la metà della stessa lega raffreddata rapidamente attraverso lo stesso intervallo di temperatura. Tale comportamento ha origine nella trasformazione ordine-disordine nella struttura cubica a facce centrate della soluzione solida ferro-nichel. Al di sotto di 500°C la struttura di equilibrio risulta ordinata (Fe al centro delle facce e Ni ai vertici) ed essa è caratterizzata da una permeabilità relativamente bassa; il raffreddamento lento favorisce l'instaurarsi di un ordine al di sotto di questa temperatura, mentre la tempra sopprime tale tipo di trasformazioni e porta ad una maggiore permeabilità. Una permeabilità ancora maggiore si può ottenere anche con una ricottura magnetica, raffreddando da 600°C in presenza di campo magnetico. La lega sviluppa una forte anisotropia magnetica con la direzione di facile magnetizzazione lungo il campo applicato durante il raffreddamento. La ricottura magnetica influenza anche la curva di isteresi; la forma quadrata del ciclo di isteresi che ne risulta è molto utile nelle applicazioni agli amplificatori magnetici ed ai trasformatori d'impulso. Esaminando le varie composizioni monofasiche sul diagramma di stato Fe-Ni, si trovò che con una percentuale di nickel del 75-80% ha una permeabilità molto elevata; inoltre con una rapida e accurata tempera, fatta seguire da un processo di ricottura si giunge ad avere una permeabilità iniziale 3-4 volte maggiore di quella del materiale raffreddato lentamente. Queste leghe trattate furono denominate «Permalloy» e i migliori risultati furono ottenuti con una percentuale di nickel del 78,5% mentre un altro tipo di permalloy, con caratteristiche inferiori ma più economici, presentano una composizione del 45% di nickel.



Per tutte queste leghe è molto importante controllare accuratamente la temperatura durante i trattamenti termici ed evitare qualsiasi lavorazione o anche solo sollecitazione meccanica, in particolare gli urti, altrimenti la permeabilità magnetica precipiterebbe bruscamente a valori molto più bassi. Sovente i tori formati con tali materiali vengono forniti già protetti da un rivestimento rigido fatto nella maggior parte dei casi con materie plastiche al fine di non sottoporre il materiale ferromagnetico a pressioni o ad urti durante il montaggio degli avvolgimenti.

Con una percentuale di nickel del 35% si trovò una lega che presenta una resistività molto elevata, la quale può trovare utile applicazione nel campo delle alte frequenze anche se presenta una permeabilità molto più bassa.

La formazione di lamiere con un orientamento preferenziale dei grani cristallini mediante laminazione a freddo già vista per le lamiere al ferro-silicio si può applicare anche alle leghe al ferro nickel in particolare a quelle con una percentuale di nickel del 50%. Con un successivo trattamento termico (ricottura) si ottengono dei grani che hanno nel piano della laminazione due direzioni di più facile magnetizzazione: quella secondo la direzione di laminazione e quella normale ad essa.

Alle leghe di ferro-nickel si possono aggiungere altri componenti, sia per renderli meno sensibili ai trattamenti termici, sia per migliorarne ancora le caratteristiche.

Il Superpermalloy con composizione 79% Ni, 15% Fe, 5% Mn, se trattato in idrogeno puro a 1300 °C e poi convenientemente raffreddato, ha una permeabilità iniziale di 100.000, permeabilità massima di 1.500.000 con perdite trascurabili. La densità del flusso alla saturazione è 0,8 Wb/m e la resistività di 60 μ ohm cm.

Il perminvar e l'isoperm sono invece due leghe con composizioni molto variabili che presentano una permeabilità quasi costante: la prima di circa 500 fino a campi di circa 150 Asp/m e la seconda di 50- 100 fino a campi di circa 8000 Asp/m.

E' necessaria una grande cura nel maneggiare le leghe ferro-nichel, infatti le deformazioni plastiche ne abbassano fortemente la permeabilità. Le lamine ed i nastri in permalloy vengono prima laminati od avvolte nella forma voluta e poi ricotte. Tale procedura può aumentare la permeabilità del supermalloy fino a più di 10^6 .

Leghe ferro-cobalto

Le leghe di questo gruppo presentano la caratteristica di avere una elevata intensità di magnetizzazione alla saturazione e, per conseguenza, una permeabilità relativamente elevata anche ad intensità di campo magnetico considerevoli.

In confronto con le altre leghe esse sono più costose, per cui si adoperano solo in casi speciali ove abbiano molta importanza le loro caratteristiche. Queste leghe binarie (35 - 50% Co) risultano anche molto difficili da lavorare per cui si aggiunge sovente una certa quantità di vanadio per rendere possibile la lavorazione.

Purtroppo l'aggiunta di un terzo elemento peggiora le qualità magnetiche, si giunge quindi ad un compromesso, al fine di avere un prodotto che pur conservando una elevata intensità di magnetizzazione a saturazione (2,3 Wb/m²) risulti suscettibile di lavorazione.

Queste leghe presentano una permeabilità relativa differenziale elevata anche in presenza di forti campi continui (di qui l'applicazione in membrane di ricezione telefonica e nei sonar). Alcuni esempi: Permendur, 50% di Co; Hiperperm Co, 35% di Co.

Il cobalto è solubile nel ferro fino ad una concentrazione del 75% nella struttura cubica CFC. In corrispondenza del 50% di cobalto circa (Permendur) si ha la maggiore permeabilità e l'induzione a saturazione rimane vicina al massimo (2,4 Tesla). Le proprietà meccaniche migliorano mediante l'aggiunta di Vanadio (1,5 - 2%), che rende possibile la laminazione a freddo. Spesso queste leghe sono utilizzate nei generatori elettrici a bordo di velivoli perchè il loro elevato valore di B_{sat} permette di risparmiare peso e spazio.

La lega Co7-Ni70-Fe23 (%in peso) detta Perminvar presenta una permeabilità molto costante in funzione del campo magnetico, dell'ordine di 850, che non varia di più dell'uno per cento da 0 e 0,06 Tesla.

Una percentuale di alluminio dal 6 al 16 % nella lega Fe-Co conferisce proprietà confrontabili con il Fe/Si ma con una migliore duttilità. In genere queste leghe presentano una forte magnetostrizione.

Materiali magnetici ceramici dolci

In questi materiali le curve di isteresi, la struttura a domini ed il movimento delle pareti di Bloch sono simili ai materiali ferromagnetici, tuttavia la loro grande permeabilità magnetica è dovuta ad una interazione antiferromagnetica, che allinea i momenti magnetici adiacenti in direzioni opposte. Poiche un gruppo di momenti è maggiore dell'altro, ne risulta un momento risultante non nullo; si tratta quindi di materiali ferrimagnetici. Questa interazione è dovuta al superscambio con l'ossigeno che si sviluppa attraverso il reticolo, ed assume notevole complessità soprattutto nei tipi strutturali spinello e garnet, in concomitanza con la loro complessità strutturale.

Ferriti cubiche

Le ferriti cubiche possiedono una struttura del tipo dello spinello, $MgAl_2O_4$, in cui gli ioni di ossigeno mostrano un reticolo cubico compatto (CFC). In un reticolo di questo tipo si originano due tipi di interstizi: ottaedrici (in numero pari agli atomi di ossigeno del retico) e tetraedrici (in numero doppio). Gli ioni Mg^{2+} occupano 1/8 dei siti a coordinazione 4 (tetraedrica) mentre gli ioni Al^{3+} si situano in metà degli interstizi ottaedrici. Mostrano una struttura simile diversi ossidi magnetici di importanza tecnologica, oltre a solfuri (es. $ZnAl_2S_4$) e anche alogenuri (es. Li_2NiF_4). Diversi cationi possono essere introdotti nella struttura dello

spinello con diverse combinazioni di carica; alcune comuni combinazioni sono elencate di seguito, assieme alla valenza dei rispettivi ioni.

valenza degli ioni	formula chimica	struttura	schema
2,3	$MgAl_2O_4CoAl_2O_4Fe_2GeO_4Mg_2TiO_4$	normale	$[A]_{tet} - [B_2]_{ott} - O_4$
2,3	$MgFe_2O_4 Zn_2SnO_4 LiAlTiO_4$	normale	$[A]_{tet} - [B_2]_{ott} - O_4$
2,4	$Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$	normale	$[A]_{tet} - [B_2]_{ott} - O_4$
2,4	$LiNiVO_4$	inverso	$[B]_{tet} - [A,B]_{ott} - O_4$
2,3	Na_2WO_4	inverso	$[B]_{tet} - [A,B]_{ott} - O_4$
2,4		inverso	$[B]_{tet} - [A,B]_{ott} - O_4$
1,3,4			
1,3			
1,2,5			
1,6			

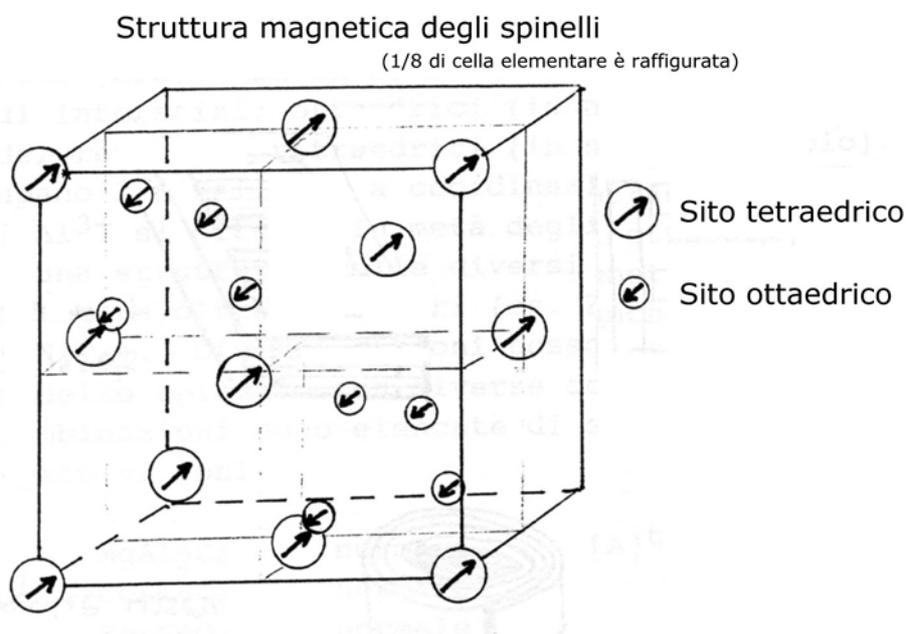


Fig. Parte di cella elementare degli spinelli

La cella elementare dello spinello contiene 8 unità formula ($Z=8$) e corrisponde quindi a $Mg_8Al_{16}O_{32}$. La simmetria di questa cella elementare è piuttosto alta (Gruppo Spaziale $Fd\bar{3}m$) per cui tutti gli atomi sono posizionati in tre posizioni, ripetute dagli operatori di simmetria su tutta la cella. Il magnesio è situato in una posizione a molteplicità 8, l'alluminio in una posizione a molteplicità 16 e l'ossigeno in una posizione a molteplicità 32.

Come indicato più sopra, la coordinazione del magnesio è tetraedrica (MgO_4) mentre dell'alluminio ottaedrica (AlO_6). La distribuzione dei cationi bivalenti e trivalenti tra i siti tetraedrici ed ottaedrici può variare. Si possono individuare due comportamenti estremi: gli spinelli 'normali' e quelli 'inversi'. Negli spinelli normali la distribuzione dei cationi è quella che ci si potrebbe aspettare dalla formula AB_2O_4 , cioè con A^{++} nei siti tetraedrici a molteplicità 8 e B nei siti ottaedrici a molteplicità 16. Negli spinelli inversi metà degli ioni B si situano nei siti tetraedrici e gli ioni A e l'altra metà degli ioni B occupano, in genere in maniera disordinata, i siti ottaedrici (es. $MgFe_2O_4$, Mg_2TiO_4).

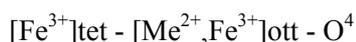
Tra la situazione degli spinelli normali ed inversi si possono avere delle situazioni intermedie, talvolta dipendenti dalla temperatura. In questi casi intermedi la configurazione dello spinello viene descritta tramite un 'parametro di inversione'.

Gli spinelli magnetici di importanza commerciale costituiscono le cosiddette 'ferriti' cubiche (da non confondersi con le ferriti esagonali, che presentano una struttura completamente diversa, e con la 'ferrite' soluzione solida di carbonio in $Fe-\alpha$) e corrispondono genericamente alla formula $MeFe_2O_4$ (dove $Me = Fe^{2+}$,

Ni²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺). Si tratta sempre di spinelli inversi, sia parzialmente che completamente (probabilmente a causa della energia di stabilizzazione dello ione Fe³⁺ (in coordinazione ottaedrica) molto simile a quella dello ione Fe³⁺ (tetraedrico), per cui gli ioni bivalenti a maggiore raggio ionico occupano di preferenza i siti ottaedrici).

La ragione dell'antiferromagnetismo risiede in un ordine magnetico reciproco tra siti tetraedrici ed ottaedrici. Negli spinelli sono possibili due meccanismi diversi di superscambio (scambio magnetico attraverso l'ossigeno) : A-B e B-B, dove A = sito tetraedrico e B = sito ottaedrico.

Normalmente prevale il secondo (A-B) e quindi gli ioni nei siti tetraedrici (o siti A) hanno gli spin allineati tra loro mentre gli ioni nei siti ottaedrici (o siti B) hanno anche gli spin allineati tra loro ma in modo antiparallelo a quello degli ioni nei siti tetraedrici. Questo spiega perchè le ferriti cubiche MeFe₂O₄ (dove Me = Mn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺...) hanno un momento magnetico di gran lunga inferiore a quello deducibile dagli elettroni disaccoppiati (compensazione interna di spin). Questi composti possono infatti venire scritti come:



per cui il momento magnetico complessivo dovuto al ferro, essendo questo ione ripartito in egual misura nei due siti, risulta nullo. Le caratteristiche magnetiche di questi spinelli inversi possono però essere incrementate introducendo lo ione zinco (Zn²⁺) che occupa soltanto i siti tetraedrici, non possiede momento magnetico avendo configurazione elettronica d¹⁰ e sostituisce elettricamente lo ione Me²⁺. La sostituzione eccessiva di Me²⁺ con lo zinco provoca però la comparsa del superscambio B-B per cui le caratteristiche ottimali si ottengono con una sostituzione parziale attorno al 25%, cioè x = 0,25 nella formula generale:



Tipo di superscambio preponderante	x	Siti A (tetraedrici)	Siti B (ottaedrici)	N _B
A---B	0	↑↑↑↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓↓↓↓	5
A---B	0,25	o↑↑↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓↓↓↓	6,25
A---B; B---B	0,50	o o↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓↓↓↓	5
A---B; B---B	0,75	o o o↑↑↑↑	↓↓↓↓↓↓↓↓	3,75
B---B	1,00	o o o o o o o	↓↓↓↓↓↓↓↓	0

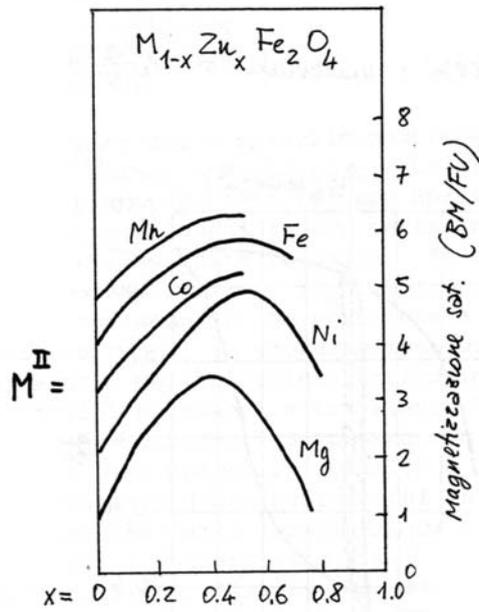
o Zn²⁺ (d¹⁰) → zero μ_B
 ↑ Fe³⁺ (d⁵) → cinque μ_B
 ↓ Mn²⁺ (d⁵) → cinque μ_B

N_B, numero di magnetoni di Bohr per unità formula

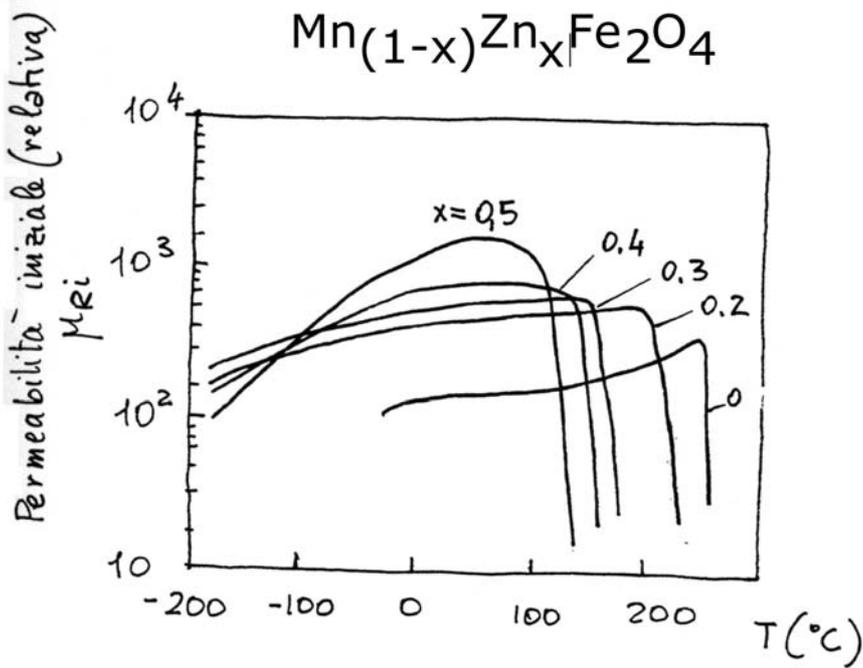
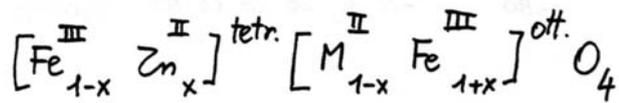
Mn	Zn	Fe	O
1-x	x	2	4

Fig. schema dell'accoppiamento di superscambio nelle ferriti cubiche tipo spinello.

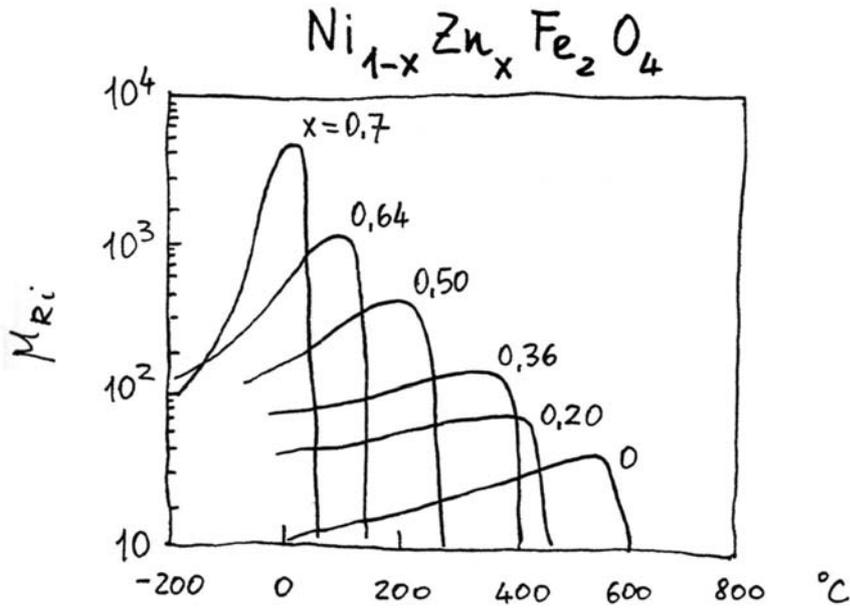
Variazione nella magnetizzazione di saturazione nelle ferriti - Zn



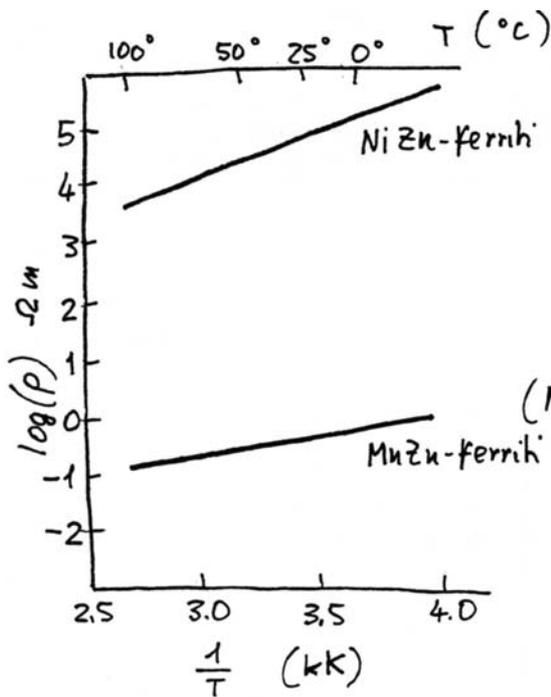
Meccanismo sostituzionale :



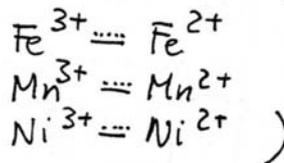
Alta μ_R ma resistività bassa. Fisso a ~ 100 kHz



μ_R più bassa ma resistività maggiore.
costituiti da un solo dominio



Andamento della resistività
con la temperatura per le
più comuni ferriti cubiche
(Meccanismo: electron hopping



Come si è visto, la generalità delle ferriti cubiche possiede una bassa anisotropia magnetica ed è classificabile tra i materiali magnetici dolci; un'eccezione è costituita dalle strutture contenenti Co^{2+} che possono presentarsi forti anisotropie e campi coercitivi che possono giungere a 10^5 A/m, quindi rientrando nella categoria dei magnetici 'duri'.

Garnet (granati)

Garnet o granato è il nome di una famiglia isostrutturale di silicati naturali di formula generale $\text{X}_3\text{Z}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, dove X rappresenta un catione in coordinazione 8 con raggio ionico attorno a 100 pm, Z un catione in

coordinazione 6 con raggio ionico minore ed il silicio si trova coordinato tetraedricamente. Esempi di questi silicati sono $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ in cui Fe ha valenza 3 e Mn valenza 2. Questa struttura è caratterizzata da simmetria cubica con cella elementare piuttosto grande ($a_0 \approx 1200\text{-}1300$ pm) che contiene 8 unità formula. In tempi recenti si sono preparati per sintesi diversi solidi isostrutturali in cui i più svariati elementi sono sostituzionali per X, Z mentre lo stesso Si viene sostituito da altri elementi tetracoordinati, come Ge, V (vanadio).

Di recente alcuni garnet hanno trovato notevole interesse per le loro interessanti proprietà magnetiche: essi sono caratterizzati in particolare dalla presenza dello ione Fe^{3+} contemporaneamente nei siti Z e in luogo del silicio mentre X rappresenta Y (ittrio), Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (tutti elementi delle terre rare). Una delle più importanti composizioni è il garnet di ittrio e alluminio (YIG, dalle iniziali inglesi) di composizione $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, un materiale ferrimagnetico con applicazioni nel campo delle microonde con temperatura di Curie attorno a 550°C .

Per valutare il momento magnetico complessivo occorre considerare sia il contributo dello ione Fe nei siti tetraedrici (Fe-t) e nei siti ottaedrici (Fe-o) che del lantanide (Ln). Da evidenze sperimentali, gli spin di Fe-t sono accoppiati in modo antiparallelo con gli spin sia di Fe-o che di Ln, quindi il contributo risultante di Fe è di uno ione soltanto, d5 quindi 5 BM. A questo contributo vanno sommati gli spin dello ione Ln, che possiede sia elettroni f che d. Se $\text{Ln} = \text{Y}$, ione a configurazione d0, questo tipo di contributo magnetico risulta nullo e ogni unità formula contribuisce con 5 BM (risultato in eccellente accordo con i dati sperimentali), altrimenti il momento magnetico risultante è $(3ns - 5)$ dove ns è il numero di elettroni spaiati di Ln.

Per $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ in cui Gd^{3+} è uno ione f^7 , la formula prevede un contributo magnetico di 16 BM, in buon accordo con le misure, mentre per $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ in cui Lu^{3+} è uno ione f^{14} , con 14 elettroni appaiati, il momento risultante ritorna 5 BM. Per gli altri lantanidi, da Tb a Yb, il momento magnetico orbitale non è completamente 'congelato' dal reticolo e può dare anch'esso un certo contributo.

I momenti magnetici dei granati di terre rare mostrano una interessante e non comune dipendenza dalla temperatura: essi hanno un valore massimo allo zero K e diminuiscono all'aumentare della temperatura annullandosi alla 'temperatura di compensazione', quindi aumentano nuovamente ma in verso opposto e finalmente si annullano definitivamente alla temperatura di Curie. Ciò avviene in quanto gli spin del sottoreticolo di Ln randomizzano più rapidamente di quelli dei sottoreticoli del Fe-o e Fe-t.

Materiali magnetici metallici (duri)

Questi materiali vengono usati come magneti permanenti per la loro alta magnetizzazione di saturazione, l'induzione residua e la forza coercitiva. A questo scopo è utile considerare le curve di smagnetizzazione ($B = f(H)$) ed il cosiddetto prodotto d'energia del magnete che corrisponde al valore massimo di $B \cdot H$.

Il progresso fatto nella tecnica dei magneti permanenti, in questi ultimi 50 anni, è uno dei più considerevoli: le leghe attualmente in commercio sono in grado di immagazzinare una energia pari a circa 300 volte quella degli acciai ai carbonio, che erano gli unici materiali disponibili all'inizio del 1900 questo secolo.

Questo rapido sviluppo ha messo a disposizione del progettista una serie molto vasta di materiali: però, contrariamente a quanto si potrebbe pensare, le nuove leghe non hanno completamente soppiantato le altre, eliminandole da ogni impiego: ogni tipo di materiale vecchio o recente ha conservato un suo proprio campo di applicazione. Questo è dovuto al fatto che in certe applicazioni i primi tipi di materiali per magneti permanenti; anche se di minor efficienza, possono presentarsi più economici e, inoltre, l'impossibilità pratica di lavorare alcune delle leghe più moderne rende sovente il loro impiego impossibile in molte applicazioni.

Questa vasta serie di materiale per magneti permanenti può essere suddivisa in 4 gruppi:

- a) acciai indurenti per trasformazione
- b) leghe indurite per precipitazione
- c) composti intermetallici samario-cobalto e neodimio-ferro-boro
- d) ferriti esagonali

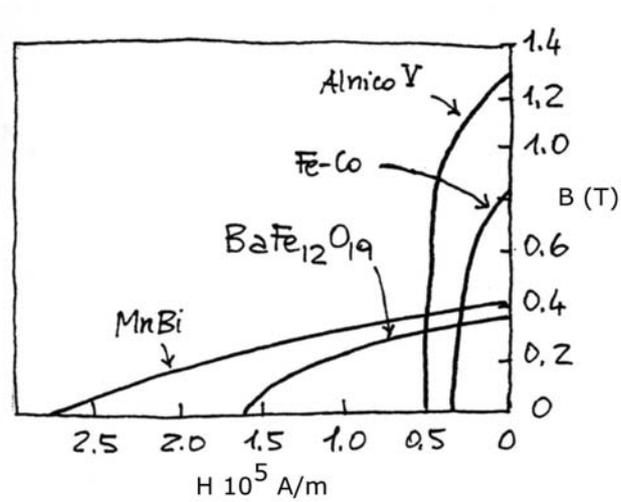


Fig. Curve di smagnetizzazione per alcuni materiali magnetici 'duri' attorno al 1960

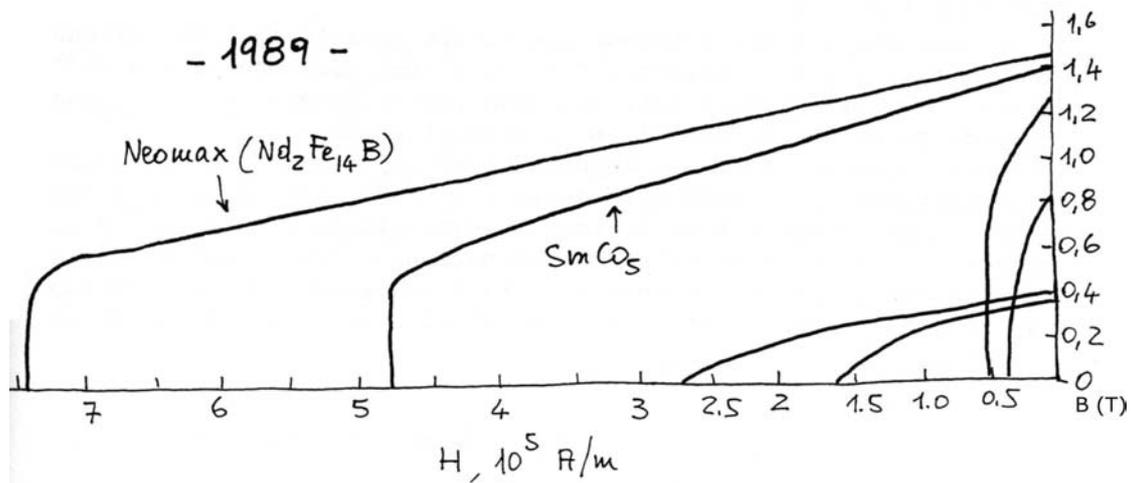


Fig. Curve di smagnetizzazione per alcuni materiali magnetici 'duri' attorno al 1989

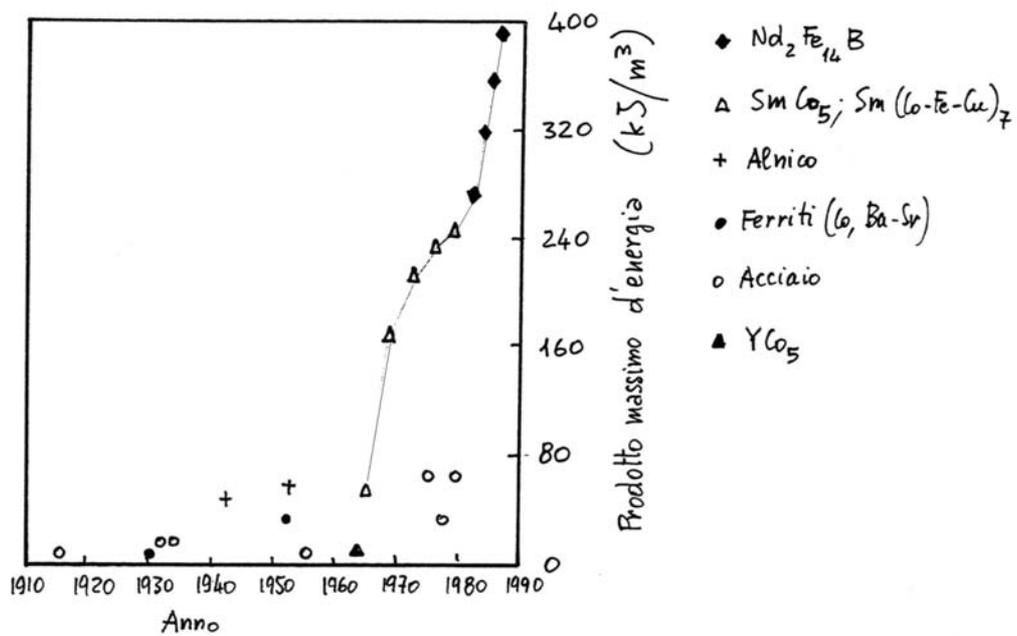


Fig. Evoluzione del prodotto massimo di energia nei magneti permanenti nel periodo 1910 – 1990.

a) **acciai al W, al Cr e al Co con tempra martensitica**: queste leghe sono anche dette 'leghe indurenti per trasformazione'. Esse subiscono durante il raffreddamento una trasformazione di tipo martensitico da cui risulta una microstruttura fine di durezza e resistenza meccanica elevate. Appartengono a questo gruppo gli acciai ad alto (0.6-0.8%) tenore di C e quelli al cromo, al cobalto o al tungsteno (questi ultimi hanno solo più interesse storico). Questo gruppo comprende quei materiali che sono chiamati acciai per magneti, e sono formati da acciai ai carbonio a cui si aggiungono altri elementi, che durante il trattamento termico danno luogo alla formazione di carburi (inclusioni non magnetiche) e ad elevate tensioni interne, entrambi i fatti causa della durezza magnetica. Sono caratterizzati da una induzione residua H_r relativamente elevata e da un campo coercitivo H_c molto limitato.

Il primo tipo di acciaio usato per la costruzione di magneti è stato l'acciaio al 6% di tungsteno ($B_r = 1,05 \text{ T}$, $H_c = 5250 \text{ Asp/m}$, $BH_{\max} = 2380 \text{ Jm}^3$) il secondo l'acciaio al 6% di cromo, con caratteristiche magnetiche quasi eguali ($B_r = 0,98 \text{ T}$, $H_c = 5570 \text{ Asp/m}$, $BH_{\max} = 2270 \text{ Jm}^3$)

La lega più importante di questo gruppo è l'acciaio al 35% di cobalto con caratteristiche magnetiche decisamente superiori ($B_r = 0,90 \text{ T}$, $H_c = 19900 \text{ Asp/m}$, $BH_{\max} = 7560 \text{ Jm}^3$).

Tra il 3 e il 35% si ottiene tutta una serie di acciai con prodotti di energie crescenti al crescere della percentuale di cobalto da 2780 Jm^3 fino a 7560 Jm^3 .

b) **leghe indurite per precipitazione**, particolarmente importanti per la loro facilità di lavorazione: esse mostrano una struttura ancora più fine che conferisce loro un'alta resistenza all'accrescimento ad alla rotazione dei domini. A questo gruppo appartengono le leghe *alnico*, *cunico* e *cunife* (i nomi derivano dalla contrazioni dai simboli chimici). Le più utilizzate sono le *alnico* (es. 14% Ni, 24% Co, 8% Al, 3% Cu, Fe resto). Queste leghe vengono sottoposte a trattamenti termici a temperature comprese tra 800 e 1300°C per permettere una maggiore omogeneità di composizione. Se questi trattamenti sono effettuati in presenza di un campo magnetico la curva di smagnetizzazione ed il prodotto BH vengono notevolmente innalzati. Gli alnico possiedono struttura CCC ad alta temperatura (1300°C) che si decompone in due fasi α ed α' rispettivamente ricche in Ni,Al e in Fe,Co. La seconda possiede una magnetizzazione più alta ed è formata microstrutturalmente da particelle sottili dotate di notevole anisotropia che tendono ad allinearsi se il raffreddamento è effettuato in campo magnetico. La fase α per ricotture a 580-600°C tende a diffondere Fe e Co verso la fase α' che aumenta ancora la sua magnetizzazione mentre α diventa paramagnetica.

I magneti di grandi dimensioni vengono costruiti mediante tecniche speciali di fusione, mentre per quelli piccoli si usa la metallurgia delle polveri.

Lo sviluppo di questi materiali ebbe inizio nel 1931 quando Mishima in Giappone scoprì che una lega di ferro- nickel- alluminio aveva, dopo un conveniente trattamento termico, una forza coercitiva circa doppia di quella del miglior acciaio al cobalto. Purtroppo l'induzione residua era circa la metà di quella dello stesso tipo di acciaio per cui, come si può facilmente prevedere, il prodotto BH risultava solo ben poco più elevato, tuttavia era notevole il vantaggio economico di poter usare leghe contenenti materiali di costo inferiore. In Inghilterra tali leghe furono migliorate, giungendo ad ottenere dei materiali per i quali il prodotto (BH) $_{\max}$ superava di circa il 25% quelli che si ottenevano con l'acciaio al 35% di cobalto, e furono messe in commercio col nome di «Alni» con (BH) $_{\max} = 10.000 \text{ Jm}^3$.

In esse, cambiando la composizione, si può variare entro limiti relativamente estesi il valore del campo coercitivo, mentre varia però in senso inverso il valore dell'induzione residua. Ulteriori ricerche portarono alla scoperta della lega chiamata «Alnico». Essa contiene oltre al ferro, alluminio, e nickel anche il cobalto ed il rame, elementi che hanno dato la possibilità di aumentare l'induzione residua senza ridurre il campo coercitivo. Anche per esse cambiando la composizione è possibile variare il valore del campo coercitivo ($H_c = 40000 - 50000 \text{ Asp/m}$), con conseguenti variazioni dell'induzione residua ($B_r = 0,55 - 0,80 \text{ T}$ (BH) $_{\max} = 28.000 \text{ Jm}^3$).

I manufatti di queste leghe, essendo caratterizzate da notevoli difficoltà di lavorazione, possono essere ottenuti mediante sinterizzazione di polveri. I materiali costituenti, per i quali sarebbe impossibile ogni lavorazione meccanica, ridotti in polvere molto fine, sono mescolati nelle proporzioni richieste e successivamente sottoposti a compressione alla temperatura di circa 1350°C, in

atmosfera riducente. Con questo processo si ottengono magneti con un elevato ordine di omogeneità che possiedono proprietà meccaniche superiori a quelle dei magneti fusi, dovute alla struttura granulare molto più fine.

Se il raffreddamento dell'Alnico avviene in un campo magnetico la lega diventa magneticamente anisotropa e le proprietà magnetiche secondo la direzione lungo la quale ha agito il campo, risultano migliorate a spese delle proprietà secondo le altre direzioni, con un aumento dell'energia del magnete rispetto ai campioni raffreddati in assenza del campo magnetico. Con successive modifiche nella composizione e miglioramenti della tecnica costruttiva si giunse alla fabbricazione di magneti direzionali con $B_r = 1,24 \text{ T}$, $H_c = 45700 \text{ Asp/m}$ e $(BH)_{\text{max}} = 35800 \text{ J/m}^3$ (Alcomax II)

È interessante notare come si è pure tentato di rendere maggiormente anisotropo il materiale per magneti, curando che durante la solidificazione vi fosse un determinato gradiente di temperatura, opportunamente studiato, in modo che i cristalli si orientassero secondo una direzione determinata. Col conseguente trattamento termico in campo magnetico si ottiene ancora un notevole miglioramento delle caratteristiche magnetiche. Le difficoltà di produzione sono grandi, per cui tale principio non ha potuto ancora trovare una estensiva applicazione commerciale; tuttavia in campioni di opportuna forma costruiti in laboratorio si sono ottenute energie massime di 63500 J/m^3 .

c) composti intermetallici samario-cobalto e neodimio-ferro-boro

Di recente sviluppo sono alcuni materiali ad altissimo prodotto di energia, fino a 400 J/dm^3 . Si tratta di intermetallici tra un metallo di transizione e un lantanide. Attorno al 1970 fu commercializzato SmCo_5 e durante gli anni seguenti si migliorarono le sue caratteristiche mediante sostituzione, come in $(\text{Sm,Pr})\text{Co}_5$, o si scoprirono altre fasi come $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu})_7$.

Attorno al 1985 le prestazioni del samario-cobalto, già elevate, furono superate dal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, supermagnete, commercializzato in Giappone (Sumitomo) col nome di neomax e in USA. La struttura cristallina del neomax è caratterizzata da anelli esaatomici di Fe disposti quasi perpendicolari all'asse z della cella elementare. Si formano in realtà fasi isostrutturali anche con altri lantanidi (Sm, Ce, Pr) con proprietà magnetiche analoghe, tuttavia la fase contenente Nd ha temperatura di Curie più alta (circa 600°C) e prodotti di energia più alti. Inoltre il neodimio è uno dei lantanidi più abbondante e reperibile in natura.

Altre caratteristiche di questo materiale sono la densità ($7,4\text{g/cc}$) minore di circa il 10% rispetto a SmCo_5 e la facilità alla corrosione (Nd è un metallo fortemente elettropositivo) soprattutto in ambienti umidi. Per questo motivo i manufatti necessitano di rivestimenti anticorrosivi, spesso elettrodepositivi (cromo).

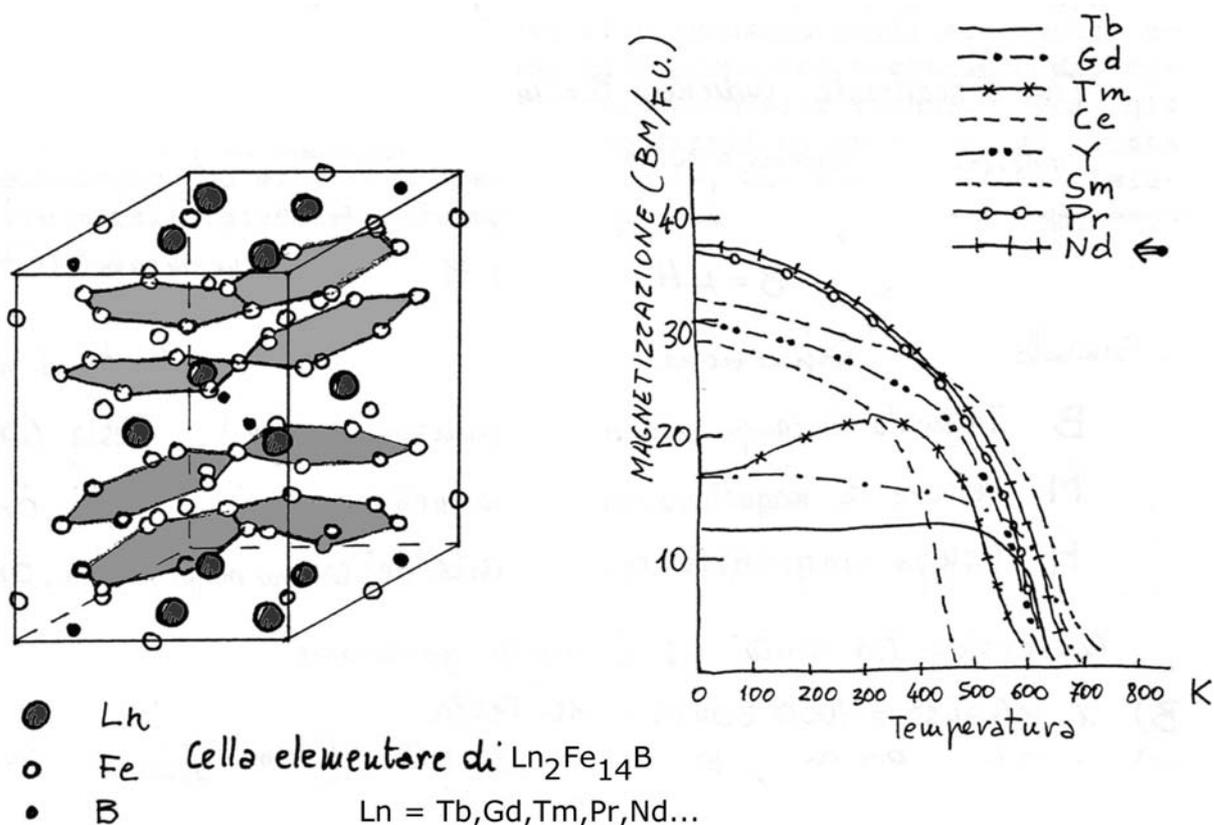


Fig. Cella elementare della struttura $\text{Ln}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (a sinistra) e andamento della magnetizzazione a saturazione in funzione della temperatura (a destra)

d) ferriti esagonali

Le moderne ferriti hanno avuto notevole diffusione per la costruzione di magneti permanenti. Dal punto di vista chimico hanno una formula generale $(\text{MeO}) \cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ dove Me rappresenta uno dei seguenti metalli bivalenti Ba-Pb-Sr-Co e i cristalli presentano una struttura esagonale.

Le ferriti sono caratterizzate da un campo coercitivo estremamente elevato (anche di 200.000 Asp/m) ma da una induzione residua piuttosto bassa; per cui il prodotto $(\text{BH})_{\text{max}}$ è in genere è minore di quello che si riscontra nei magneti formati con leghe di tipo più recente. Dal punto di vista magnetico sono molto più stabili e difficili da smagnetizzare sia con campi magnetici esterni, sia per azione discosse meccaniche; sono anche resistenti alla smagnetizzazione per riscaldamento, purché non venga superato il punto di Curie.

La resistività di questi materiali è molto elevata, frequentemente supera 10^{10}ohm m , e questo può rappresentare un vantaggio, se il magnete deve funzionare in presenza di campi magnetici alternati, in quanto le perdite per correnti parassite sono del tutto trascurabili.

Le ferriti si preparano mescolando l'ossido di ferro con quelli di uno o più metalli scelti per quel determinato tipo di ferrite, e poi operando il trattamento termico, che provoca la formazione di cristalli complessi aventi particolari caratteristiche magnetiche.

Anche le ferriti sono suscettibili di un sensibile miglioramento quando vengano raffreddate in un campo magnetico: esse sono compresse e sinterizzate intorno alla temperatura di 1000°C , poi lasciate raffreddare fino a 300°C , temperatura a cui viene applicato il campo magnetico fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

Spesso sono più dure del vetro e si possono lavorare solo alla mola e tagliare con utensili al diamante, costituiscono sempre un prodotto estremamente compatto, omogeneo ed assolutamente esente da cavità.

Il fattore che nelle ferriti contribuisce maggiormente a rendere elevata la forza coercitiva è l'anisotropia cristallina, in quanto ogni singolo cristallo ha una direzione preferenziale, di facile magnetizzazione secondo la direzione dell'asse esagonale.

Uno dei pregi delle ferriti, dovuto all'elevato campo coercitivo, consiste nella grande resistenza alla smagnetizzazione, per cui tali magneti possono restare magnetizzati per tempi lunghissimi.

Bisogna tener presente che lungo il ramo del ciclo di isteresi gli spostamenti irreversibili sono quelli dovuti ad una variazione dell'orientamento dei domini, cioè ad una variazione dell'intensità di magnetizzazione M che, per i magneti soliti, praticamente coincide con le variazioni dell'induzione B . Per le ferriti invece le curve relative all'intensità di magnetizzazione o all'induzione B sono nettamente distinte, quindi la presenza di un campo smagnetizzante notevole produce una piccola variazione dell'intensità di magnetizzazione poiché il campo smagnetizzante creato al magnete sicuramente è sempre inferiore a quello che riduce a zero il valore dell'induzione.

Chiudendo il circuito magnetico, cioè riducendo l'intensità del campo smagnetizzante, il magnete di ferrite ritorna a funzionare praticamente nelle stesse condizioni iniziali.

I magneti, per avere una buona utilizzazione, devono lavorare con campi smagnetizzanti intensi, mentre, dato i valori bassi dell'induzione, essi devono avere grandi sezioni per avere flussi elevati, di conseguenza i magneti sono di piccola lunghezza e di grande sezione dove, praticamente, si presentano in forma di dischi invece che di sbarrette.

$BaFe_{12}O_{19}$ è il rappresentante di una categoria di strutture con proprietà magnetiche correlata alla famiglia degli spinelli ma avente simmetria esagonale e reticolo notevolmente più complesso. La struttura corrisponde a quella della magnetoplumbite ($PbFe_{12}O_{19}$) isostrutturale con la β -allumina ($NaAl_{11}O_{17}$), la cella elementare di dimensioni considerevoli ($c_0 = 2.32$ nm e $a_0 = 0.588$ nm) contiene in essa due unità formula. La struttura della β -allumina si può descrivere come impacchettamento compatto di ioni O^{2-} in cui cinque piani esagonali compatti sono sovrapposti in una unità ripetitiva. Ogni strato contribuisce con 4 ossigeni alla cella elementare mentre una caratteristica peculiare è che il quinto strato manca dei $3/4$ dei suoi ioni ossigeno (infatti $4 \cdot 4 + 1 = 17$); gli spazi liberi sul quinto strato sono parzialmente occupati (1 su 3) dal sodio, il quale possiede una notevole mobilità ionica per questo motivo (le β -allumine sono tra i più efficienti conduttori ionici allo stato solido).

La magnetoplumbite possiede una simile ripetizione di cinque strati ma il quinto possiede i $3/4$ degli ioni ossigeno mentre Pb^{2+} si situa nei siti liberi dell'ossigeno (infatti $4 \cdot 4 + 3 = 19$). Non possiede quindi caratteristiche di conduttore ionico.

L'origine delle proprietà magnetiche va ricercata nell'allineamento antiparallelo degli spin dello ione Fe^{3+} ; dei 12 ioni ferro della unità formula 9 si trovano in siti ottaedrici, 2 in siti tetraedrici ed 1 in un sito a coordinazione cinque. Sette degli ioni in coordinazione ottaedrica e lo ione pentacoordinato hanno gli spin allineati in un verso, gli altri ioni in verso opposto; complessivamente quindi 4 ioni hanno momento di spin risultante non nullo. Ogni ione Fe^{3+} possiede 5 elettroni spaiati (d^5) per cui il momento magnetico risultante teorico è dato da $20 \mu B$ per unità formula.

Capitolo 11 : Leghe amorfe

Leghe amorfe

Le prime leghe metalliche amorfe vennero prodotte negli anni '60 da P. Duwez. Ben presto si scoprì che alcune di queste possedevano interessanti proprietà magnetiche, unite ad eccezionali caratteristiche meccaniche e forte resistenza alla corrosione. Negli anni '70 venne quindi dato un notevole impulso alla ricerca industriale e vennero commercializzati i primi lamierini per applicazioni a frequenze industriali. In anni recenti l'interesse si è prevalentemente spostato verso leghe ottimizzate per applicazioni ad alte frequenze e nel campo dei sensori.

Una lega metallica amorfa viene ottenuta attraverso un processo di solidificazione ultrarapida del metallo fuso, tale da impedire il formarsi della fase stabile cristallina. Si raggiunge come nei tradizionali vetri a base di silicati, una fase metastabile ad altissima viscosità, che congela la struttura atomica disordinata tipica dello stato liquido. I processi attraverso i quali, partendo dal liquido, si raggiunge la viscosità caratteristica di un solido possono essere schematizzati in due categorie: 1) cambiamento di stato alla temperatura di fusione T_f ed ottenimento di un materiale cristallino con un aumento brusco ed immediato della viscosità; 2) rapido raffreddamento ed ottenimento di un vetro metallico alla temperatura T_g (glass transition temperature). Il congelamento dello stato amorfo si considera convenzionalmente ottenuto quando la viscosità η è dell'ordine di 10^{13} poise.

Cammini intermedi rispetto a quelli indicati portano ad una parziale componente cristallina nel prodotto finale. Le velocità di raffreddamento ottenibili in pratica sono al massimo dell'ordine di 10^6 °C·s⁻¹ e non permettono di congelare una struttura amorfa raffreddando un metallo puro. Ciò è invece possibile in leghe che contengono una sufficiente concentrazione di un elemento nonmetallico, con atomi di dimensione molto differente da quella degli atomi del solvente. Una lega che risponde a questi requisiti ha composizione tipica $T_{80}M_{20}$, con T che rappresenta uno o più metalli della prima serie di transizione (Fe, Co, Ni) e M uno o più nonmetalli (B, Si, P, C).

Esistono numerose tecniche di solidificazione ultrarapida. Una di queste, nota col termine di Planar Flow Casting (PFC), piuttosto diffusa è illustrata nella Fig.. In esse la lega, portata allo stato fuso con riscaldamento ad induzione, viene eiettata attraverso una fenditura su un tamburo metallico freddo (di norma CuBe o CuZr) posto in rapida rotazione. La tecnica PFC è assai usata per ottenere campioni sotto forma di nastro, con larghezza variabile da 1 - 2 mm fino a 100 - 150 mm, spessore tipico 10 - 60 μ m e lunghezza che può arrivare agevolmente a qualche centinaio di metri.

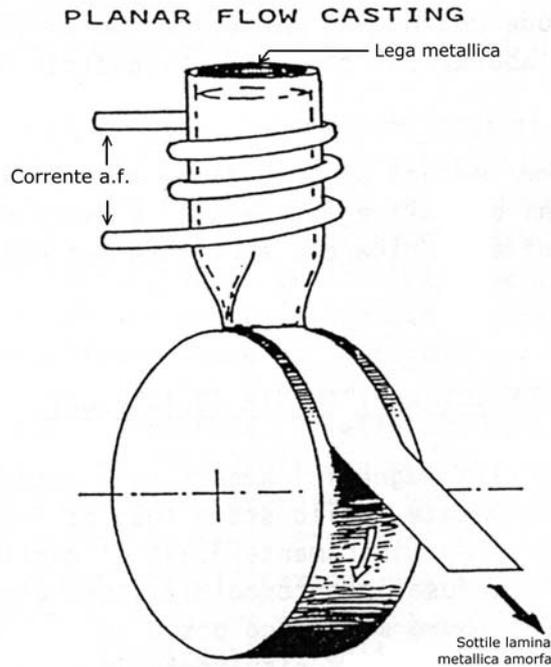


Fig. - Schema del metodo di solidificazione ultrarapida noto come "Planar Flow Casting": la lega fusa (in genere per riscaldamento a induzione) viene eiettata da una fenditura, posta sul fondo del crogiolo, contro la superficie laterale di un tamburo metallico in rapida rotazione. La distanza tra fenditura e tamburo è di pochi decimi di mm. Si ottengono tipicamente nastri continui molto sottili (spessori di 2-5 centesimi di mm) di larghezza variabile tra qualche mm e qualche decina di cm. La struttura atomica del solido così ottenuto è amorfa, e non cristallina, se la lega ha opportune composizioni, e se la velocità di raffreddamento è stata sufficientemente elevata.

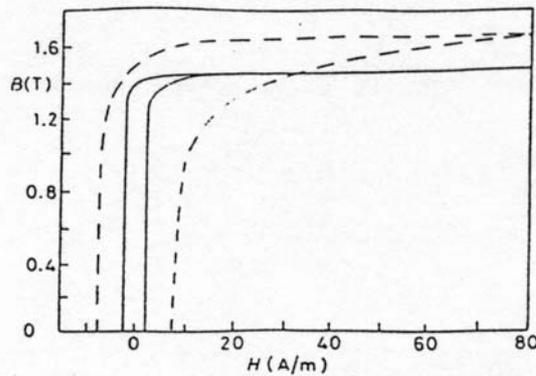
Con una composizione $Fe_{78}B_{13}Si_9$ (percentuali atomiche) si sono ottenuti presso l'Istituto Elettrotecnico Galileo Ferraris di Torino nastri spessi $30\ \mu m$ e largo 5 mm, mediante la tecnica PFC. Le proprietà fisiche fondamentali di tale lega sono nettamente superiori a quelle di una lega cristallina FeSi 3% a grani orientati di alta qualità. Questo confronto mette in evidenza il peculiare accoppiamento di alta resistenza meccanica ed ottime proprietà magnetiche dolci nella lega amorfa. Entrambi gli effetti traggono origine dalla struttura atomica disordinata, che da un lato non permette il formarsi delle dislocazioni e dall'altro sopprime l'anisotropia magnetocristallina. Per lo stesso motivo la resistività elettrica è elevata, con ovvi vantaggi dal punto di vista della perdita. Svantaggi sono per contro associati alla bassa induzione di saturazione, al basso valore della temperatura di Curie ed alla intrinseca instabilità strutturale dello stato amorfo.

Le leghe magnetiche amorphe sono generalmente suddivise in due classi principali: leghe a base Fe e leghe a base Co. Le prime sono caratterizzate da un alto valore della costante magnetostrittiva λ e, di conseguenza, da un'alta sensibilità agli sforzi applicati ed agli sforzi interni congelati durante il processo di solidificazione rapida. In certe applicazioni, quali quelle dei sensori, questa, sensibilità è apprezzata. Nelle applicazioni in cui contano soprattutto i valori di permeabilità e di perdita (induttori, trasformatori) l'alto valore di λ può costituire un inconveniente, a causa dell'anisotropia indotta dallo sforzo, che comporta un deterioramento delle proprietà del dispositivo. In questi casi si procede generalmente ad un processo di ricottura in campo magnetico longitudinale, ad una temperatura attorno ai $350\ ^\circ C - 400\ ^\circ C$, che induce allo stesso tempo un effetto di rilassamento degli sforzi interni ed una anisotropia longitudinale.

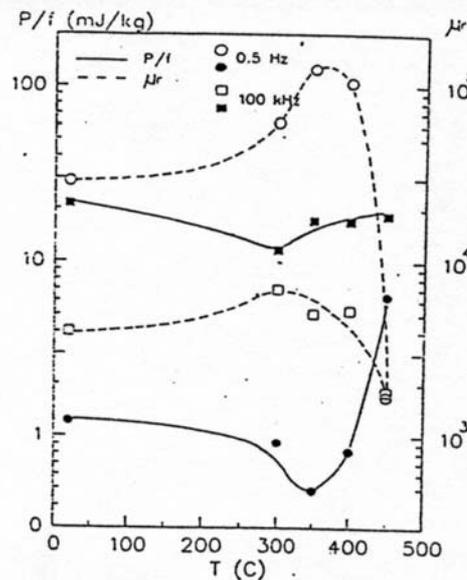
Conseguentemente le perdite si abbassano e la permeabilità aumenta. Le proprietà magnetiche subiscono però un rapido deterioramento dopo ricottura ad alta temperatura. L'indagine strutturale, tipicamente condotta con metodi di diffrazione a raggi X e microscopia elettronica, permette di associare tale effetto alla comparsa di una fase cristallina FeSi, che ostacola il moto delle pareti di Bloch. Un'ulteriore conseguenza

deleteria della ricottura è la perdita delle ottime proprietà meccaniche del lamierino, con la comparsa di una apprezzabile fragilità. Per questo motivo la ricottura finale è di norma eseguita sul nucleo finito.

Le leghe a base Co presentano proprietà assai simili a quelle dei migliori lamierini FeNi. Esse infatti possiedono anisotropia evanescente, dell'ordine di $10^{-8} - 10^{-7}$, che comporta una riduzione della perdita rispetto alle leghe amorfe a base Fe di circa un ordine di grandezza. Le leghe a base di cobalto hanno una composizione che si differenzia da $Fe_{78}Bi_{13}Si_9$ e contengono spesso ancora percentuali di ferro, come in $Fe_4Co_{71}B_{15}Si_{10}$. Oltre ad una relativa insensibilità agli sforzi interni ed applicati, le leghe a base Co si prestano a specifici trattamenti in campo magnetico, mediante i quali si può drasticamente modificare la forma della curva di magnetizzazione.



Confronto fra cicli di isteresi statici di un lamierino FeSi 3 % GO (---) e di un nastro amorfo $Fe_{78}B_{13}Si_9$ (—). Il lamierino amorfo è stato sottoposto a ricottura in campo magnetico longitudinale.



Dipendenza della perdita a 0.5 T e della permeabilità relativa, misurate alle frequenze di 0.5 Hz e 100 kHz, dalla temperatura di ricottura in una lega amorfa $Fe_{78}B_{13}Si_9$.

MATERIALI PER REGISTRAZIONE MAGNETICA

La necessità di memorizzare le informazioni ha costituito un problema che ha accompagnato tutto lo sviluppo della civiltà.

Negli anni più recenti la necessità di memorizzare elevate quantità di dati e di trasferirli rapidamente informazioni audio e video, ha sviluppato enormemente l'utilizzo delle memorie di massa. In particolare le

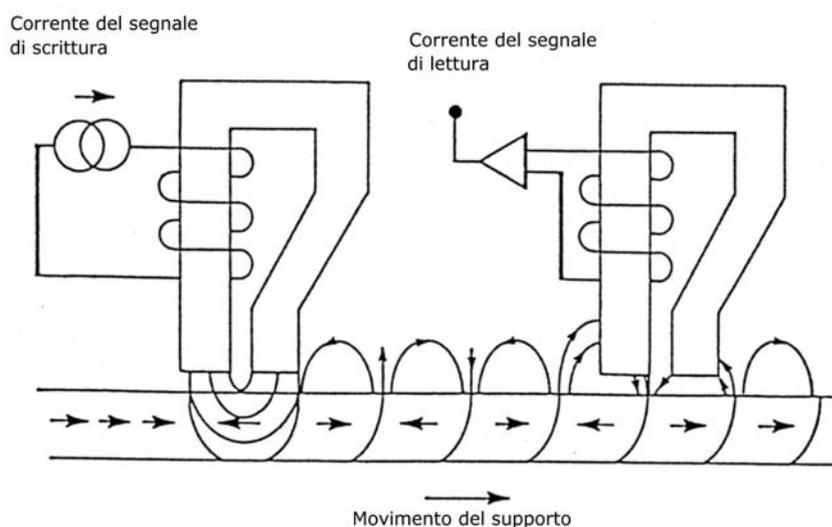
memorie magnetiche, per la loro caratteristica di essere cancellabili e non volatili ed il loro basso costo, sono quelle che hanno avuto il più grande sviluppo e sulle quali si è concentrata una grande attività di ricerca volta a migliorarne le caratteristiche, quali la risposta in frequenza, il tempo di accesso, la densità di informazione e l'affidabilità.

L'idea di associare un'informazione allo stato di magnetizzazione di un ferromagnete è dovuta a Poulsen e risale al 1898; in seguito con l'introduzione dei tubi a vuoto (1920) nasce il magnetofono; nel 1927 nasce il primo nastro magnetico e nel 1940 in Germania vengono messe a punto le moderne tecniche di registrazione. Nel 1955 viene messo a punto dalla IBM il primo esempio di disco rigido da utilizzare in parallelo a macchine di calcolo. Ai nostri giorni l'uso generalizzato delle tecniche informatiche e la diffusione capillare della registrazione audio e video hanno sviluppato enormemente il mercato di tali mezzi al punto tale che il fatturato complessivo dei sistemi di registrazione magnetica è valutato essere maggiore di quello dei semiconduttori.

In sintesi i materiali per registrazione magnetica devono possedere alcune caratteristiche come

- Il campo coercitivo H_c alto per resistere a smagnetizzazioni accidentali, ma non troppo per non richiedere alte correnti in fase di cancellazione.
- La induzione residua B_r elevata per dare in lettura un segnale soddisfacente.
- La permeabilità nel primo quadrante deve essere elevata, ossia si devono ottenere alte induzioni in fase di lettura e in fase di scrittura con bassi H .
- L'induzione residua e l'induzione di saturazione devono essere il più possibile uguali. Definendo B_r/B_c il rapporto di quadratura, esso deve essere il più possibile vicino a 1.
- Il materiale non deve essere meccanicamente troppo duro per non danneggiare le testine per abrasione.
- Le particelle magnetiche monodominio sono di solito in forma di ago e vengono incluse nel nastro in modo tale da esaltarne la anisotropia (—> tutti gli aghi la stessa direzione). In questo modo il ciclo di isteresi tende ad essere quadrato. Anche H_c aumenta in questo modo.

Un mezzo per registrazione magnetica è costituito da un supporto, nastro o disco, sul quale è posto un pigmento magnetico inglobato in resina epossidica (Mylar) o in altri casi un film magnetico opportunamente protetto. Il sistema di registrazione attualmente più utilizzato è quello longitudinale nel quale la direzione della magnetizzazione del mezzo magnetico è parallela al piano del supporto ed alla direzione di moto del mezzo stesso, come è schematicamente mostrato nella figura.



Talvolta utilizzata è la magnetizzazione con orientazione verticale. La registrazione analogica è più complessa a causa delle caratteristiche non-lineari del materiale, che porterebbero a distorsioni inaccettabili. Si sovrappone allora al segnale analogico un segnale di alta frequenza e ampiezza. Così il materiale magnetico non lavora nell'intorno dell'origine e la distorsione viene ridotta.

Le polveri per registrazione utilizzate più diffusamente sono ossidi ferrimagnetici quali $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) con struttura cubica del tipo spinello (leggermente deformata in tetragonale) o CrO_2 . Fe_2O_3 presenta un campo coercitivo di 3000 – 5000 A/m e viene usato per nastri audio e per floppy/hard disk. Sostituendo una parte del ferro con cobalto (fino al 10%) si arriva a H_c di 12000 A/m e il materiale è utilizzato per i nastri video. Le particelle di qualche micron o meno di dimensione hanno forma aciculare, forma che conferisce alla particella anisotropia e quindi coercitività. Le particelle aciculari di solo sono monodominio. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ è una forma allotropica dell'ossido di ferro a struttura cubica tetragonalmente distorta.

È un materiale ferrimagnetico e viene preparato mediante precipitazione del precursore, riduzione e ossidazione. Nella precipitazione del precursore da soluzioni di sali ferrosi per aggiunta di alcali ed aria, si ottiene un precipitato di ossido di ferro idrato ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ goethite) di forma aciculare. La goethite così prodotta viene ridotta a magnetite in corrente di idrogeno e acqua o CO/CO_2 a temperature relativamente basse in modo da mantenere la forma aciculare delle particelle di partenza (350-450°). Infine, la magnetite aciculare viene ossidata a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in aria a temperature in cui si ha formazione di $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) anziché $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ematite).

CrO_2 presenta un H_c di 4000 - 9000 A/m e viene usato per cassette audio di qualità. Presenta l'inconveniente di essere abrasivo e di usurare le testine di lettura. Il biossido di cromo viene prodotto con un processo ad alta pressione (350 atm) e a $\sim 350^\circ\text{C}$ da una miscela di ossidi di cromo in presenza di catalizzatori opportuni che permettono l'ottenimento di CrO_2 a sotto forma di particelle a morfologia aciculare.

Altri materiali per registrazione sono particelle metalliche di ferro o sue leghe. Entrambi questi materiali per problemi legati al loro comportamento magnetico o alla loro stabilità chimica non hanno avuto un ampio sviluppo. Presentano H_c molto elevato (fino a 20000 A/m) e richiedono testine speciali per la cancellazione. Negli ultimi anni si è affacciato sul mercato dei mezzi per registrazione un nuovo materiale ferrimagnetico: la ferrite di bario (ferrite esagonale) con formula chimica $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Tale materiale per le sue caratteristiche magnetiche, chimiche e morfologiche pare avere ottime possibilità per sostituire i materiali tradizionali in applicazioni che richiedano elevata densità di informazioni, basso rumore e buona risposta alle alte frequenze. Va inoltre sottolineato che la ricerca nel campo della registrazione magnetica, non solo si è mossa nella direzione di sviluppare nuovi materiali idonei alle tecnologie di registrazione esistenti, ma pure nel tentativo di individuare nuove tecniche di registrazione magnetica. Quella che pare essere più promettente è la registrazione magnetooptica. Esistono già sul mercato sistemi di registrazione che utilizzano questa nuova tecnologia, sistemi che per i bassi tempi di accesso nella ricerca dei dati e la possibilità di rimuovere il supporto magnetico, risultano essere concorrenziali con gli attuali hard-disk utilizzati nei computers.

Tecnologia di produzione

I materiali impiegati per questi usi presentano valori di coercitività piuttosto bassi e valori di B_r più elevati possibile per ottenere la maggior sensibilità di riproduzione. Il nastro è costituito da un substrato di poliestere flessibile su cui viene depositato uno strato dello spessore di 3-10 μm contenente particelle magnetiche monodominio immerse in una matrice organica (vernice).

La preparazione di un nastro magnetico viene effettuata mediante varie fasi. Nella prima fase (miscelazione e dispersione), il materiale magnetico viene miscelato con i componenti organici in mulini a microsferi in modo da ottenere una vernice facilmente spalmlabile in cui tutte le particelle siano avvolte da un velo di matrice organica. Successivamente si esegue la spalmatura con apposite macchine spalmatrici che versano la vernice magnetica su un supporto di poliestere. Il nastro di supporto ha uno spessore che va da 8 a 20 μm a seconda del tipo di nastro, ed una larghezza di 12-70 cm a seconda della potenzialità della macchina. Una serie di rulli e di lisciatori magnetici provvedono alla lisciatura della vernice fino allo spessore desiderato (da 4 a 12 μm). Il nastro entra poi tra le espansioni del magnete che provvede all'orientamento delle particelle ed infine entra nel forno di essiccamento.

Nella fase finale del processo si effettuano la calandratura e il taglio. Uscendo dalla spalmatrice, il nastro subisce una compressione in apposite calandre ed infine passa alla sezione taglio ove viene ridotto alle

dimensioni volute (3,81 mm per cassetta di registrazione, 6,5 mm per bobine, ecc.). I materiali che vengono comunemente impiegati nella registrazione magnetica devono avere un valore di H_c sufficiente per mantenere la magnetizzazione ma non troppo elevato perché in tal caso il campo delle testine non sarebbe sufficiente a produrre l'inversione della magnetizzazione o la cancellatura. I valori di H_c delle più note polveri magnetiche per registrazione ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CrO_2) possono essere elevati notevolmente per via della loro anisotropia di forma fino a 22 kA/m. Essi sono infatti costituiti da particelle aciculari ed il valore di H_c è tanto più elevato quanto maggiore è il rapporto lunghezza-diametro delle particelle.

Capitolo 12 : Materiali magnetici (II)

Perdite magnetiche nei lamierini

Quando un materiale ferromagnetico è sottoposto a un flusso variabile da luogo a perdite, ossia dissipa energia che trasforma in calore. Si consideri un circuito magnetico chiuso (come si verifica per i nuclei dei trasformatori) a sezione S costante, sul quale siano uniformemente distribuite N spire su tutta la lunghezza l .

Con buona approssimazione si può immaginare che tutto il flusso generato dall'avvolgimento si chiuda esclusivamente entro il materiale ferromagnetico e che esso costituisca un tubo di flusso. Per semplificare l'argomento si supponga che la resistenza dell'avvolgimento sia nulla, cioè non vi siano perdite nel rame.

Logicamente questa seconda ipotesi è assurda poiché l'avvolgimento può presentare una resistenza piccola però mai nulla, tuttavia è molto facile tener conto delle perdite che per effetto Joule si verificano nel rame. Se all'avvolgimento si applica una tensione alternata sinusoidale V , essa sarà unicamente equilibrata dalla f.c.e.m. dovuta alla variazione del flusso nel materiale ferromagnetico.

$$V = j \cdot \omega \cdot \Phi_{\max} \cdot N / \sqrt{2} = j \cdot \omega \cdot S \cdot N \cdot B_{\max} / \sqrt{2}$$

Il valore della tensione applicata all'avvolgimento determina quindi il valore massimo dell'induzione e conseguentemente, conoscendo la curva di normale magnetizzazione del materiale, dal punto di lavoro, è possibile conoscere il valore del campo magnetico

$$H_{\max} = N \cdot I_{\max} / l$$

quindi il valore della corrente necessaria a mantenere questo flusso.

Sperimentalmente si constata che la corrente (I_0) che circola nell'avvolgimento non è in fase con il flusso e quindi in quadratura con la tensione, ma è in ritardo rispetto alla tensione applicata di un angolo $\varphi < \pi/2$ e quindi in anticipo di un angolo

$$\delta = \pi/2 - \varphi$$

rispetto al flusso.

Ne deriva che si ha dissipazione di potenza :

$$P = V \cdot I \cdot \cos(\varphi)$$

cioè si hanno delle perdite nel materiale ferromagnetico.

Queste perdite sono dovute a vari fenomeni (correnti parassite, isteresi, viscosità), si determinano sperimentalmente e si riferiscono ad 1 Kg di materiale perciò si esprimono in watt/Kg. Le perdite dovute alle correnti parassite assumerebbero dei valori proibitivi se il nucleo magnetico fosse massiccio, perciò tutti i nuclei usati in circuiti alimentati con tensioni alternate sono « laminati », cioè formati con lamierini, normalmente, per la frequenza industriale, dello spessore di 0,3 mm (lamiera direzionali) oppure 0,35 e 0,5 (lamiera anisotrope).

Le perdite crescono approssimativamente col quadrato dell'induzione e dipendono dalla frequenza, per cui vengono di solito rappresentate con curve, in funzione dell'induzione, per frequenze di 50 (oppure 60) Hz ma si fa soprattutto riferimento alle perdite che risultano all'induzione di 1 Tesla per i lamierini anisotropi (≈ 1 W/Kg a 50 Hz) e all'induzione di 1,5 T per le lamiere direzionali (≈ 1 W/Kg a 50 Hz).

Perdite per correnti parassite

Quando un materiale magnetico è attraversato da un flusso variabile presenta delle perdite per effetto delle correnti parassite.

La variazione del flusso, per la legge dell'induzione

$$e = - d\Phi/dt$$

genera una f.e.m. e , conseguentemente, una corrente che circola nel materiale magnetico, provocando un riscaldamento per effetto Joule.

Per calcolare le perdite in un lamierino, di spessore δ trascurabile rispetto alla larghezza « a » ed alla lunghezza « l », si supponga che in esso l'induzione B , uguale in tutti i punti, vari con legge sinusoidale :

$$B = B_{\max} \cdot \sin(\omega t)$$

e che le linee di flusso siano dirette secondo la direzione coincidente con la lunghezza l .

La f.e.m. indotta e le correnti si manifestano in piani perpendicolari alla direzione determinata dalle linee di induzione, negli infiniti circuiti che si possono considerare nel materiale magnetico.

Si può dimostrare che per ogni unità di volume del materiale magnetico costituito dai lamierini impaccati, per effetto delle correnti parassite si dissipa la potenza P pari a :

$$P = \omega^2 \cdot \delta^2 \cdot B_{\max}^2 / 24 \cdot \rho$$

Perdite per isteresi

Quando il materiale ferromagnetico si trova immerso nel campo magnetico creato da una corrente alternata di frequenza f , in ogni periodo il materiale descrive un ciclo di isteresi la cui area rappresenta l'energia W (riferita a 1 m³ di materiale) dissipata in calore. La potenza dissipata per isteresi risulterà perciò

$$P_{\text{ist}} = W \cdot f$$

La potenza dissipata per isteresi viene riferita all'unità di peso e si misura in watt/kg, quindi

$$P_{\text{ist}} = W \cdot f / P_{\text{sp}}$$

Anche le perdite per isteresi si determinano sperimentalmente, tracciando per un determinato valore di induzione massima il ciclo di isteresi e misurandone l'area. A puro titolo di informazione si ricorda la formula di Steinmetz

$$P_{\text{ist}} = K \cdot f \cdot B^x$$

che permette di calcolare approssimativamente le perdite per isteresi, note le costanti K ed x caratteristiche di ogni materiale.

E' interessante notare che per i lamierini al silicio, usati per i nuclei dei trasformatori è $x \approx 2,2$; quindi anche le perdite per isteresi crescono, approssimativamente, con il quadrato dell'induzione.

Perdite addizionali

Se si misurano le perdite totali di un lamierino, e da esse si sottraggono le perdite per isteresi e le perdite per correnti parassite ricavate dal calcolo, non si trova zero, ma quasi sempre risultano ancora delle perdite definite perdite residue o addizionali. Non è ben chiara che cosa esse siano dovute e si attribuiscono ad una specie di «viscosità» intesa però in un senso molto più generale della viscosità vera e propria. Tali perdite residue possono anche essere dello stesso ordine di grandezza delle perdite per isteresi, e sono praticamente proporzionali alla frequenza.

In genere interessano solo le perdite globali, o totali, cioè tutte le perdite che si verificano nei lamierini senza distinzione tra quelle dovute alle correnti parassite e quelle dovute all'isteresi magnetica. Solo in rari casi si opera la separazione delle perdite, cioè si cerca il contributo dovuto a ciascun tipo di perdita. Ciò è possibile, anche se direttamente si misurano solo le perdite totali in quanto le perdite per isteresi (in cui si includono anche le perdite per viscosità) crescono linearmente colla frequenza, mentre quelle dovute alle correnti parassite crescono col quadrato della frequenza, a parità di induzione massima. Indicando con k_1 e k_2 due costanti da determinare, possiamo esprimere le perdite totali quale somma delle perdite per isteresi e delle perdite per correnti parassite nella forma :

$$P_t = P_{ist} + P_{corr.p} = k_1 \cdot f + k_2 \cdot f^2$$

Normalmente si eseguono misure a diverse frequenze, anche se dal punto di vista matematico basterebbero due sole misure a due frequenze diverse. Si riportano in diagramma i risultati sperimentali nella forma :

$$P_t / f = k_1 + k_2 \cdot f$$

in modo da ottenere una retta individuata dall'insieme di punti che corrispondono alle diverse misure, dalla quale è facile ricavare i termini incogniti k_1 e k_2 .

MATERIALI POLVERIZZATI E FERRITI

Materiali per frequenze elevate

Lo sviluppo di questi materiali è dovuto alla necessità nel campo delle frequenze elevate, di usare materiali magnetici aventi resistività particolarmente alta, per ridurre l'effetto delle correnti parassite.

Per una determinata frequenza e per un determinato valore della induzione, i soli mezzi per ridurre l'entità delle correnti parassite consistono nel ridurre lo spessore dei lamierini e nell'aumentare la resistività del materiale. Non è possibile spingere la laminazione oltre un certo valore (mm 0,05) in quanto il costo aumenta, si riduce il rapporto tra il volume del materiale magnetico e il volume totale occupato dal materiale, cioè il fattore di riempimento, ed inoltre esiste un limite al di sotto del quale non è più possibile maneggiare le lamiere.

I materiali ferromagnetici metallici prodotti su scala commerciale hanno resistività dell'ordine di 10 - 100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ e tutti gli sforzi fatti per aumentarne ulteriormente la resistività hanno avuto scarso successo mentre nel campo delle comunicazioni elettriche, e, in particolare della telefonia, con l'avvento delle onde vettrici si usano frequenze sempre più elevate, accentuando così il problema delle perdite per correnti parassite e pretendendo dai materiali caratteristiche sempre migliori.

Nei sistemi ad onde vettrici, per separare le onde a diversa frequenza, si usano filtri con bobine la cui induttanza deve rimanere costante al variare della frequenza. Inoltre, per utilizzare nel modo migliore le induttanze è necessario che tutte le cause dissipative siano minime, cioè si richiede una piccola resistenza ohmica degli avvolgimenti, e quindi un limitato numero di spire, compensate da una elevata permeabilità del materiale ferromagnetico e da piccole perdite.

Materiali polverizzati

Un importante progresso si è conseguito con la costituzione di nuclei magnetici formati con materiali metallici polverizzati, in cui le particelle metalliche, finemente suddivise, sono tenute insieme da un mezzo isolante. In questo modo si riducono notevolmente le perdite per correnti parassite ma, purtroppo, si riduce anche la permeabilità del nucleo, in quanto il mezzo isolante, interposto tra le varie particelle per isolarle elettricamente, costituisce un traferro distribuito entro il materiale magnetico.

I materiali più usati per tali polveri sono: il ferro puro, le leghe di Fe-Si-Al (13% di Al; 47% di Si) e le leghe ad alta permeabilità quali il permalloy al molibdeno (2% di Mo, 82% di Ni, 16% di Fe). Le polveri formate

col permalloy sono le più costose, ma presentano permeabilità più elevate. Il materiale viene ridotto in particelle molto fini del diametro da 10 - 100 μm , poi le polveri vengono setacciate, mediante setacci aventi diversi numeri di maglie per unità di superficie in modo da separare le varie particelle a seconda della loro grandezza. Le polveri più fini si utilizzano fino a frequenze più elevate che non le polveri a grani grossi, ma i materiali formati con esse presentano una permeabilità più bassa. Le polveri vengono mescolate con leganti inorganici, talvolta in soluzione acquosa, poi portati a temperature tali da eliminare le tensioni interne che si sono generate durante l'operazione di frantumazione e in molti casi anche per ossidare le superfici in modo da isolare reciprocamente i vari grani. Successivamente, mediante pressioni molto elevate ($15 \approx 30 \text{ ton/cm}^2$) vengono pressate in modo da costituire dei nuclei, in genere di forma toroidale, eventualmente smussandone gli spigoli vivi che danneggerebbero gli avvolgimenti, e vengono sottoposti ad un processo di ricottura.

Le ferriti si svilupparono da quando nel 1933 Snoek riuscì a preparare per sintesi allo stato solido, cristalli di svariate ferriti, ottenendo materiali ceramici caratterizzati da resistività molto elevate (anche $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) e permeabilità variabili da 10 a 3000. Le principali tipologie delle ferriti oggi prodotte dall'industria consistono essenzialmente in ferriti di manganese e zinco, ferriti di nichel e zinco e ferriti di magnesio e manganese.

Le ferriti Mn Zn sono prodotte in gradazioni diverse, e sono caratterizzate da elevata permeabilità iniziale, limitate perdite magnetiche e relativamente elevata densità di flusso alla saturazione. A seconda della gradazione possono funzionare a frequenze più o meno elevate, che però non superano 1 MHz. Trovano applicazione nella costruzione di nuclei per bobine, per trasformatori a larga banda, per trasformatori ad alte frequenze. Le ferriti Ni Zn sono caratterizzate da una resistività più elevata per cui possono essere utilizzate per frequenze anche fino a 300 MHz. Le ferriti Mg Mn sono caratterizzate da un ciclo di isteresi rettangolare, per usi speciali.

Le ferriti si presentano come un materiale non poroso, nero, duro, colle stesse caratteristiche delle sostanze ceramiche, chimicamente inerte e insensibile all'umidità. Anche dal punto di vista delle proprietà meccaniche sono molto simili alle ceramiche e, benchè non siano eccessivamente fragili, devono essere maneggiate con precauzione, al fine di evitare scheggiature, specialmente se vi sono spigoli vivi. Per la loro preparazione il materiale di partenza, costituito dagli ossidi degli elementi costituenti, viene prima macinato in polvere finemente suddivisa, poi mescolato nelle opportune proporzioni, compresso in forma di dadi e dischi, o estruso in forma di sbarre e di tubi e quindi sinterizzato ad una temperatura compresa tra 1000 e 1400 $^{\circ}\text{C}$. Dopo il processo di sinterizzazione il materiale non può più essere lavorato se non colla mola, o tagliato col diamante. La resistività varia a seconda del tipo da un minimo di 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ un massimo dell'ordine di 10^5 ; la permeabilità iniziale, da un minimo di 7 ad un massimo di 1400.

Come per tutti i materiali magnetici la permeabilità dipende dalla frequenza e dalla intensità del campo magnetico. Diminuisce continuamente al crescere della frequenza; invece, al crescere dell'induzione, prima aumenta, raggiunge un valore massimo e poi ritorna a diminuire. La variazione della permeabilità in funzione dell'induzione, prima di raggiungere la saturazione, non è però così grande come per i materiali magnetici metallici; anzi, per certi tipi e per determinate frequenze la permeabilità può essere, per intervalli molto vasti, praticamente costante. Essa è però relativamente sensibile alla temperatura. La intensità di magnetizzazione a saturazione è dell'ordine di 0,2 - 0,4 wb/m^2 cioè bassa se paragonata coi materiali metallici: perciò non può trovare applicazioni convenienti in apparecchiature di potenza a basse frequenze. Considerato come materiale isolante possiede una costante dielettrica enormemente elevata, per cui appartiene al gruppo delle sostanze ferroelettriche; tuttavia come dielettrico non può essere utilizzato a causa delle perdite eccessive.

Stabilizzazione dei magneti

In molte applicazioni il magnete deve avere una elevata stabilità, malgrado la presenza di disturbi che tendono a farne variare le caratteristiche. In questi casi si fa subire al materiale un processo di stabilizzazione che permette di avere nel magnete una sorgente di campo magnetico praticamente costante per un tempo illimitato. Quando il magnete deve lavorare con variazioni sensibili di temperatura la stabilizzazione consiste nel far subire al magnete numerosi cicli di temperatura con escursioni anche doppie di quelle a cui sarà successivamente soggetto: analogamente, quando esso verrà a trovarsi sottoposto a vibrazioni, deve,

prima dell'impiego, essere assoggettato a numerose successioni di vibrazioni analoghe, ma più intense di quelle che dovrà subire. Il caso più interessante è però quello in cui il magnete, durante la sua utilizzazione, può essere sottoposto a campi magnetici variabili sia per la presenza di correnti elettriche, sia perché si varia il traferro entro cui esso genera il campo magnetico utilizzato. Questo interessa ad esempio nel caso in cui il magnete costituisca l'induttore di un generatore, in quanto la corrente di armatura crea un campo di reazione, oppure quando può succedere che vari la riluttanza del circuito magnetico, ad esempio se si tolgono gli elementi che servono a guidare il flusso.

La stabilizzazione dei magneti è poi indispensabile nel caso dei magneti per strumenti a bobina mobile, per contatori, o per apparecchiature da cui si richieda elevata precisione e costanza nel tempo. Anche in questo caso il magnete può essere stabilizzato sottoponendolo a cicli di ampiezza superiore a quella a cui si prevede di sottoporre successivamente il magnete. Dopo il trattamento il magnete passa a funzionare in un punto che non sta sul ciclo di isteresi simmetrico, ma su un ciclo di ritorno, lungo il quale gli spointamenti sono praticamente reversibili ma dove, a parità di campo smagnetizzante, l'induzione risulta minore.

Il punto di funzionamento deve anche in questo caso, essere scelto in modo che il magnete possa essere utilizzato nel modo migliore

Magnetizzazione dei magneti permanenti

Il problema della magnetizzazione dei magneti permanenti si riduce alla creazione di un campo magnetico di intensità tale da portare il materiale alla saturazione. Un valore grossolanamente approssimato della intensità del campo che si deve raggiungere per una buona utilizzazione del materiale lo si ricava dal fatto che esso deve essere maggiore di circa 5 volte il campo coercitivo.

Il modo più semplice per magnetizzare un magnete di forma prismatica consiste nel sistemarlo entro un solenoide rettilineo. Poiché il tempo richiesto per la magnetizzazione del magnete è estremamente piccolo, il tempo durante il quale deve passare corrente è quasi sempre inferiore al secondo e quindi si possono usare densità di corrente enormemente più elevate di quelle che solitamente si utilizzano nella pratica. Per utilizzare meglio il flusso generato dalla corrente magnetizzante si può chiudere il circuito magnetico con un giogo di ferro dolce, di grande sezione, nel cui traferro, quasi sempre regolabile, viene introdotto il magnete.

Quando il circuito magnetico ha una forma complicata, in genere si cerca di chiudere il circuito magnetico con ferro dolce e gli avvolgimenti si fanno direttamente sul magnete. Specialmente in questi casi, per economia di tempo e per mancanza di spazio, si devono usare avvolgimenti con poche spire e per conseguenzacorrenti magnetizzanti particolarmente intense. Per ottenere correnti unidirezionali particolarmente intense (parecchie migliaia di ampere) si fa uso di un trasformatore il cui primario viene alimentato da una corrente continua; dalla variazione del flusso che si provoca interrompendo la corrente primaria si può ottenere nel secondario una corrente molto intensa. Naturalmente la corrente primaria deve essere interrotta con opportuna cautela, al fine di evitare le conseguenze delle sovratensioni indotte.

Si usano talvolta circuiti 'ignitron' che permettono il passaggio di una corrente molto intensa (centinaia di ampere) fornita da un generatore di corrente alternata, durante un solo semiperiodo.

Capitolo 13 : La polarizzazione dielettrica

Caratteristiche dei materiali isolanti.

I materiali isolanti servono, fondamentalmente a obbligare la corrente a seguire determinati percorsi, impedendole quelli nello spazio da essi occupato; a mantenere differente di potenziale tra conduttori diversi interponendosi fra essi; ad accumulare nel proprio volume una certa quantità di energia elettrostatica.

Le proprietà essenziali che si pretendono in ordine alle suddette esigenze sono: conducibilità elettrica estremamente ridotta, elevata rigidità dielettrica, costante dielettrica opportuna (grande o piccola a seconda delle applicazioni), nonché per l'uso in corrente alternata, piccole perdite dielettriche.

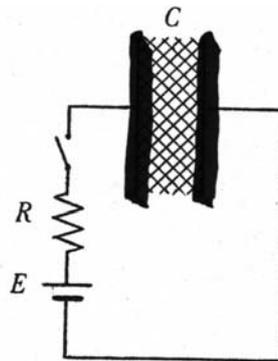
Per l'impiego dei materiali isolanti quali elementi costitutivi di macchine o di strumenti essi devono possedere buone proprietà meccaniche, cioè siano elastici, flessibili ed abbiano una buona resistenza alla trazione e alla compressione. Si desidera inoltre che il materiale isolante abbia buone proprietà termiche: stabilità al calore, resistenza agli archi, scarsa o nulla combustibilità piccolo coefficiente di dilatazione.

Con riferimento alle condizioni ambientali il materiale isolante deve essere tale da non assorbire umidità, non subire rigonfiamenti, contrazioni o alterazioni per effetto dell'umidità atmosferica. Con riferimento alle caratteristiche chimiche il materiale deve essere inattaccabile dall'ozono, dagli olii, dagli acidi e dalle basi e non assorbire gas.

I materiali solidi possono essere usati per costruire pezzi che abbiano una ben definita forma (vetri, porcellane, materie plastiche) oppure come rivestimento per isolare materiali conduttori (carta, gomma, vernici, smalti, resine sintetiche). Quelli liquidi, oltre che per rivestimento di conduttori, sotto forma di vernice e smalti, vengono in genere utilizzati come riempitivi per strati vari di conduttori (vernici, compound, olii isolanti). Adempiono a quest'ultimo scopo anche i materiali gassosi come l'aria e altri gas.

Correnti di spostamento.

Si consideri una lastra di materiale isolante perfetto (avente conducibilità nulla), interposta fra due elettrodi (vedi figura). Quando gli elettrodi si collegano con un generatore di tensione dal generatore parte un flusso di cariche elettriche che si fermano sugli elettrodi in quanto le cariche non possono procedere nell'isolante.



Questo flusso continua fino a quando tra gli elettrodi non si abbia una differenza di potenziale uguale alla f.e.m. del generatore, e costituisce una corrente :

$$I = E/R \cdot \exp(-t / RC)$$

il cui valore tende asintoticamente a zero. Dopo un tempo spesso inferiore al μsec la corrente, se non vi fossero altri fenomeni, scende praticamente a zero. Sperimentalmente si può constatare come durante il transitorio una corrente della stessa intensità attraversa anche una qualsiasi sezione del dielettrico, indipendentemente dalla sua natura in particolare anche quando si tratta del vuoto.

Nel caso del vuoto è difficile, forse impossibile, dare una interpretazione del fenomeno che sia accessibile alla nostra mente, si accetta la esistenza di una corrente di densità J , chiamata corrente di spostamento, non legata al moto di particelle, elettroni o ioni, ma unicamente dovuta alla variazione del campo elettrico

$$\mathbf{J} = \epsilon_0 \cdot d\mathbf{E}/dt$$

dove $\epsilon_0 = 1 / 36\pi \cdot 10^9 = 8,86 \cdot 10^{-12}$ F/m è la costante dielettrica del vuoto.

Il vuoto, che costituisce un dielettrico perfetto ed ha una conducibilità nulla non permette il passaggio della corrente solo quando i campi elettrici sono costanti rispetto al tempo. Se in luogo del vuoto si ha un dielettrico qualsiasi, cambia soltanto il valore della costante di proporzionalità tra campo elettrico e densità di flusso di spostamento. Per tutti i materiali la costante dielettrica è maggiore di quella del vuoto. Si suppone che il flusso di spostamento sia la somma del flusso dovuto al vuoto interatomico $D_0 = \epsilon_0 E$ e del flusso dovuto al contributo della materia $P = \chi E$, pure proporzionale al campo elettrico secondo una costante χ definita suscettività:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = (\epsilon_0 + \chi) \cdot \mathbf{E}$$

(Nota: in alcuni testi χ , suscettività elettrica, viene denominata polarizzabilità del dielettrico e prende il simbolo α)

Per quanto si riferisce al contributo della materia alla corrente di spostamento, è facile trovare una spiegazione, conoscendo la struttura della materia. In un materiale isolante qualsiasi la distanza fra le varie particelle cariche, costituenti l'atomo e la molecola, (ioni-elettroni-nuclei) è determinata dal complesso delle reciproche forze di attrazione e di repulsione. Applicando un campo elettrico si altera questo equilibrio e le forze in senso contrario che si esercitano sulle cariche positive e negative provocano uno spostamento di tipo elastico delle varie particelle dando luogo al fenomeno della polarizzazione.

Fino al raggiungimento delle nuove posizioni di equilibrio, lo spostamento delle cariche positive nel senso del campo elettrico applicato, e di quelle negative in senso opposto costituisce la corrente di «spostamento». Nell'interno del materiale, anche dopo la polarizzazione, in un volume qualsiasi (purché grande rispetto alle dimensioni atomiche) il numero delle cariche positive è perfettamente uguale al numero delle cariche negative. Sulla superficie affacciata all'elettrodo positivo invece le cariche negative che per effetto del campo elettrico si sono spostate verso l'elettrodo, non saranno più neutralizzate dalle cariche positive che si sono spostate in senso inverso, e daranno luogo ad una distribuzione superficiale di cariche con densità $-P$.

Analogamente, per lo stesso motivo, sulla faccia opposta del dielettrico (affacciata all'elettrodo negativo) appare una distribuzione superficiale di cariche con una densità P . Questa distribuzione di cariche dovute alla polarizzazione, di segno contrario a quelle distribuite sugli elettrodi tendono a diminuire l'intensità del campo elettrico rispetto a quello che si avrebbe nel caso del vuoto (fig.).

A parità di tensione, e quindi di campo elettrico sull'elettrodo metallico deve aversi un aumento di cariche, per unità di superficie

Costante dielettrica

La costante dielettrica relativa (o permittività relativa) di un dielettrico ϵ_R è definita come il rapporto tra la permittività ϵ del dielettrico e la permittività ϵ_0 del vuoto,

$$\epsilon_R = \epsilon / \epsilon_0$$

Se un dielettrico di permittività relativa ϵ_R viene inserito tra le facce piane e parallele di un condensatore, di area A e poste a distanza ' d ' piccola rispetto ad A , la sua capacità sotto vuoto C_0 pari a

$$C_0 = \epsilon_R \cdot A/d$$

diventa in presenza del dielettrico

$$C = \epsilon \cdot A/d = \epsilon_R \epsilon_0 \cdot A/d = C_0 \cdot \epsilon_R$$

in altre parole il dielettrico interposto fa aumentare la capacità del condensatore di un fattore ϵ_R .

Per definizione di capacità e di intensità di corrente si può scrivere:

$$V = Q/C = \int I \cdot dt / C, \text{ differenziando la quale si ottiene:}$$

$$I = C \cdot dV/dt$$

che esprime l'intensità di corrente attraverso il condensatore. Se si usa una tensione sinusoidale del tipo $V = V_0 \cdot \sin(\omega t)$, dove V_0 è il valore massimo della tensione, $\omega = 2\pi f$, essendo f la frequenza e ' t ' il tempo, allora si può scrivere:

$$I = CV_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t).$$

Quindi si deduce che la corrente precede la tensione di 90° , ossia è sfasata di un quarto di ciclo. Questo vale solo per il caso ideale, cioè quando nel condensatore vi è un dielettrico privo di perdite. Nel caso invece di un dielettrico reale, la corrente precede la tensione di $90^\circ - \delta$, dove l'angolo δ è una misura della perdita di potenza del dielettrico, data da

$$\text{Perdita di potenza} = \pi \cdot f \cdot \epsilon_R \cdot V_0^2 \cdot \tan(\delta).$$

Tale ritardo di fase della corrente in un condensatore è formalmente analogo al caso dell'anelasticità, dove la deformazione ritarda rispetto allo sforzo. Il prodotto $\epsilon_R \cdot \tan(\delta)$ viene detto fattore di perdita e $\tan(\delta)$ tangente di perdita o fattore di dissipazione. Il fattore di perdita caratterizza allora l'utilità di un materiale come dielettrico o come isolante; in entrambi i casi è desiderabile una bassa tangente di perdita.

La costante dielettrica dell'aria, alla pressione normale, differisce da quella del vuoto di circa il 0,06% solamente, perciò praticamente la costante dielettrica (relativa) di tutti i gas si può considerare uguale a 1 mentre quella dei liquidi e dei solidi è sempre maggiore. Il valore della costante dielettrica è il dato più importante per caratterizzare il comportamento del dielettrico in un campo elettrico. La costante dielettrica malgrado il suo nome, non è affatto costante, ma dipende dalla temperatura e anche dalla frequenza, in genere essa cresce leggermente al crescere della temperatura e diminuisce al crescere della frequenza. Appare quindi giustificata la proposta avanzata da molti fisici di denominarla più logicamente permittività o permeabilità di elettrica, in analogia alle denominazioni corrispondenti usate per i materiali magnetici. Se tra gli elettrodi di un condensatore, successivamente si introducono isolanti diversi, a parità di tensione applicata, nel condensatore vengono ad accumularsi quantità di elettricità diverse tanto più grandi quanto maggiore è la costante dielettrica dell'isolante interposto.

La costante dielettrica, per conseguenza, caratterizza la densità di energia elettrica che, per effetto del campo elettrico, si può accumulare nell'isolante e la densità della corrente di polarizzazione nel dielettrico interposto tra due armature a cui sia applicata una tensione alternata. Il valore della costante dielettrica interessa non solo per la costruzione dei condensatori, ma anche nell'isolamento di sistemi di conduttori. Anzi queste due applicazioni dei materiali isolanti, la costruzione dei condensatori e l'isolamento dei sistemi di conduttori richiedono al dielettrico, per quanto si riferisce alla costante dielettrica, delle caratteristiche opposte. Per la costruzione dei condensatori si desiderano dielettrici aventi elevata costante dielettrica al fine di avere dei

condensatori di dimensioni ridotte, con capacità notevoli, mentre nell'isolamento dei conduttori di qualsiasi tipo e specialmente dei cavi si desidera avere una costante dielettrica piccola per ridurre l'accoppiamento capacitivo fra i vari conduttori o tra i conduttori e la terra.

Fattori influenzanti la costante dielettrica

La costante dielettrica o permittività relativa ϵ_R dipende essenzialmente dal grado di polarizzazione (o spostamento del baricentro delle cariche positive e negative) che può avvenire nel materiale. Per l'aria e la maggior parte dei gas a pressione ambiente ϵ_R vale 1, mentre per la maggior parte dei solidi ionici ϵ_R varia da 5 a 10. Nei materiali ferroelettrici, come il titanato di bario (BaTiO_3), ϵ_R varia da 10^3 a 10^4 .

I fenomeni di polarizzazione sono strettamente collegati alla costante dielettrica: questi fenomeni si possono analizzare meglio dividendoli in quattro componenti: elettronica, atomica, dipolare e ionica. La polarizzazione totale, ad ogni frequenza, è la somma dei contributi che ciascun tipo di polarizzazione può dare a quella frequenza

Ogni tipo di polarizzazione è caratterizzato da un suo tempo di rilassamento, che misura il tempo richiesto da quel determinato tipo di polarizzazione per apparire o scomparire. Se questo tempo è relativamente elevato, ad alte frequenze la polarizzazione del materiale non potrà più seguire le variazioni del campo elettrico. Al contrario a basse frequenze sarà possibile per ogni tipo di polarizzazione seguire l'andamento del campo elettrico e la costante dielettrica raggiungerà il suo massimo valore.

Per un determinato tipo di polarizzazione, ad una certa frequenza intermedia, la frequenza di oscillazione tipica del fenomeno di polarizzazione sarà vicina o coincidente con la frequenza del campo elettrico applicato. In tali condizioni la polarizzazione presenterà il massimo ritardo rispetto al campo elettrico e ne risulteranno quindi forti perdite di energia.

1) Polarizzazione elettronica.

Essa è dovuta ad un leggero spostamento della nuvola elettronica caricata negativamente degli atomi relativamente al nucleo caricato positivamente. La polarizzazione elettronica risulta comune a tutti i solidi ed in alcuni, come il diamante, è l'unico contributo alla costante dielettrica, essendo assenti gli altri tre tipi di polarizzazione. Essa necessita di tempi cortissimi per essere attivata ed in alcuni materiali è attiva per questo fino a frequenze superiori alla luce visibile (10^{15} Hz). Viene detta anche polarizzazione ottica. Per conseguenza il tempo di rilassamento è così breve che risulta del tutto trascurabile per le frequenze comunemente considerate in elettrotecnica. Variazioni nella costante dielettrica e manifestazioni di risonanze intervengono solo nella gamma delle frequenze elettromagnetiche ottiche e si manifestano con linee di assorbimento nello spettro di frequenza del visibile o ultravioletto. A tutte le frequenze inferiori (radio, acustiche o industriali) la polarizzazione elettronica porta sempre lo stesso contributo al valore della costante dielettrica.

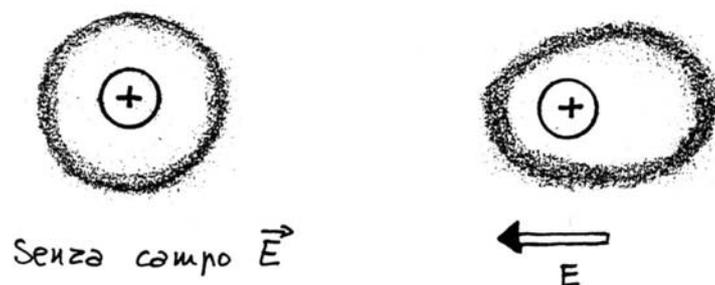


Fig. Polarizzazione elettronica

Nel campo delle frequenze ottiche si fa riferimento, di regola, all'indice di rifrazione n più che al valore della costante dielettrica ma ciò non cambia in quanto la teoria elettromagnetica insegna che, se ϵ e n sono misurati alla stessa frequenza, vale la relazione

$$\epsilon_R = n^2$$

Per la luce visibile l'indice di rifrazione per i solidi e i liquidi in genere varia tra 1,4 e 2,2, per conseguenza si deduce che il contributo della polarizzazione elettronica alla costante dielettrica dei solidi e dei liquidi ha un valore compreso tra 2 e 4.

2) Polarizzazione atomica.

Essa è dovuta ad un leggero spostamento relativo di ioni adiacenti di segno opposto, che si riscontra quindi solo in reticoli di sostanze di tipo ionico o covalente-polare. Essa si genera per lo spostamento in senso contrario degli ioni di segno opposto ed è resa possibile dalla 'elasticità' dei legami chimici. Si manifesta fino a frequenze piuttosto alte, tra le iperfrequenze e l'infrarosso ($10^{11} \div 10^{14}$ Hz). Viene detta anche polarizzazione ionica.

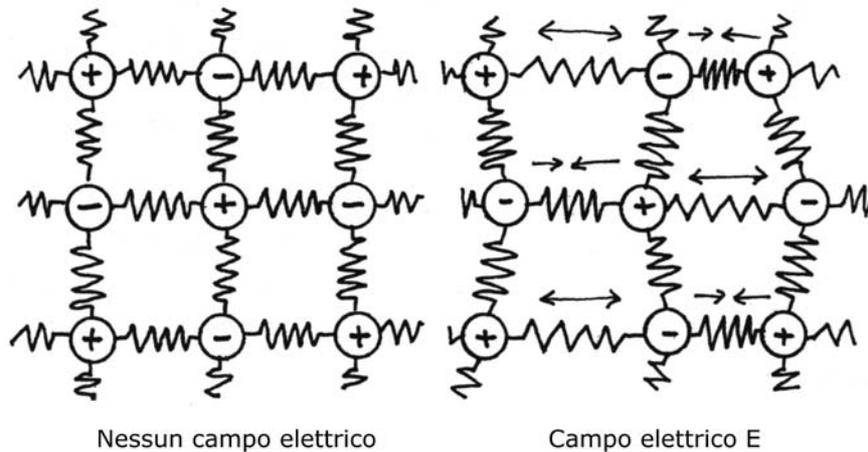


Fig. Polarizzazione atomica

Anche per la polarizzazione atomica, come per quella elettronica, il tempo di rilassamento è estremamente breve, in modo che esso porta un contributo costante al valore della costante dielettrica per tutte le frequenze usate nell'elettrotecnica e la risonanza avviene soltanto nel campo delle radiazioni infrarosse. Il contributo della polarizzazione atomica è sempre molto piccolo, il più delle volte trascurabile, di modo che i due tipi fin qui esaminati di polarizzazione (elettronica e atomica) seguono fedelmente le variazioni del campo elettrico senza ritardo apprezzabile in tutta la gamma delle frequenze industriali, portano un contributo costante al valore della costante dielettrica e provocano perdite quasi sempre trascurabili.

3) Polarizzazione dipolare

Essa si verifica in materiali costituiti da molecole dipolari, come HCl o H₂O, o anche seppure più debolmente, in molecole di dimensioni maggiori che possiedano gruppi polari in grado di ruotare. I relativi dipoli possono modificare la loro orientazione spaziale e tendono ad allinearsi rispetto ad un campo elettrico applicato, con una dipendenza molto marcata con la temperatura. A temperature molto basse infatti i dipoli tendono a 'congelare' in posizioni reticolari, mentre aumentando la temperatura l'agitazione molecolare svincola questi dipoli e li rende disponibili all'orientazione. Ad alte temperature l'agitazione termica tende ad annullare questo fenomeno. Questo tipo di orientazione viene espressa da leggi fisiche analoghe alla suscettività paramagnetica, ad esempio la legge di Curie che assume la forma $\chi(\text{dipol.}) = C \cdot P^2 / T$, dove C è la temperatura di Curie, P il momento di dipolo permanente e T la temperatura assoluta. Questa polarizzazione si manifesta fino a frequenze comprese tra 1 kHz ed 100 Mhz

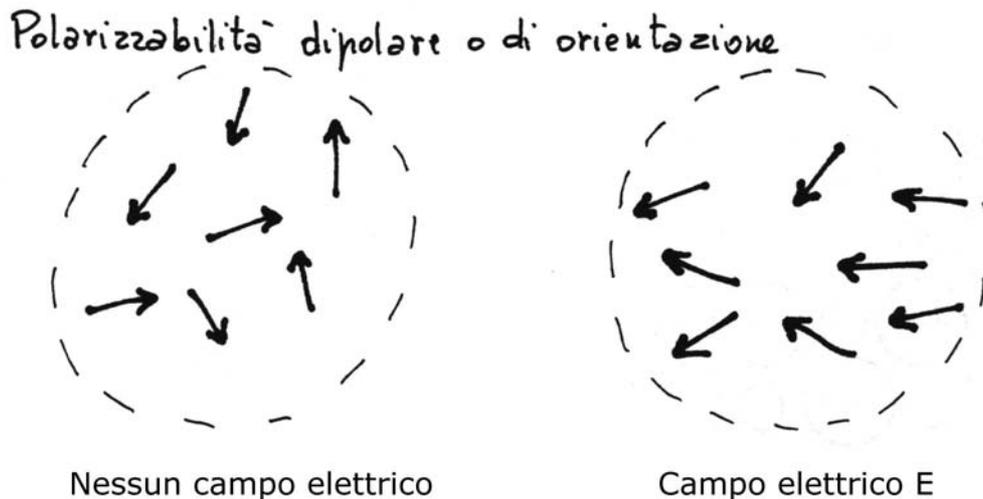


Fig. Polarizzazione molacolare di dipoli permanenti di molecole

Per azione del campo elettrico l'orientazione dei dipoli può anche non essere completa: per questo motivo è possibile il riscaldamento ad alta frequenza di molte sostanze dielettriche polari. Le perdite per polarizzazione a frequenze alte possono anche essere cosiderevoli e portano a riscaldamento anche intenso.

Un esempio comune è il riscaldamento a microonde, che sfrutta l'oscillazione dei dipoli delle molecole di acqua sempre presenti negli alimenti. Il movimento del dipolo che si orienta per azione del campo elettricodisturba quelli vicini e li pone in movimento disordinato, per cui cresce la temperatura all'interno del materiale. Questo tipo di polarizzazione si verifica solo per frequenze di tipo elettrico poichè il suo tempo di rilassamento è dello stesso ordine di grandezza del periodo di queste; non si potrà perciò evidenziare la presenza di dipoli con misure di indici di rifrazione (frequenze ottiche). Ad esempio l'acqua presenta una costante dielettrica a basse frequenze di circa 81, ma l'indice di rifrazione misurato con la luce visibile vale solamente 1,7, valore che corrisponde ad una costante dielettrica di tutt'altro ordine di grandezza; se invece si misura l'indice di rifrazione con onde elettriche a radiofrequenza (es. 1 MHz) si trova un valore di circa 9, il cui quadrato è in ottimo accordo con il valore della costante dielettrica attribuita all'acqua

4) Polarizzazione ionica o interfacciale

Essa si verifica in materiali che non sono dei dielettrici 'ideali' ma nei quali può avvenire una migrazione di carica su distanze macroscopiche. Ad esempio nel cloruro di sodio i cationi migrano preferenzialmente verso l'elettrodo negativo attraverso difetti reticolari, come lacune cationiche provocando l'insorgere di un doppio strato elettrico all'interfase NaCl-elettrodo. Quando tali effetti sono consistenti, il materiale andrebbe considerato più come un conduttore ionico o come un elettrolita solido. Si possono misurare in questi casi costanti dielettriche dell'ordine di grandezza di 10^6 o 10^7 , che però a rigore non dipendono dalla natura dielettrica del materiale ma piuttosto dalla mobilità di alcuni degli ioni che costituiscono il reticolo.

Queste cariche mobili tendono, sotto l'influenza di un campo elettrico, a migrare, concentrandosi attorno alle superfici di discontinuità della struttura, principalmente i bordi di grano. Su queste interfacce viene quindi a crearsi una certa differenza di potenziale. Questo tipo di polarizzazione è il più lento a manifestarsi e può richiedere anche qualche minuto.

Un fenomeno analogo a questo tipo di polarizzazione è la migrazione di ioni in un sottile strato di elettrolita depositato sulle pareti di un condensatore, detto appunto condensatore elettrolitico. Questi condensatori possono raggiungere capacità anche di decine di migliaia di microFarad (il Farad è l'unità di misura della capacità) ma possono essere usati solo con una opportuna polarizzazione.

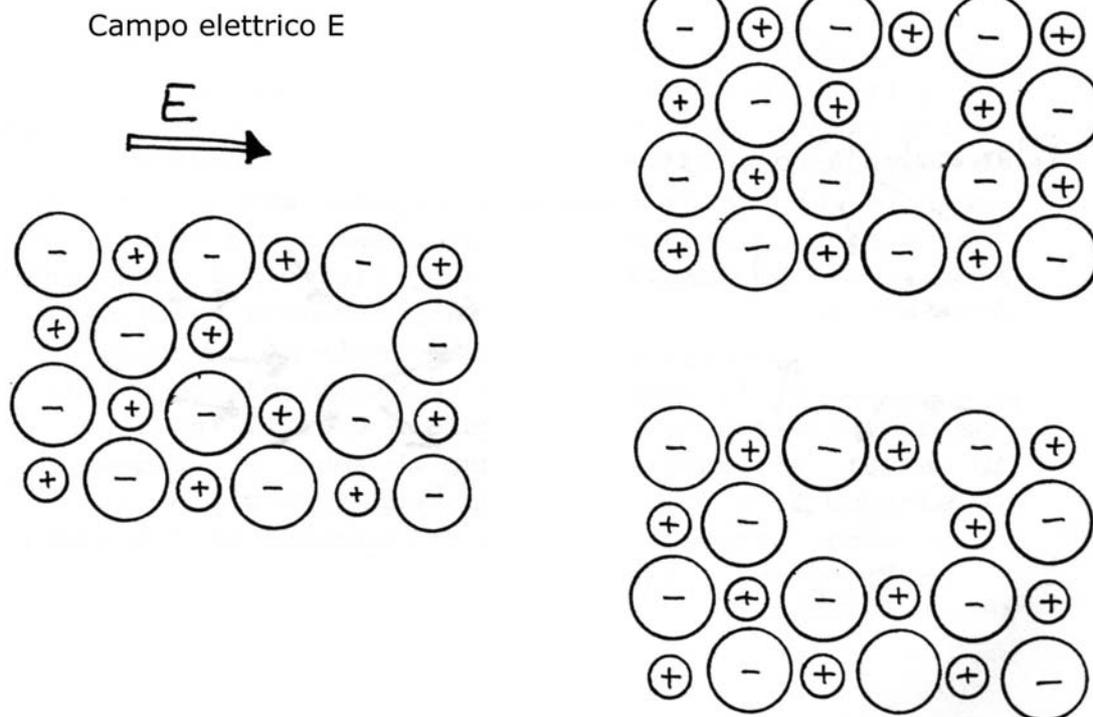


Fig. Polarizzazione ionica o interfacciale

La polarizzabilità totale è data solo in teoria dalla somma delle varie polarizzabilità infatti l'attivazione o meno di un certo fenomeno di spostamento di carica ad una certa frequenza dipende dal suo tempo di rilassamento, e cioè dalla facilità con cui i dipoli possono invertire la loro orientazione quando il campo si inverte. Infatti alcuni meccanismi di polarizzazione non permettono un' inversione sufficientemente rapida nell'orientazione dei dipoli. Il tempo necessario a raggiungere l'orientazione di equilibrio viene detto tempo di rilassamento, ed il suo reciproco frequenza di rilassamento. Quando la frequenza del campo applicato supera quella di rilassamento di un particolare processo di polarizzazione, i dipoli non possono riorientarsi abbastanza velocemente e quel particolare processo si disattiva. Poiché le frequenze di rilassamento dei quattro tipi di processo sono notevolmente diverse tra loro, è possibile anche sperimentalmente separare i diversi contributi, eseguendo misure in un vasto intervallo di frequenze a.c. usando una combinazione di misure capacitive classiche, di misure con microonde e di misure ottiche.

Polarizzazione	Tempo di rilassamento τ (sec.)
elettronica	10^{-16}
atomica	10^{-12}
molecolare	$10^{-3} \div 10^{-8}$
interfacciale	$10^{-1} \div 10^{-3}$

Polarizzabilità in funzione della frequenza
in un ipotetico dielettrico

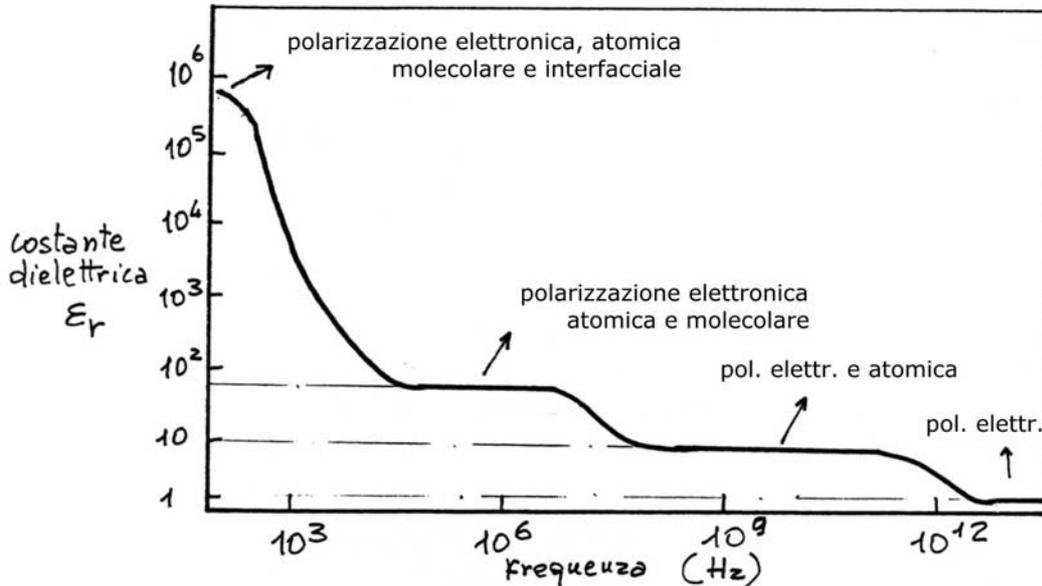


Fig. Attivazione dei quattro meccanismi di polarizzazione in un dielettrici ideale che li possieda tutti e quattro.

A basse frequenze (es. frequenze audio $\approx 10^3$ Hz) tutti quattro i meccanismi di polarizzazione (se presenti) contibuiscono a χ , suscettività elettrica. A frequenze radio ($\approx 10^6$ Hz), gli effetti di carica spaziale non hanno tempo a verificarsi nella maggior parte dei conduttori ionici ed essi sono quindi disattivi. Alle frequenze delle microonde ($\approx 10^9$ Hz) i dipoli non hanno tempo di riallinearsi e si disattivano, mentre la frequenza di rilassamento tipica della polarizzazione ionica è dell'ordine di grandezza della frequenza infrarossa ($\approx 10^{12}$ Hz). Quindi a frequenze superiori all'infrarosso (Visibile, UV) rimane attiva solo la polarizzazione elettronica che si disattiva soltanto alle frequenze del visibile.

Le perdite di energia che si hanno nei dielettrici sono dovute sia alla conducibilità in c.c. ed al rilassamento dei dipoli. Il fattore di perdita ($\epsilon_r \cdot \tan \delta$) di un dielettrico è un'utile indicazione dell'energia dissipata come calore. La massima perdita dielettrica di un particolare tipo di processo di polarizzazione si ha quando il suo periodo di rilassamento è uguale al periodo del campo applicato, cioè quando vi è risonanza. Queste perdite quindi diminuiscono rapidamente ai due lati del massimo, poichè il tempo di rilassamento è grande o piccolo rispetto al periodo del campo applicato.

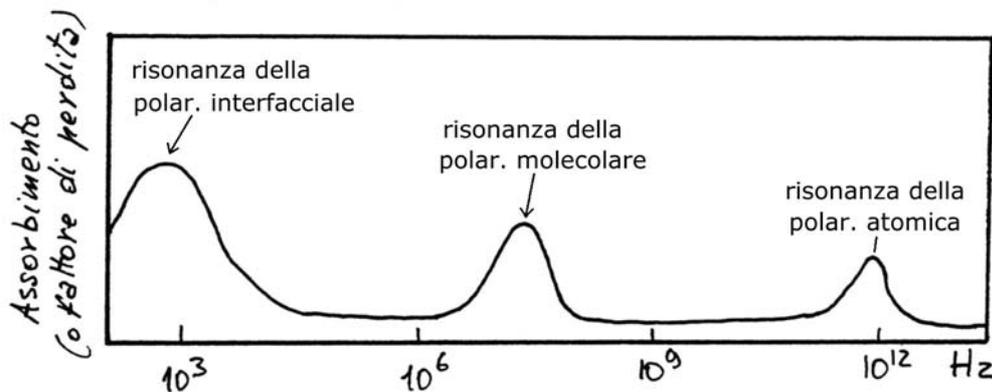


Fig. Fenomeni di risonanza in un dielettrico ideale alle frequenze di rilassamento dei vari tipi di polarizzazione.

Una dimostrazione pratica della possibilità o meno di un dipolo a partecipare all'orientazione richiesta dal campo elettrico alternato applicato è dato dalla variazione della costante dielettrica di una sostanza organica polare come il nitrobenzene. Questa sostanza possiede una temperatura di fusione di circa 10°C (283 K); al di sotto di essa la costante dielettrica relativa è vicina a 4: i dipoli nel solido non riescono ad avere la libertà necessaria di movimento per seguire appieno le oscillazioni elettriche esterne. La stessa costante arriva al valore di 33 appena il solido fonde poichè lo stato liquido permette una completa rotazione dei dipoli molecolari.

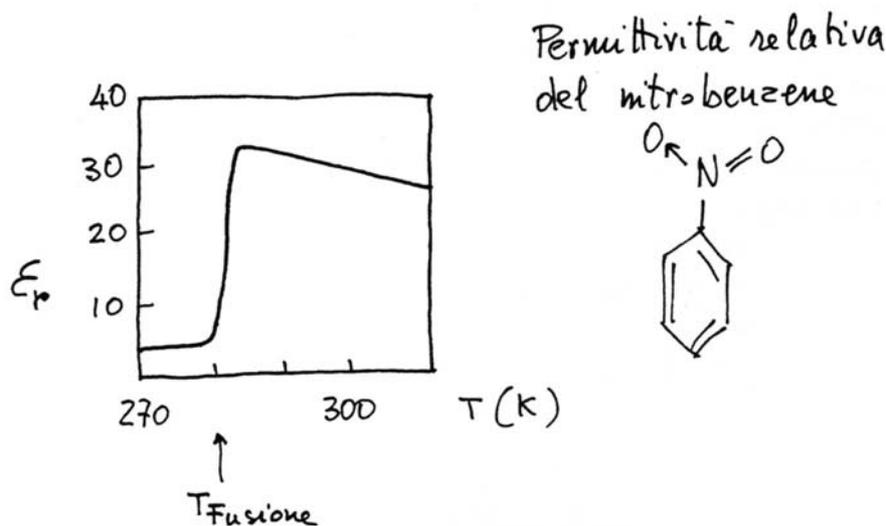


Fig. Costante dielettrica del nitrobenzene nel solido e nel liquido

Materiali isolanti

Non vi è una sostanziale divisione tra dielettrici ed isolanti, entrambi i termini fanno riferimento allo stesso tipo di materiale, ma considerato sotto due diversi punti di vista applicativi. Per un isolante il parametro più significativo è la rigidità dielettrica, ossia la tensione massima applicabile senza che intervengano fenomeni di scarica. Si tenga comunque conto che la rigidità dielettrica dipende anche dalla temperatura, dalla forma, dalla purezza del materiale, dalle condizioni ambientali e dalla lavorazione a cui è stato sottoposto il campione (quindi per un ceramico dalla porosità...). Numerosi fenomeni possono inoltre alterare nel tempo l'isolante (invecchiamento); scariche possono verificarsi anche dopo mesi o anni dopo la messa in tensione.

Scariche parziali, dovute a disomogeneità, a difetti o ad umidità inclusa provocano la degradazione chimica locale del materiale e reti di canali conduttori che crescono col tempo fino a provocare la perforazione. Anche gli sforzi meccanici o le radiazioni ionizzanti possono provocare microfessure che abbassano la rigidità dielettrica col tempo.

I materiali isolanti naturali sono di natura inorganica e sono stati usati molto in passato. Si può citare la mica, un fillosilicato di alluminio e magnesio che contiene anche metalli alcalini. La mica potassica (muscovite) è la più usata; possiede una permittività di $5 \div 8$, una elevata rigidità dielettrica (2000 kV/cm) ed una buona resistività di massa ($10^{14}\ \Omega\text{cm}$). A circa 540° perde però l'acqua di costituzione. Esistono anche derivati della mica, per pressatura a caldo con opportuni collanti o per vetrificazione con polvere di vetro a basso punto di fusione o infine per feltrazione.

Spesso usato è anche il quarzo, che è uno dei migliori isolanti, ma è anisotropo dal punto di vista elettrico, ottico e meccanico. Possiede una permittività di 4.6, una rigidità dielettrica di $300 \div 400\text{ kV/cm}$ e può essere usato fino a 1000°C .

Conducibilità elettrica degli isolanti.

Negli isolanti gli atomi e le molecole hanno una struttura estremamente compatta: gli elettroni e i ioni sono saldamente vincolati alla molecola, tenuti da legami covalenti, per cui offrono una elevata resistenza alle sollecitazioni elettriche. Non esiste la conducibilità caratteristica dei metalli o delle soluzioni elettrolitiche per mancanza di portatori di cariche.

L'energy gap tra banda di conduzione e banda di valenza, maggior di ≈ 3 eV, impedisce la formazione di portatori di carica per eccitazione termica degli elettroni di valenza in banda di conduzione, almeno a temperature ordinarie.

La proprietà di essere un isolante ideale, cioè di non permettere assolutamente il passaggio della corrente è posseduta solo dal vuoto, in quanto in esso non sono presenti cariche elettriche libere di muoversi. In pratica nessun corpo può mai essere un isolante perfetto sia perché in esso saranno sempre presenti tracce di impurezze ioniche conduttive sia perché per effetto dell'agitazione termica molti legami si rompono dando origine a portatori di cariche. Quindi la conducibilità potrà essere estremamente piccola, però mai nulla.

In un isolante la corrente può passare attraverso la massa dell'isolante o lungo la superficie. La corrente che passa entro la massa dell'isolante, cioè entro il volume da esso occupato, caratterizza la "resistività di volume", impropriamente chiamata spesso resistività di massa. La corrente che invece si propaga lungo la superficie dell'isolante caratterizza la "resistività superficiale". A seconda dell'impiego del materiale isolante interessa l'una o l'altra o la loro somma.

Sono sempre resistenze molto elevate che si misurano mediante l'impiego di strumenti elettronici. Gli isolanti non sempre seguono la legge di Ohm, cioè non sempre la corrente risulta proporzionale alla tensione, ma, in genere cresce più rapidamente, per cui un valore di resistenza ha significato solo se si conosce la tensione a cui è stata eseguita la misura. Inoltre il valore della resistenza dipende fortemente dalla temperatura, rispetto alla quale ha un coefficiente di variazione negativo, e dall'umidità dell'ambiente in cui si trova l'isolante, per cui tali condizioni devono sempre essere specificate quando si eseguono misure su dielettrici.

L'isolante impiega un tempo notevole per mettersi in equilibrio con l'ambiente esterno, perciò i provini su cui si eseguono le misure devono essere precedentemente «condizionati», cioè devono restare per almeno 24 ore in un ambiente a temperatura ed umidità costante prima dell'esecuzione delle misure.

Per mantenere i provini ad una determinata temperatura, superiore a quella dell'ambiente esterno durante un certo tempo, si usano stufe elettriche in cui la temperatura può essere facilmente regolata e controllata mediante dispositivi molto semplici. Esse devono essere tali da non esporre i provini all'irraggiamento diretto degli elementi riscaldanti e permettere, a seconda delle esigenze, un buon ricambio della aria o una chiusura quasi ermetica. Quando invece la temperatura deve essere inferiore a quella ambiente si usano celle frigorifere. Per avere l'umidità relativa desiderata, alla temperatura ambiente, si usano «igrostati» cioè celle chiuse ove mediante opportune soluzioni si può mantenere l'umidità voluta. Si possono usare soluzioni di cloruro di calcio, per le quali, variando la concentrazione del soluto, si può passare con continuità da una umidità inferiore al 40%, con cloruro di calcio anidro, all'umidità del 100% con acqua pura. L'umidità relativa desiderata si ottiene regolando la densità della soluzione, in quanto è nota la relazione tra densità e umidità relativa; in questo caso quando il condizionamento deve durare a lungo, è necessario un controllo quasi giornaliero della densità della soluzione.

È preferibile, quando è possibile usare soluzioni sature, infatti scegliendo opportunamente il sale si possono ottenere determinati valori di umidità, anche se, naturalmente, non si possono variare con continuità, ma solo variare cambiando il soluto. In questi casi lasciando un eccesso di soluto si può avere una maggior sicurezza sulla costanza della umidità nel tempo.

Più complessa è la contemporanea regolazione della temperatura e dell'umidità. In questo caso quando l'umidità è inferiore a quella desiderata, si umidifica l'ambiente iniettando vapor acqueo; quando invece l'umidità è troppo elevata si elimina acqua, ad esempio facendo lambire dall'aria in continua circolazione, una superficie mantenuta a bassa temperatura, sulla quale si deposita l'umidità. Il controllo e la regolazione

dell'umidità, naturalmente, può avvenire automaticamente mediante regolazione effettuata tramite psicrometri che permettono la misura dell'umidità stessa.

Di particolare importanza per la teoria degli isolanti elettrici è la legge di dipendenza tra la resistività ρ e la temperatura assoluta T , legge che può essere rappresentata mediante la funzione:

$$\log \rho = A/T + B$$

Questa legge è confermata dall'esperienza per numerosi materiali, tra cui, in primo luogo, il vetro. Tale legge si spiega col fatto che, al crescere della temperatura si rompono sempre nuovi legami e l'isolante si avvicina sempre più alla condizione di elettrolita solido in quanto aumenta il numero dei portatori di cariche.

La validità di tale legge non è limitata ad un piccolissimo intervallo ma è molto fedelmente osservata per un esteso campo di temperature. Le costanti A e B variano soltanto al di sopra e al di sotto di certe determinate temperature critiche, che costituiscono delle zone di transizione. Nel caso del vetro, al di sopra di tale temperatura esso è liquido e costituisce perciò una soluzione ionica fusa, al di sotto invece esso è fragile e nella zona critica di transizione è plastico.

Entro ognuna delle suddette zone la relazione di linearità tra il logaritmo della conducibilità e il reciproco della temperatura assoluta può essere confermata con sufficiente approssimazione dalle misure sperimentali. Ciò che si è detto per il vetro vale anche per numerosi altri materiali che possono interessare quali isolanti

Conducibilità superficiale.

Gli elementi appartenenti al gruppo dei silicati vengono sovente impiegati, anche in condizioni atmosferiche sfavorevoli, per esempio vengono esposti all'azione della pioggia e della polvere. In tali condizioni essi si rivestono di uno strato superficiale di impurità, in primo luogo di acqua che viene a contenere disciolti i prodotti di dissociazione idrolitica del silicato stesso.

Questo avviene in special modo per i vetri e le sostanze ceramiche ottenute da silicati di metalli alcalini e di calcio. Tale strato superficiale di umidità viene a costituire una vera e propria soluzione di carattere elettrolitico. La più o meno grande facilità di formare tali soluzioni dipende esclusivamente della composizione chimica delle sostanze isolanti e, fondamentalmente si può dire che per migliorare le proprietà isolanti del vetro convenga diminuire, per quanto possibile, il contenuto delle sostanze alcaline ed aumentare quello della silice. Il vetro di pura silice non dà luogo sulla sua superficie ad alcun strato di soluzioni idrolitiche conduttrici.

È evidente che il fenomeno della conducibilità superficiale è dovuto a fenomeni complessi e per conseguenza, la resistenza superficiale non può essere caratterizzata con molta precisione da una costante caratteristica di ogni singola sostanza isolante, tuttavia, in pratica, è di grande utilità conoscere il comportamento dei vari materiali sotto condizioni atmosferiche diverse.

Lo strato superficiale di umidità non è uno strato distribuito con continuità ed uniformità ma piuttosto costituisce una soluzione molto disuniforme distribuita con concentrazioni diversissime da punto a punto. Il fenomeno risulta perciò oltremodo complicato, dipendendo dall'umidità atmosferica, dalla forma dell'isolatore dalla sua resistenza chimica, dalla temperatura e dallo stato superficiale dell'isolante. Si può quindi ben capire come sperimentatori diversi, in condizioni apparentemente uguali, abbiano trovato, per le stesse sostanze, dei risultati molto differenti tra loro.

Assorbimento dielettrico.

Sottoponendo un dielettrico ad un campo elettrico costante nel tempo ad esempio applicando una determinata differenza di potenziale fornita da un generatore di tensione continua a due elettrodi tra cui sia interposto l'isolante in esame, esso sarà attraversato da una corrente dovuta alla sua conducibilità finita. Pur non tenendo conto della corrente dovuta alla carica del condensatore costituito dai due elettrodi separati dall'isolante, la corrente, dovuta alle cariche vere che passano attraverso l'isolante, raggiunge rapidamente un

massimo, poi tende ad un valore finale stazionario (corrente di conducibilità) che dipende dalla resistenza di isolamento del materiale. Tale corrente stazionaria si verifica solo dopo che è trascorso un determinato tempo dall'istante di applicazione del campo elettrico, tempo che può variare da frazioni di secondo fino a parecchi minuti od anche parecchie ore.

Se si allontana il campo elettrico e si portano i due elettrodi allo stesso potenziale (in corto circuito), pur non tenendo conto della carica dovuta al condensatore, si ha una corrente di direzione contraria alla precedente che tende asintoticamente a zero, in un tempo più o meno lungo. Si può pensare che applicando un campo elettrico ad un dielettrico si abbiano due correnti, oltre alla corrente di polarizzazione una corrente stazionaria di conduzione che segue la legge di Ohm, ed una di assorbimento o di polarizzazione interna del dielettrico che dà luogo ad un accumulo di cariche nel dielettrico stesso e che tende asintoticamente a zero.

Naturalmente durante la scarica, esiste solo la corrente inversa di quella di assorbimento (corrente di diselettizzazione) che tende asintoticamente a zero ed ha approssimativamente lo stesso andamento della corrente di assorbimento che si verifica durante la carica. Questo fenomeno può avere importanza notevole quando si maneggiano condensatori di grande capacità per tensioni elevate. Se, dopo aver scaricato un condensatore, a cui sia stata applicata una tensione elevata, non si mantengono gli elettrodi collegati in corto circuito per un intervallo di tempo considerevole, il condensatore può lentamente ricaricarsi per effetto delle cariche di assorbimento, fino a diventare pericoloso.

Nell'elettrofisica tali processi di assorbimento dielettrico hanno importanza considerevole, sia per il loro significato fisico, sia perché permettono di studiare la struttura interna del materiale. A questo riguardo si può osservare che certe volte i dielettrici presentano delle differenze fortissime a seconda dei trattamenti che hanno subito durante la loro formazione. Ad esempio un vetro temprato, facilmente riconoscibile per la presenza di tensioni interne, presenta delle correnti di assorbimento molto più intense di quelle che si possono riscontrare in un vetro che sia stato raffreddato lentamente.

Capitolo 14 : I condensatori elettrolitici e l'alluminio

L'alluminio e i suoi prodotti di ossidazione

Il minerale più importante per l'estrazione dell'alluminio è la bauxite, costituita da ossido variamente idrato (principalmente $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlOOH) con quantità variabili di SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO . Si procede in due stadi :

- 1) estrazione dell'allumina (Al_2O_3) dai suoi minerali mediante un processo per via umida,
- 2) ottenimento del metallo al catodo di una cella elettrolitica contenente un bagno di sali fusi costituito da Al_2O_3 disciolta in criolite (Na_3AlF_6)

Per l'estrazione dell'allumina dai suoi minerali (principalmente bauxite) viene oggi utilizzato il processo Bayer che consiste nel trattare la bauxite calcinata e finemente macinata con una soluzione di idrossido di sodio a 200°C e a 15-20 atm. Si ottiene alluminato sodico (NaAlO_2) solubile mentre le impurezze rimangono in sospensione. Dopo filtrazione si provoca l'idrolisi dell' NaAlO_2 ottenendosi l'ortoidrossido di Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$) insolubile che per calcinazione dà Al_2O_3 .

Per ottenere il metallo, si idrolizza in apposite celle una soluzione di criolite e allumina all'incirca nel rapporto 95:5, riscaldata a 950°C per effetto della corrente che attraversa il bagno (intensità di corrente fino a oltre 100000 A con 5-7 Volt di tensione). L'Al si raccoglie liquido al fondo della cella, l'ossigeno si sviluppa all'anodo. La cella elettrolitica è in ferro rivestita internamente da materiale isolante e successivamente da uno strato di materiale carbonioso buon conduttore di corrente. Il rivestimento carbonioso costituisce il catodo, mentre gli anodi, pure di carbone, sono sospesi.

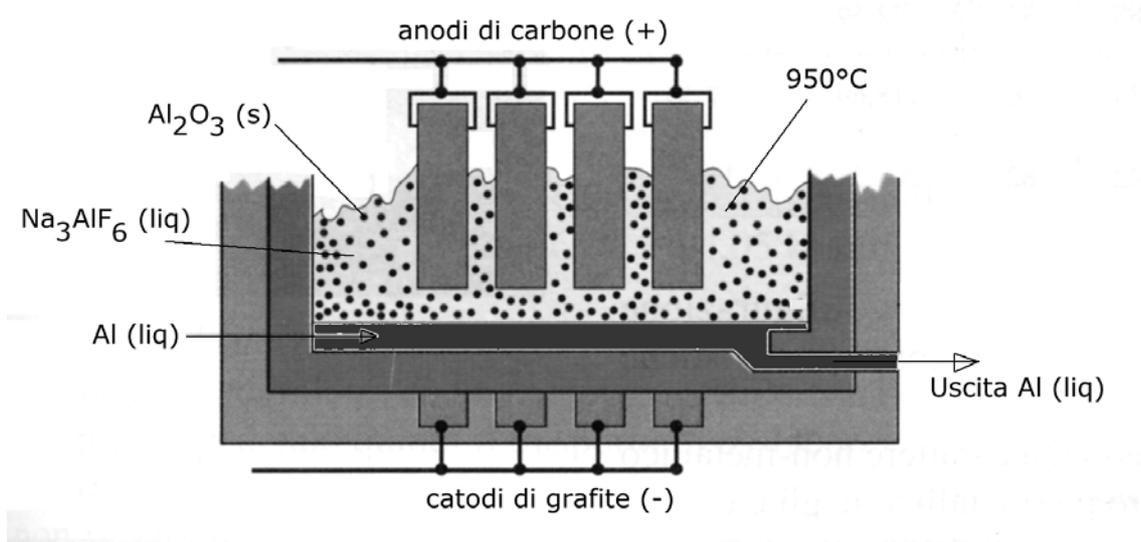


Fig. Schema della cella elettrolitica a sali fusi per la produzione di alluminio metallico

Il titolo medio dell'Al così ottenuto è 99,6% circa, le impurezze (Fe, Si, Zn, Cu, Ti, ...) provenienti dall'allumina, dagli elettrodi e dall'attrezzatura. Quando viene richiesta una maggiore purezza si procede ad una seconda raffinazione elettrolitica in una cella simile alla precedente però con un bagno a tre strati. La cella ha suola di carbone, rivestimento di magnesite e pareti in ferro; il metallo da raffinare funziona in pratica da anodo e si trova sul fondo allo stato fuso, generalmente legato con un 30% di rame per aumentarne la densità; lo strato intermedio, che funge da elettrolita, è costituito da una miscela fusa di AlF_3 e di fluoruri e

cloruri alcalini; nella parte superiore si raccoglie Al raffinato che risulta più leggero: in esso sono immersi gli elettrodi di grafite costituenti il catodo. La temperatura della cella è di 750°C; il metallo così ottenuto ha una purezza del 99,99% ed è noto, in Italia, col nome di Raffinal.

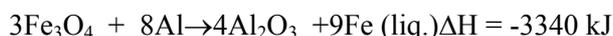
L'alluminio è un metallo bianco lucente, buon conduttore sia di calore che di elettricità; in particolare presenta un'alta conduttività elettrica per unità di massa: a parità di sezione del conduttore ha una conducibilità rispettivamente del 61 e 63% rispetto all'argento ed al rame, se però il confronto viene fatto a parità di peso, l'Al risulta possedere una conduttività più che doppia rispetto ad entrambi questi metalli. Le diverse impurezze influiscono sulla conduttività elettrica abbassandone il valore. L'alluminio di "purezza elettrica" deve possedere un titolo maggiore del 99.5% con un 0.06% max di (Cu+Zn)

Altra caratteristica notevole del metallo è la leggerezza (pesa circa 1/3 dell'acciaio); inoltre esso è diamagnetico ed è un elemento monoisotopico. Il motivo essenziale per cui all'Al puro vengono in molti casi sostituite le sue leghe va ricercato nelle sue basse proprietà meccaniche. Mentre alcune sue leghe possiedono resistenza meccanica paragonabile all'acciaio dolce, l'alluminio commercialmente "puro" (Al > 99%) può raggiungere valori massimi di 10 e 20 kg/mm² per la resistenza alla trazione e di 4 e 16 kg/mm² per il limite di snervamento (rispettivamente se allo stato ricotto o allo stato di massimo incrudimento per lavorazione a freddo). L'unico modo per aumentare le proprietà meccaniche del metallo senza ricorrere a leghe con altri elementi è l'incrudimento mediante lavorazioni meccaniche (trafilatura, laminazione); occorre però ricordare come queste stesse proprietà diminuiscano notevolmente non appena la temperatura salga sopra l'ambiente ed al di sopra di 200°C esse raggiungano praticamente i bassi valori del metallo ricotto.

Al possiede una grande affinità per l'ossigeno:



ridotto in polvere finissima brucia facilmente con luce vivissima e notevole svolgimento di calore. Su questa reazione si basa il processo alluminotermico, che permette di ottenere allo stato fuso metalli anche ad alto punto di fusione (es. Fe). Questi ultimi vengono mescolati come ossidi in polvere fine, a polvere di Al. Dopo innescamento avviene la reazione, nel caso del ferro:



Essendo l'Al anfotero il suo ossido reagisce sia con gli acidi che con le basi; il film protettivo di ossido è infatti generalmente stabile nell'intervallo di pH 4.5-9.0, tuttavia a contatto con acidi ossidanti (HNO₃ o H₂SO₄ conc.) il metallo si ricopre di uno strato di ossido particolarmente compatto (autoprotettivo) e quindi non reagisce ulteriormente. I materiali aventi comportamento alcalino usati nell'edilizia (cemento, calce..) sviluppano Ca(OH)₂ e quindi esercitano un lieve attacco superficiale che non danneggia la consistenza del metallo:



La presenza di metalli meno elettropositivi (comportamento catodico) come Fe, Cu in contatto elettrico attraverso l'umidità contenuta nei materiali sopra elencati favorisce però l'insorgere di una corrosione di tipo elettrochimico. Al si amalgama facilmente con Hg, a patto che lo strato protettivo di ossido venga rimosso meccanicamente o chimicamente.

L'allumina, ossido di alluminio (Al₂O₃), nella forma stabile α (minerale corindone) trova ampia applicazione per le proprietà dielettriche molto buone unite ad una notevole resistenza meccanica (durezza Mohs 9) e refrattarietà (fonde a 2050°C). L'allumina commerciale contiene 0.1-0.2% di Na₂O, che deriva dal metodo preparativo Bayer. L'allumina viene sinterizzata in aria a 1750°C o mediante hot-pressing. Allumina meno pure, mescolate a silice o silicati possono essere sinterizzate a temperature minori (1350°C) ma hanno caratteristiche inferiori. Se pura l'allumina ha una buona conducibilità termica.

Possiede una costante dielettrica $\epsilon_R \approx 10$, $\tan \delta = 2 \cdot 10^{-4}$, trova quindi impiego come substrato di circuiti a film spesso e ibridi, anche nel campo delle microonde.

Di notevolissima importanza pratica è la resistenza dell'Al agli agenti atmosferici; esposto all'aria umida il metallo si ricopre di un strato di ossido estremamente aderente ed impermeabile che lo protegge da un ulteriore attacco. Questo permette all'alluminio di essere utilizzato in condizioni ambientali molto sfavorevoli. Anche se lo strato protettivo viene asportato o localmente interrotto immediatamente esso si riforma. Sebbene la resistenza alla corrosione aumenti all'aumentare della purezza, come per tutti i metalli, l'Al 99% è ancora sufficientemente resistente per moltissime applicazioni.

Quando è richiesta una maggiore resistenza alla corrosione atmosferica, si può aumentare artificialmente lo spessore del film protettivo di ossido mediante immersione in soluzione di cromati o preferibilmente per anodizzazione. Questa consiste nel sottoporre la superficie del metallo ad una ossidazione intensiva, facendola funzionare come anodo in un bagno acido (acido cromico, solforico od ossalico). (spessore max = 0.02 mm) Talvolta questo processo viene impiegato per migliorare le caratteristiche di resistenza all'usura, piuttosto scadenti per Al puro.

L'ossidazione all'aria avviene molto rapidamente all'inizio, poi prosegue sempre più lentamente e dopo un periodo di circa 14 giorni è praticamente completata, con uno strato di ossido dello spessore di circa 0,01 μm . Si deve però usare alluminio con un elevato grado di purezza, perché la presenza di impurità abbassa notevolmente la resistenza alla corrosione, impedendo la formazione di uno strato di ossido distribuito uniformemente e con continuità su tutta la superficie.

L'ossidazione elettrolitica porta ad uno strato di ossido isolante in modo relativamente facile e rapido (alluminio anodizzato). Il processo consiste nell'applicare una tensione continua di pochi volt ad una cella costituita da un elettrodo di alluminio all'anodo e come catodo un elettrodo di platino o più economicamente di grafite, immersi in una soluzione costituita, ad esempio, da acido solforico diluito.

La corrente, inizialmente, può avere un valore anche relativamente elevato, ma rapidamente diminuisce, e dopo un certo tempo assume un valore che corrisponde ad una piccola frazione del valore iniziale. Nulla di simile invece si nota se si inverte il senso della corrente.

La superficie da ossidare, dopo la lavorazione meccanica e l'eventuale lucidatura, viene trattata con solventi organici al fine di eliminare ogni traccia di olio o di grasso; quindi, successivamente, ossidata nel bagno elettrolitico.

Dopo l'ossidazione il metallo viene sottoposto ad operazioni che hanno lo scopo di chiudere tutti i pori dello strato di ossido. Questi trattamenti devono essere eseguiti immediatamente dopo il processo di ossidazione, e consistono:

a) nel riempire i pori con vernice, olio, grassi o altre sostanze idrorepellenti. Le lacche e le vernici usate vengono facilmente assorbite ma devono essere molto fluide per poter facilmente penetrare nei pori.

b) nel trattare a temperatura elevata la superficie ossidata con acqua o con soluzioni di sali facilmente idrolizzabili. Immergendo i pezzi ossidati in acqua bollente o in adatte soluzioni i prodotti di idrolisi si depositano nei pori e si ottiene una maggior resistenza dello strato protettivo.

Qualora la cella sia alimentata con una tensione alternata la corrente passa facilmente quando l'alluminio costituisce il catodo, mentre si riduce notevolmente quando l'alluminio funziona da anodo, cioè si ha un effetto raddrizzante.

Si ritiene che questo fenomeno sia dovuto alla formazione di un sottile strato di ossido alla superficie dell'elettrodo di alluminio, quando esso funziona da anodo, strato praticamente isolante, per cui la corrente che in tali condizioni può passare è unicamente una corrente di « dispersione ». Anzi, in queste condizioni, l'elettrodo di alluminio e l'elettrolita separati dal sottile strato di ossido, isolante, costituiscono un condensatore « elettrolitico ».

L'utilizzazione pratica di questo fenomeno ha portato, in un primo tempo, all'uso di celle elettrolitiche per raddrizzare la corrente alternata, successivamente alla costruzione di condensatori elettrolitici e, infine, alla formazione sulla superficie di elementi costruiti in alluminio di uno strato protettivo contro le sollecitazioni sia meccaniche sia chimiche.

Celle raddrizzatrici.

Oltre all'alluminio presentano lo stesso effetto raddrizzante, in soluzioni elettrolitiche, anche altri metalli, tra cui il tantalio, che per tali applicazioni è nettamente preferibile, il niobio, il vanadio, l'antimonio, e il bismuto, ecc.

Le celle elettrolitiche non hanno però trovato diffusione quali elementi raddrizzanti in quanto sono preferibili i raddrizzatori a secco sia per rendimento sia per comodità di impiego.

Condensatori elettrolitici.

La caratteristica più importante dei condensatori elettrolitici è la enorme capacità che si può ottenere per unità di superficie. Si sono così ottenuti condensatori di capacità elevata che occupano un volume estremamente ridotto, permettendo di ridurre il volume delle apparecchiature, in particolare elettroniche, che devono contenerli.

L'elettrodo costituito da alluminio ad elevato grado di purezza viene polarizzato facendolo funzionare da anodo in una cella elettrolitica, usando una soluzione appropriata (soluzione calda di acido boricco al 10%); successivamente l'elettrolita può essere immobilizzato usando un foglio di carta assorbente imbevuto di glicoborato d'ammonio su cui è applicato un sottile foglio di alluminio. Il tutto si arrotola formando una specie di bobina.

Un elettrodo del condensatore è costituito dall'alluminio trattato, l'altro elettrodo dalla carta assorbente imbevuta di elettrolita, mentre il foglio di alluminio ad essa sovrapposto garantisce semplicemente il collegamento a bassa resistenza con tutta la superficie affacciata. Si aumenta la capacità per unità di superficie di un condensatore elettrolitico se la superficie dell'elettrodo polarizzato, invece di essere liscia, è resa ruvida, con microscopiche rugosità con un trattamento chimico o meccanico, in modo da aumentare notevolmente la superficie attiva.

I condensatori elettrolitici vengono usati quasi esclusivamente in quei casi in cui tra gli elettrodi vi è anche una tensione continua (di polarizzazione) tale che per effetto della componente alternata la tensione applicata agli elettrodi non si inverte mai. La presenza della tensione continua porta come conseguenza, l'esistenza di una corrente di dispersione (corrente di fuga) a causa della resistenza finita dello strato di isolante. E per effetto di questa corrente che si mantiene continuamente rinnovato, lo strato di ossido che costituisce il dielettrico.

Il tantalio può sostituire vantaggiosamente l'alluminio nella costruzione di condensatori elettrolitici, in quanto ha migliori caratteristiche chimiche e meccaniche.

Col tantalio si possono usare elettroliti che attaccherebbero l'alluminio e ottenere una maggiore efficienza; inoltre le migliori caratteristiche meccaniche del tantalio permettono di usare nastri di spessore molto ridotto ma più resistenti alla trazione ed ottenere degli elementi molto più pressati.

Nei condensatori al tantalio la corrente di «fuga» è sempre minore di quella che si riscontra nei condensatori in alluminio. Si è potuto ridurre notevolmente, a parità di capacità, il volume del condensatore e, inoltre, costruire dei prodotti con caratteristiche nettamente superiori, sia per quanto riguarda le caratteristiche elettriche, sia per la durata e la sicurezza di funzionamento.

Usando tantalio sinterizzato si può avere una superficie a struttura altamente porosa che presenta una notevole capacità per unità di superficie.

Il basso peso specifico dell'alluminio e delle sue leghe è stato uno dei pregi che ne ha favorito l'impiego oltre che nella costruzione dei conduttori per alta tensione anche nelle costruzioni dei vari mezzi di trasporto per via terra, mare o aria.

Il processo per cui, tramite l'ossidazione catodica, è possibile rivestirlo di uno strato protettivo di ossido isolante e resisteste alle sollecitazioni meccaniche e chimiche, ne ha esteso ancor più l'utilizzazione industriale permettendone l'impiego in nuovi campi. La caratteristica isolante dello strato di ossido permette non soltanto di isolare elementi che possono raggiungere temperature elevate, ma anche di proteggere infissi contro l'azione delle correnti vaganti.

Capitolo 15 : La scarica elettrica

Ogni sostanza isolante contiene sempre dei portatori di elettricità sotto forma di ioni. Attraverso ad un processo di ionizzazione il numero di ioni può crescere rapidamente, in quanto gli elettroni possono essere strappati da atomi o da molecole in modo che la parte restante risulti carica positivamente e costituisca un ione positivo. A loro volta gli elettroni liberi possono aderire ad un atomo o ad una molecola dando luogo ad un ione negativo. La massa di un ione è per conseguenza uguale a quella di un atomo o di una molecola aumentata o diminuita della massa trascurabile di un elettrone.

La formazione di un ione positivo avviene solo con assorbimento di una determinata energia, la quale deve corrispondere al lavoro di ionizzazione. La formazione di un ione negativo invece costituisce sempre un processo esoenergetico che comporta lo svolgimento di una certa energia (affinità elettronica). La possibilità da parte di atomi o di molecole, di captare un elettrone è dovuta al campo elettrico disperso, generato dal nucleo positivo. Alla formazione di ioni negativi hanno particolare tendenza gli elementi elettronegativi, quali F, Cl, Br, I, O mentre i gas nobili in genere non danno luogo alla formazione di ioni. Nei materiali isolanti gli ioni responsabili della conducibilità elettrica, che col loro spostamento per azione del campo elettrico danno luogo alla corrente di dispersione, sono pochi. Il loro effetto dipende dalla natura dell'ione e dell'isolante e dallo stato fisico di quest'ultimo: gli ioni presenti, cioè, portano un contributo diverso a seconda che l'isolante sia solido, liquido o gassoso.

Si può aumentare il numero di ioni e per conseguenza la conducibilità del materiale isolante, riscaldandolo o sottoponendolo a campi elettrici intensi. Se il campo elettrico supera un determinato valore il numero di ioni può crescere talmente che il materiale diventa conduttore, dando luogo alla «scarica elettrica».

Scarica nei gas

I gas e i vapori, in quanto costituiti da molecole elettricamente neutre, in continuo e disordinato movimento, sono degli isolanti. Anche per essi si ha una corrente di dispersione, dovuta alla presenza di portatori di elettricità, rappresentati da ioni o da elettroni liberi, dovuti a loro volta ad una causa qualsiasi di ionizzazione come l'irraggiamento di raggi ultravioletti, la presenza di sostanze radioattive, l'esistenza di campi elettrici intensi, ecc.

Misurando la corrente di dispersione in un gas ad esempio mediante due elettrodi piani, posti ad una certa distanza, si nota che la corrente per un limitato campo di tensioni, applicate agli elettrodi, cresce proporzionalmente con i valori di queste poi, presenta un fenomeno di «saturazione», cioè rimane costante al crescere della tensione stessa. Il fenomeno evidentemente è dovuto al fatto che tutti gli ioni che entrano nello spazio compreso tra gli elettrodi, o che in quello spazio continuamente si creano, sono tutti raccolti dagli elettrodi e quindi la corrente non può aumentare perché vengono a mancare i portatori di elettricità. Aumentando ancora il valore della tensione applicata bruscamente la corrente ricomincia a crescere molto più rapidamente che nel tratto precedente la saturazione: gli elettroni liberi; in numero molto limitato nello spazio compreso tra gli elettrodi, per effetto del campo elettrico hanno assunto una velocità tale che urtando contro le molecole neutre del gas, le ionizzano. Ha quindi inizio la ionizzazione per urto; ogni elettrone dà luogo alla creazione di due ulteriori portatori di elettricità, un nuovo elettrone e un ione positivo.

Poiché gli elettroni generati dalla ionizzazione dei gas, a loro volta accelerati dal campo elettrico, possono ionizzare altre molecole si comprende il motivo per cui la corrente cresce ora molto rapidamente al crescere della tensione (fig.).

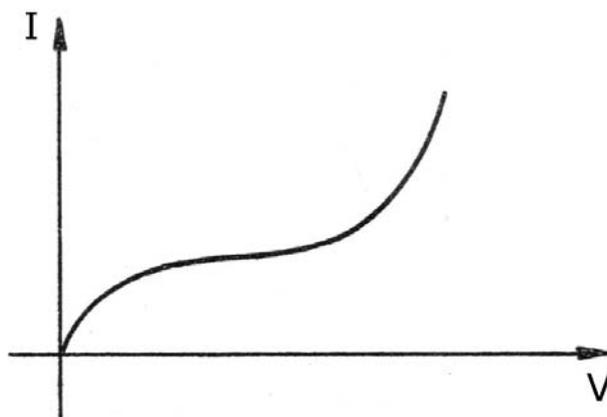


Fig. Intensità di scarica elettrica attraverso un gas

Affinchè possa verificarsi il fenomeno della ionizzazione per urto è necessario che gli elettroni sotto l'azione del campo elettrico possano raggiungere, durante il loro cammino libero medio un'energia cinetica almeno uguale a quella che corrisponde al lavoro di estrazione dell'elettrone, energia che si misura in eV. Quando l'intensità del campo elettrico è tale che anche i ioni positivi generati da ogni elettrone, prima di giungere al catodo, possano a loro volta dar luogo a ionizzazione e quindi alla liberazione di altri elettroni, il fenomeno di ionizzazione aumenta violentemente e si ha la formazione di un arco. L'intensità di campo necessaria per la scarica dipende dalla distanza degli elettrodi, dalla pressione e dalla natura del gas. Un aumento di pressione porta ad una diminuzione del cammino libero medio e quindi la scarica avviene per intensità di campo più elevate. Analogamente succede con i gas aventi pesi molecolari più alti, per ché gli ioni più pesanti ricevono per effetto del campo accelerazioni minori.

Scarica nei solidi

Il caso in cui la scarica avviene attraverso ad un corpo solido è il più interessante. Il problema è stato oggetto di studio per lungo tempo e diverse teorie sono già state sviluppate al riguardo. La scarica avviene attraverso al solido quando le forze che tengono compatto lo edificio cristallino vengono sopraffatte.

Dal calcolo però risulta che l'energia elettrica necessaria per strappare ioni e elettroni dal loro edificio cristallino dovrebbe essere molto maggiore di quella che si riscontra in realtà; segno che anche in questo caso ci sono delle cause accidentali che rendono il problema più complicato e influiscono sul fenomeno in modo da rendere più facile la scarica a detrimento della stabilità del reticolo cristallino. Soprattutto dal punto di vista tecnico è notevole il fatto che la scarica può avvenire, per un certo valore di campo elettrico, dopo che il dielettrico ha resistito alla sollecitazione per un tempo più o meno lungo.

La scarica può essere di natura termica: questo fenomeno è stato studiato e spiegato esaurientemente da Wagner, il quale ha sviluppato una teoria considerando il riscaldamento interno che subisce un isolante per il passaggio della corrente elettrica dovuta alla sua conducibilità iniziale che, se pure molto piccola, non può mai essere nulla. Tale riscaldamento può essere notevole anche se la quantità di calore sviluppato è molto piccola, perché, a causa della piccola conducibilità termica della maggior parte degli isolanti elettrici, il calore svolto per effetto Joule non può essere dissipato verso l'esterno. Questo aumento di temperatura porta ad una più elevata conducibilità elettrica, perché la conducibilità elettrica della maggior parte degli isolanti cresce al crescere della temperatura, e quindi una maggior densità di corrente causa a sua volta un maggior sviluppo di calore. Si può giungere al punto in cui la corrente aumenta violentemente, dando luogo alla fusione del materiale, cosicché attraverso al materiale fuso, avviene la scarica elettrica.

Scariche di questo tipo si manifestano soprattutto a causa di irregolarità presenti nel materiale, quali ad esempio, una scalfittura, una fenditura, o una bolla d'aria che si ionizzi per effetto del campo elettrico, a causa di queste irregolarità la corrente si concentra in determinati punti costituendo dei piccoli canali, diretti secondo la direzione del campo elettrico lungo i quali la maggior densità di corrente provoca per effetto Joule una sopraelevazione di temperatura. Secondo quanto si conosce relativamente alla conducibilità negli

isolanti, si ha all'inizio una conducibilità unipolare, limitatissima, dovuta ai pochi cationi presenti (Na^+ , Li^+) poi, cresciuta la temperatura nell'isolante, si ha anche conducibilità bipolare (elettroni e ioni positivi) e la quantità di elettricità che attraversa l'isolante cresce rapidamente. Le condizioni per cui si può verificare la scarica di natura termica attraverso l'isolante possono essere chiaramente spiegate dalle figure seguenti. La retta rappresenta la quantità di calore che viene trasmessa all'ambiente esterno per conducibilità, in funzione della sovrarelevazione di temperatura del dielettrico considerato, rispetto a quella T_0 dell'ambiente esterno. Le curve a, b, c rappresentano in funzione della temperatura, le quantità di calore che per effetto Joule si possono sviluppare nell'isolante, per determinate tensioni applicate. I punti (come ad esempio A in fig. c) in cui le curve che rappresentano le quantità di calore generato nel dielettrico e le quantità di calore trasmesse all'ambiente esterno si intersecano rappresentano degli stati di equilibrio tra i due processi; la quantità di calore dissipato per trasmissione verso l'esterno e la quantità di calore generato sono uguali: la temperatura rimane costante.

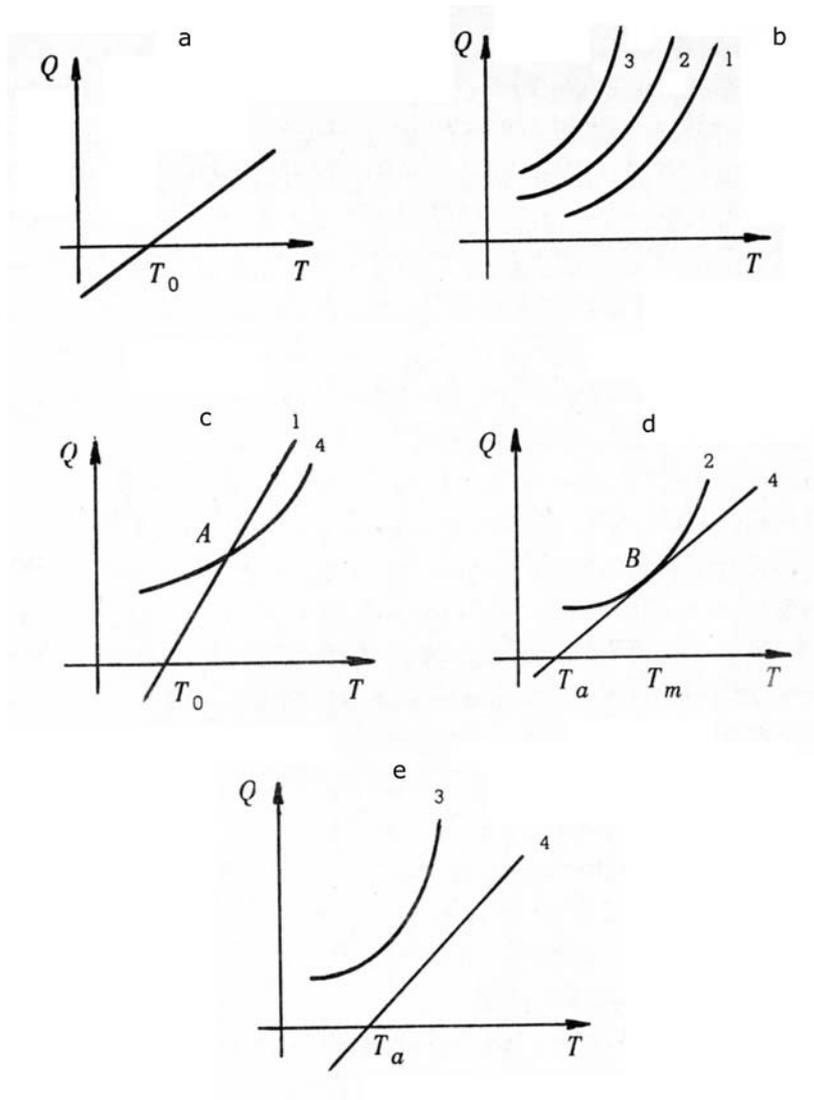


Fig. scarica termicamente attivata attraverso un isolante.

Un caso limite di questo equilibrio si trova ancora nel punto B (figura d) in cui la retta (4) è tangente alla curva (2). La temperatura corrispondente T_m è la temperatura massima per cui si può ancora avere l'equilibrio. Se invece (curva 3, fig. e) il calore svolto dalla corrente ionica è così grande che non può più essere compensato da quello trasmesso all'ambiente esterno, cioè se le due curve non si intersecano più, l'aumento della temperatura e, conseguentemente della corrente di conducibilità, non hanno più un limite se non quando, in seguito alla fusione del materiale, si verifica la scarica attraverso la parte fusa. Questa rappresentazione fisica del fenomeno spiega anche il fatto notevole che la scarica avviene tanto più

facilmente è per intensità di campo elettrico tanto minori quanto più spesso è il dielettrico. Infatti nei corpi più spessi la trasmissione del calore verso l'esterno avviene con maggior difficoltà. Analogamente la scarica avviene tanto più facilmente e per intensità di campo tanto minori quanto più elevata è la temperatura dell'ambiente. Queste considerazioni hanno importanza per l'impiego degli isolanti a temperature elevate, specialmente nei forni a resistenza. Bisogna anche notare che nel vuoto, ove la trasmissione del calore è minore perché avviene solo per irraggiamento e non per convezione, si possono verificare più facilmente le scariche, anche per intensità di campo molto minori. Naturalmente molto diversa è la resistenza alla scarica, per gli stessi isolanti, a seconda che si tratti di tensioni continue o alternate, e in questo secondo caso, di frequenze basse o elevate. Si può dire che quasi sempre un isolante resiste meglio a tensioni continue che non a tensioni alternate e che a basse frequenze si comporta meglio che non ad alte frequenze, perché con tensioni alternate entrano in gioco anche le perdite per isteresi, specialmente nei dielettrici non omogenei, che producono un ulteriore sviluppo di calore.

Scarica effettivamente elettrica

Al di sotto di una temperatura critica ben determinata, che si potrebbe anche considerare una costante caratteristica di ogni materiale, la tensione di scarica non varia più colla temperatura, ma rimane costante al diminuire di essa. In queste condizioni non si verifica più la scarica di natura termica, col processo di fusione dell'isolante, ma avviene una scarica di natura effettivamente elettrica, per cui il materiale viene spezzato per azione del solo campo elettrico.

Il fenomeno per cui si può verificare tale scarica elettrica nel solido non è ancora stato spiegato così esaurientemente come il processo della scarica di natura termica, anche se al riguardo sono state sviluppate diverse teorie. L'interpretazione secondo la quale gli atomi costituenti il reticolo cristallino vengono strappati dalle loro posizioni di equilibrio non si ritiene soddisfacente, in quanto le intensità dei campi elettrici necessari per la scarica, calcolati secondo tale teoria, risulterebbero almeno 100 volte maggiori di quelli riscontrati nella pratica.

All'esame oscillografico si può constatare che la scarica è un fenomeno istantaneo che può verificarsi anche in un tempo dell'ordine di 10^{-8} secondi. Una simile scarica ha molta somiglianza con quella che si verifica nei gas. La prima interpretazione del fenomeno potrebbe consistere nel pensare che i pochi ioni mobili, responsabili della conducibilità dell'isolante, sotto l'azione di un campo elettrico molto intenso possono ricevere un'energia sufficiente per espellere dalla loro posizione gli ioni fissi nel reticolo cristallino contro cui vanno ad urtare e così attraverso ad un numero di ioni e di urti sempre crescente, dare infine luogo alla scarica.

Ma col calcolo si dimostra che questi pochi ioni, da soli, non potrebbero in un tempo tanto breve ricevere un'accelerazione sufficiente per provocare la scarica. La scarica si può invece spiegare ammettendo che degli elettroni, emessi dal catodo con una velocità tanto maggiore quanto più elevata è l'intensità del campo elettrico, si muovano come se si trovassero in un mezzo in cui incontrassero un elevato attrito interno e, a causa della loro elevata velocità, provochino la ionizzazione per urto, processo che moltiplicandosi rapidamente porta alla scarica. Le scariche di questo tipo, quando si verificano nei mezzi solidi cristallini, presentano però una differenza fondamentale rispetto a quelle che si verificano nei gas, in quanto nei dielettrici solidi la tensione di scarica è legata anche alla costituzione del reticolo e quindi la scarica elettrica, invece di fare una strada irregolare e casuale, segue una direzione ben precisa, determinata dalle caratteristiche del reticolo. I due tipi di scarica, quella avente come causa prevalente l'effetto termico e quella di natura puramente elettrica, differiscono, oltre che per il tempo necessario a manifestarsi anche per la relazione che intercorre tra la tensione di scarica e lo spessore del provino. Quando interviene il processo termico la tensione di scarica cresce all'incirca proporzionalmente alla radice quadrata dello spessore dell'isolante:

$$V_s = K_1 \cdot \sqrt{d}$$

Nella scarica di natura puramente elettrica invece la tensione di scarica cresce, approssimativamente, proporzionalmente allo spessore: $V_s = K_2 \cdot d$

Influenza della natura chimica e della struttura fisica.

La rigidità dipende molto dalla struttura fisica e dalla composizione chimica dell'isolante. In genere sono migliori le sostanze che hanno più elevata stabilità chimica e maggior omogeneità; è preferibile la struttura amorfa a quella cristallina a causa delle fenditure che si possono verificare nei cristalli tra un grano e l'altro. Anche i pori riducono la rigidità dielettrica poiché l'aria in essi contenuta dà luogo a ionizzazione o a vere e proprie scariche che portano alla perforazione del dielettrico; i pori non hanno invece effetto nocivo quando hanno dimensioni inferiori al percorso libero medio delle molecole di aria, in quanto non può così aver luogo la ionizzazione. Per eliminare l'aria contenuta negli isolanti porosi si riempiono per impregnazione i pori con un secondo isolante fluido (lacca od olio isolante): così ad esempio, si procede colla carta.

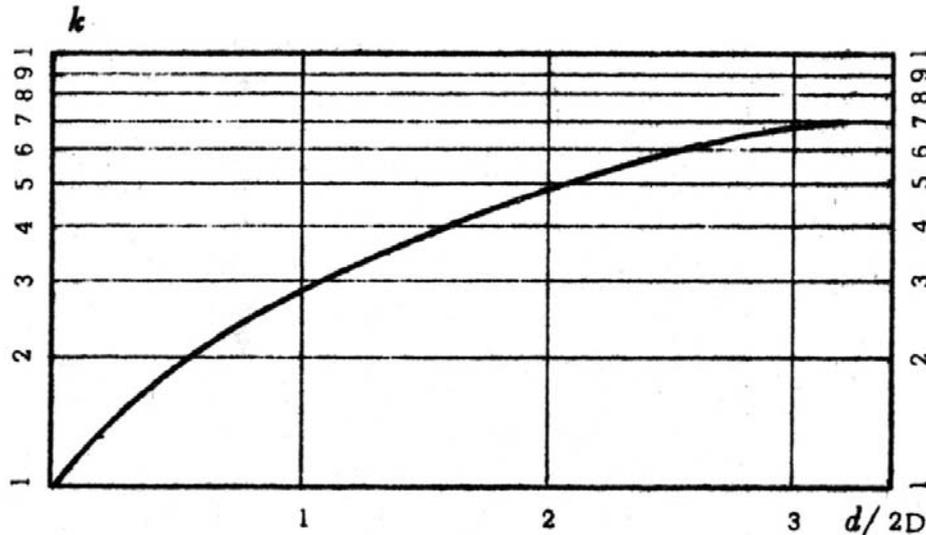
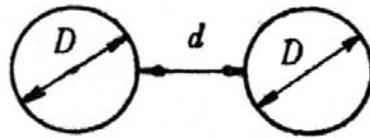
Grande influenza sulla rigidità dielettrica e sulle altre proprietà isolanti esercitano le impurità ma il loro effetto non è strettamente correlato alla concentrazione, in quanto vi possono essere delle impurezze in quantità del tutto trascurabile dal punto di vista chimico le quali esercitano influenza apprezzabile sulla rigidità e viceversa. Le impurezze più nocive sono il più delle volte le sostanze generatrici di ioni e tra queste in prima linea, stanno le soluzioni elettrolitiche, poiché in quasi tutti gli isolanti il passaggio della corrente avviene per la presenza di ioni. Nocive sono anche, ovviamente, le impurità costituite da particelle metalliche in quanto stabiliscono dei ponti conduttori, tuttavia è facile individuare le cause da cui esse possono avere origine, e quindi trovare la possibilità di eliminarle. Tra le sostanze che possono provocare alterazioni chimiche la più comune e la più importante è l'ossigeno, che può provocare ossidazione e dar luogo alla formazione di acidi, colla creazione di ioni. Il più noto esempio di ossidazione prodotta dall'ossigeno dell'aria su di un isolante è rappresentato dall'invecchiamento degli olii.

Per aumentare la rigidità gli isolanti vengono sovente formati in strati diversi, in quanto sperimentalmente risulta che gli strati sottili hanno una rigidità dielettrica più elevata e, quindi l'insieme di più strati sottili ben saldati tra di loro può sopportare una tensione superiore a quella che si potrebbe applicare ad un isolante di ugual spessore, non stratificato.

Misure di rigidità dielettrica.

Le prove di tensione normalmente si eseguono usando una tensione sinusoidale alla frequenza industriale di 50 Hz, e come tensione di scarica si assume il valore efficace della minima tensione necessaria a provocare la perforazione dell'isolante.

Per rigidità dielettrica si intende l'intensità del campo elettrico che la tensione di scarica crea nell'isolante, quando tale campo risulta uniforme. Se il campo elettrico è disuniforme per rigidità dielettrica si assume il valore massimo del campo corrispondente alla tensione di scarica, in quanto, logicamente, la scarica ha inizio nel punto del dielettrico maggiormente sollecitato. In pratica per la determinazione della rigidità dielettrica dei materiali isolanti, non è mai possibile realizzare dei campi elettrici perfettamente uniformi perché gli elettrodi hanno sempre una superficie finita; tuttavia ci si avvicina molto a questa condizione usando elettrodi piani, in genere a forma di dischi affacciati, sovente coi bordi arrotondati per non avere un campo più intenso ai bordi. In certi casi si usano due elettrodi sferici, oppure un elettrodo piano e uno sferico, i quali creano un campo disuniforme, ma facilmente calcolabile in ogni punto del dielettrico. In questi casi la rigidità dielettrica dell'isolante, cioè il valore massimo del campo elettrico corrispondente alla tensione di scarica, si calcola dividendo la tensione di perforazione per lo spessore del provino e moltiplicando tale rapporto per un fattore k che dipende dalla configurazione geometrica del sistema, cioè dal rapporto tra la distanza degli elettrodi e il diametro della sfera (fig.).



Eseguendo tali prove si nota che la determinazione della rigidità dielettrica di un isolante non è una misura facile, in quanto la tensione di scarica dipende da vari fattori: dalla grandezza e dalla forma degli elettrodi, dallo spessore e dallo stato del provino, e inoltre anche dal procedimento sperimentale usato per la misura.

Specialmente quando si ha la scarica di natura termica la tensione di scarica dipende dalla velocità con cui si aumenta la tensione, perciò è necessario indicare il tempo impiegato in ogni prova per raggiungere la tensione di perforazione.

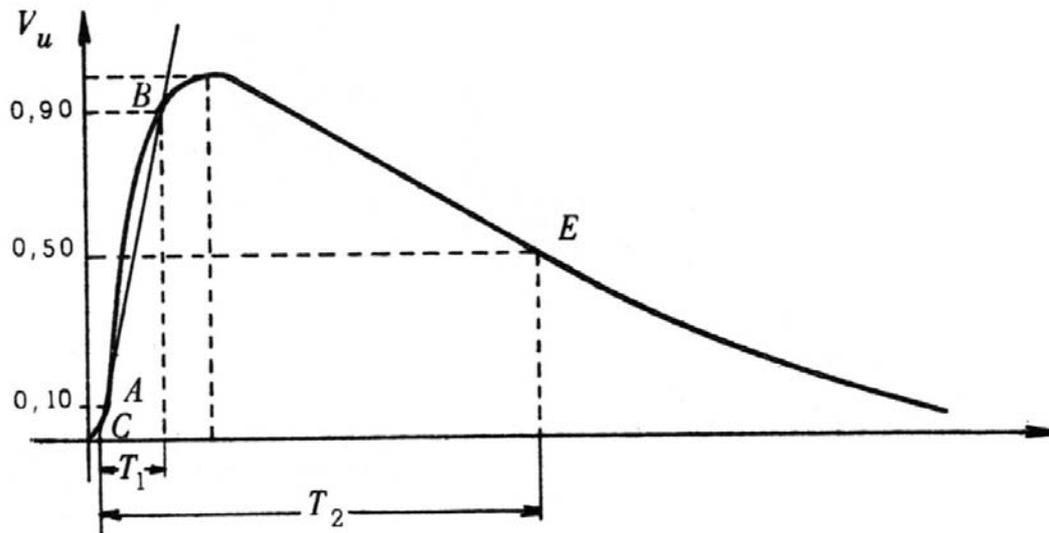
In ogni paese esistono delle norme che fissano convenzionalmente la forma e le dimensioni degli elettrodi e le altre modalità della misura. Per ottenere una maggior regolarità nell'esecuzione delle prove si può aumentare la tensione per «gradini». In questo caso le Norme C.E.I. consigliano di partire da una tensione non superiore al 30% della presunta tensione di perforazione e di aumentarne il valore per gradini di ampiezza pari al 10% di tale valore mantenendo in corrispondenza di ogni gradino, la tensione costante per la durata di un minuto (primo). Anche operando con tutte le cure e tutte le precauzioni i valori di rigidità dielettrica ricavati su provini di diverso spessore sono scarsamente confrontabili tra di loro in quanto, sperimentalmente, per la rigidità dielettrica si trovano valori tanto più elevati quanto minore è lo spessore del provino. Talvolta la scarica non avviene nella porzione di provino compresa tra gli elettrodi, ma in punti più distanti; ciò è dovuto ad una irregolare distribuzione del campo, o a disomogeneità del materiale.

Prove con tensione ad impulso

Per studiare il comportamento degli isolanti, o delle macchine e degli apparecchi assemblati rispetto a sovratensioni di breve durata, particolarmente per quelle causate da scariche elettriche, si eseguono sovente prove con tensioni ad impulso, cioè con tensioni unidirezionali, che rapidamente passano da zero ad un valore massimo, per poi decrescere fino ad annullarsi. La scarica avviene sempre dopo che la tensione applicata ha fornito ai portatori di elettricità, casualmente presenti, una accelerazione sufficiente per dar luogo al processo di ionizzazione, quindi dopo un tempo finito. Questo tempo di scarica dipende dalle caratteristiche del materiale isolante, dalla sua forma, dalle dimensioni e, soprattutto, dal modo con cui si fa aumentare la tensione, cioè dal «fronte d'onda».

Per questo motivo nelle prove ad impulso è stata fissata la forma della tensione che si deve applicare per la prova (fig.).

Il tempo T_1 che rappresenta la durata del fronte d'onda è fissato convenzionalmente a 1,25 volte il tempo T_{AB} che la tensione impiega per salire dal 10% (punto A) al 90% (punto B) del suo valore massimo. Il tempo T_1 , per conseguenza, rappresenta il tempo che impiegherebbe la tensione per raggiungere il suo valore massimo, qualora crescesse linearmente, passando per i punti A e B.



Convenzionalmente si considera quale inizio dell'onda il punto C in cui la retta AB incontra l'asse dei tempi. Per definire la forma dell'impulso si fissa ancora la durata dell'onda fino al suo «emivalore» cioè il tempo T_2 compreso tra l'inizio dell'onda e l'istante in cui la tensione dopo aver raggiunto il valore di cresta, è scesa ad un valore metà del suo valore massimo.

L'onda normale usata in Europa ha la durata T_1 pari a 1 microsecondo e la durata fino all'emivalore di 50 microsecondi ed essa viene designata con la notazione 1/50; negli Stati Uniti invece è prevalentemente usata l'onda 1,5/40.

La scarica provocata da un impulso di tensione può verificarsi prima che la tensione abbia raggiunto il suo valore massimo (scarica sul fronte d'onda) ma, a causa del ritardo della scarica può anche avvenire quando la tensione, raggiunto il suo valore massimo, ha già cominciato a diminuire cioè in un punto della «coda» dell'impulso.

Resistenza all'arco superficiale

Le superfici degli isolanti si trovano talvolta soggette all'azione di archi elettrici. Queste scariche possono essere dovute all'apertura o chiusura di interruttori, al fatto banale che viti di fissaggio si sono allentate o, più di frequente, al fatto che la superficie dell'isolante si è ricoperta di uno strato conduttore, dovuto a polvere ed umidità. Talvolta l'isolante assorbe nel suo interno umidità in quantità notevole, aumenta molto la propria conducibilità e il calore svolto dal passaggio della corrente da luogo a vapori che provocano delle rugosità e, successivamente, per azione di piccole scariche si possono manifestare tracce di carbonizzazione che portano alla formazione dell'arco superficiale. Alcune sostanze sono poco sensibili all'azione dell'arco, altre si spezzano per effetto dello sviluppo di calore che provoca l'arco, altre infine, e in particolare quasi tutte le sostanze organiche, si scropolano bruciano o carbonizzano perdendo le loro caratteristiche isolanti.

Malgrado da qualche decennio ogni nazione abbia studiato i procedimenti più adatti e abbia fissato delle norme precise per eseguire le prove di resistenza all'arco, queste risultano ancora notevolmente incerte. Per l'esecuzione della prova due elettrodi sono messi a contatto della superficie, ben pulita dell'isolante, e, successivamente, si fa avvenire una scarica superficiale o applicando una tensione sufficientemente elevata, o applicando agli elettrodi una tensione bassa e facendo cadere tra essi gocce di soluzioni conduttrici.

Per effetto dell'arco la superficie dell'isolante può essere danneggiata e dar luogo a carbonizzazione o aumentare notevolmente la sua conducibilità e stabilire un ponte conduttore tra i due elettrodi, ponte che si mantiene anche a freddo, dopo la prova, oppure si interrompe a seconda della natura della sostanza isolante.

Il danno subito si manifesta sovente mediante tracce di carbonizzazione o screpolature che si presentano in due forme fondamentali, o procedono nella direzione del campo elettrico e sono dovute a rigonfiamenti e a carbonizzazione provocate dalla conducibilità dell'isolante, divenuta elevata per effetto dell'arco, oppure sono disposte perpendicolarmente all'arco e sono dovute all'emissione di vapori e di gas.

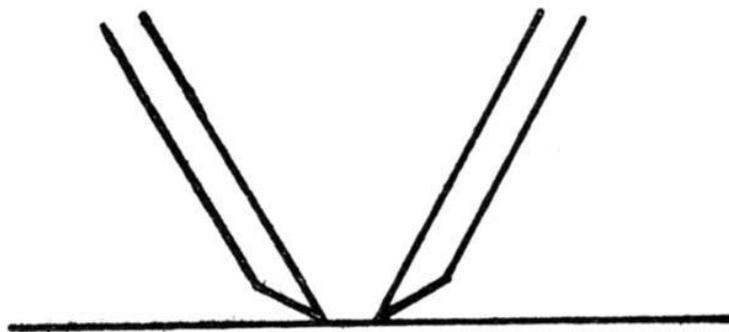
Prove ad alta tensione

Gli americani hanno sviluppato un metodo di prova per mettere in evidenza il comportamento dei diversi materiali isolanti sotto l'azione di un arco superficiale ad alta tensione con piccola intensità di corrente (ASTM D 495). Naturalmente tale metodo non permette di trarre delle conclusioni sul comportamento degli stessi materiali provati, rispetto ad archi di altri tipi, in cui si abbiano delle correnti intense. A due elettrodi di forma, dimensioni e distanza ben determinati si applica la tensione, a circuito aperto, di 15.000 volt, limitando la corrente a 10 mA. Ciclicamente si applica la tensione per 1/4 di secondo e si interrompe per la durata di 1 secondo e 3/4. Successivamente si aumenta la durata del tempo per cui è applicata la tensione, rispetto al tempo durante il quale l'isolante non è sollecitato, e si giunge attraverso a due successive variazioni delle durate, ad applicare la tensione con continuità. Infine si aumenta l'intensità della corrente d'arco.

La sollecitazione del materiale isolante è, nei primi istanti, molto limitata, al fine di poter individuare i materiali che hanno una scarsa resistenza all'arco; in seguito la sollecitazione diventa sempre più forte. Dopo un certo tempo, che in genere è ben definito, si forma un ponte conduttore fra i due elettrodi e l'arco scompare. Con questo procedimento si ricavano due dati: il tempo richiesto per la formazione del ponte conduttore e la frazione della tensione a vuoto che rimane, in queste condizioni, agli elettrodi. Oltre a questi dati si può mettere in evidenza una differenza sostanziale nel comportamento dei vari materiali.

Prova di resistenza alle correnti striscianti superficiali.

Nei paesi europei la stessa prova di resistenza agli archi superficiali si esegue con tensioni basse. A due elettrodi la cui distanza, forma e dimensioni sono fissate dalle norme (fig.), posti a contatto della superficie isolante, si applica una determinata tensione, mentre nel circuito è inserita, a seconda dei casi, o una resistenza per limitare il valore della corrente o un relè che stacca la tensione nel caso di un corto circuito.



Si provoca l'arco lasciando cadere tra gli elettrodi, ad intervalli, delle gocce di una soluzione conduttrice, ogni goccia provoca l'innescò dell'arco che si spegne quando la goccia è vaporizzata. Si lasciano cadere le gocce fino a quando avvenga la scarica continua fra gli elettrodi in seguito a carbonizzazione della superficie. Secondo le norme tedesche si indica il numero di gocce che sono state necessario per avere la scarica con una determinata tensione.

Invece secondo le norme italiane (Norme CEI 1581956) si ripetono le misure con diverse tensioni, poi si assume come tensione convenzionale la tensione che provoca la scarica con 50 gocce. Naturalmente tale tensione si ottiene mediante interpolazione, dopo aver disegnato il diagramma delle gocce necessarie a provocare la scarica in funzione della tensione applicata.

Capitolo 16 : materiali ferroelettrici

I materiali ferroelettrici si distinguono dai comuni dielettrici sia per la permittività estremamente grande ($\epsilon_R > 1000$) che per la possibilità di ritenere una polarizzazione elettrica residua quando il campo elettrico applicato viene allontanato. Quando viene aumentata la differenza di potenziale attraverso un dielettrico avviene un aumento proporzionale nella polarizzazione indotta, P , e quindi nella carica immagazzinata, Q . Nei ferroelettrici non viene più mantenuta questa semplice relazione lineare tra E e Q , si osserva infatti un comportamento più complesso, caratterizzato da un ciclo di isteresi. Il comportamento di polarizzazione che viene osservato aumentando la tensione non viene più seguito nel corso della sua diminuzione, infatti i ferroelettrici possiedono una polarizzazione di saturazione P_s ad alte intensità di campo (per BaTiO_3 $P_s = 0,26 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ a 23°) ed una polarizzazione di rimanenza P_r che corrisponde al valore rimasto quando $V=0$ dopo saturazione.

Per ridurre la polarizzazione a zero occorre applicare un campo inverso, detto campo coercitivo, E_c . La struttura elettrica dei ferroelettrici è inoltre caratterizzata dalla presenza di domini, e la polarizzazione spontanea scompare ad una temperatura critica detta temperatura ferroelettrica di Curie. Vi sono quindi diverse analogie formali con il comportamento dei materiali ferromagnetici.

I materiali ferroelettrici sono in genere ossidi semplici o doppi caratterizzati da strutture in cui un tipo di catione (es. Ti^{4+} in BaTiO_3) può sottostare ad un certo spostamento significativo (es. 10 pm) rispetto ai controioni adiacenti (in questo caso i sei ioni ossigeno ai vertici dell'ottaedro), il che provoca l'insorgere di notevoli momenti dipolari che possono assumere carattere permanente, caratteristici dei ferroelettrici.

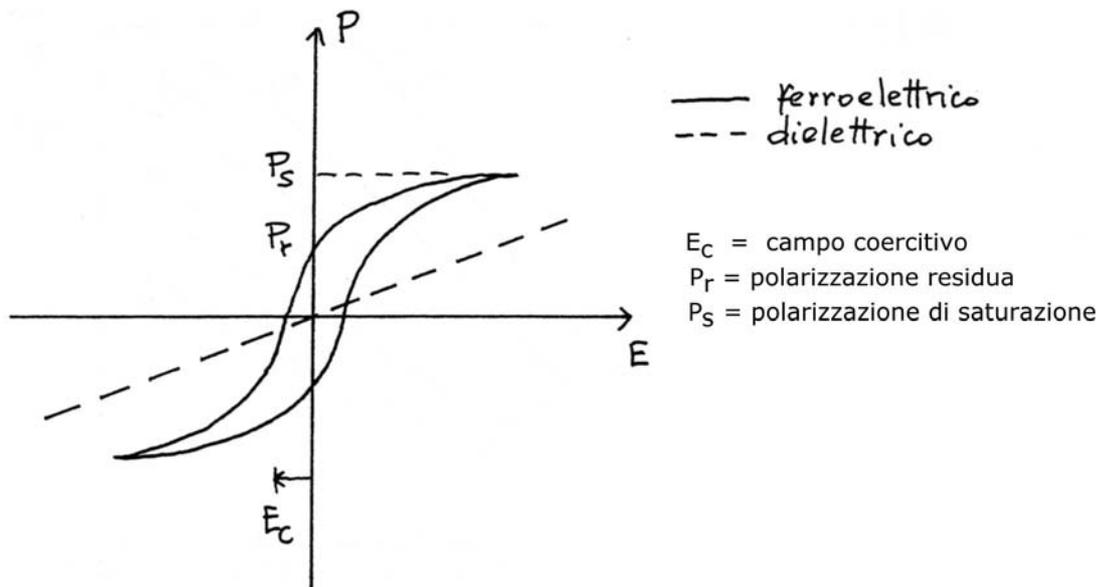


Fig. Curva di isteresi di un materiale ferroelettrico

Se si esamina la struttura di un comune ferroelettrico, il titanato di bario, si può evidenziare la presenza di ottaedri TiO_6 uniti da ioni ossigeno in comune sui vertici in modo da formare una struttura tridimensionale, in cui lo ione Ba^{++} occupa dei siti a coordinazione 12. Questa struttura cubica prende il nome di perovskite, dal minerale CaTiO_3 isostrutturale, ed è comune a molti ossidi ferroelettrici come LiNbO_3 , PbTiO_3 . Occorre sottolineare che, affinché vi sia ferroelettricità, il reticolo cristallino deve mostrare una deviazione dalla simmetria cubica. La struttura cubica ideale viene posseduta a temperatura ambiente da SrTiO_3 e CaTiO_3 ma

è stabile in BaTiO_3 soltanto al di sopra di 120°C ; in questa struttura le cariche sono sistemate in maniera perfettamente simmetrica e quindi il materiale si comporta come un normale dielettrico, pur con una costante dielettrica particolarmente elevata. Al di sotto di 120°C in BaTiO_3 , avviene una distorsione reticolare: gli ottaedri TiO_6 non sono più regolari in quanto lo ione titanio viene spiazzato dalla posizione centrale in direzione di uno degli ossigeni apicali, il che provoca l'insorgere di un dipolo permanente locale. Se questo fenomeno avviene in tutti gli ottaedri in modo parallelo ne risulta una polarizzazione netta del solido. Nel BaTiO_3 ferroelettrico (al di sotto della temperatura ferroelettrica di Curie), i singoli ottaedri TiO_6 sono polarizzati costantemente; l'effetto del campo elettrico è di 'convincere' i dipoli singoli ad allinearsi al campo applicato. Quando tutti i dipoli siano allineati, si raggiunge la condizione di polarizzazione di saturazione.

Lo spostamento dello ione Ti^{4+} risulta da misure cristallografiche essere di circa 10 pm, abbastanza piccolo se confrontata con la distanza di legame Ti-O di 195 pm.

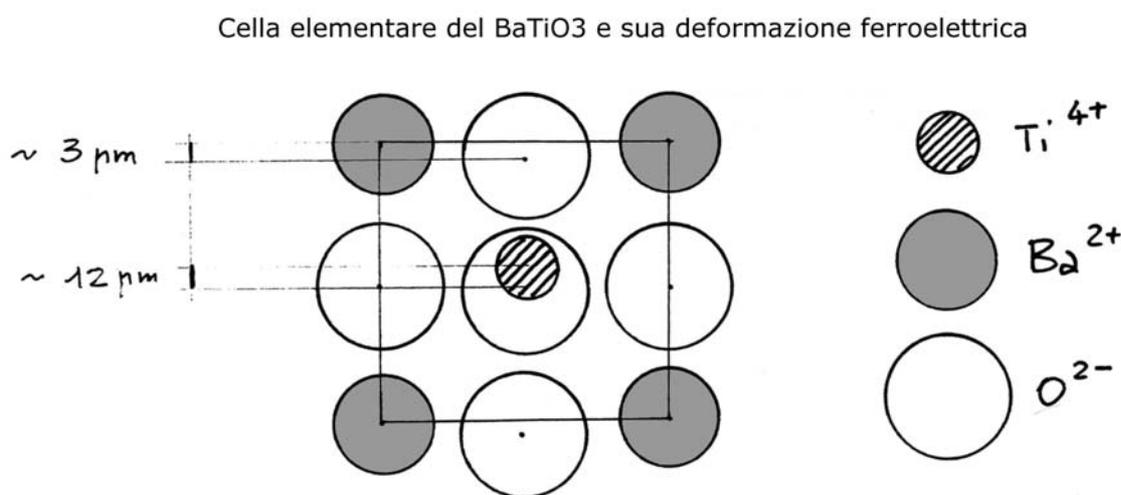


Fig. Deformazione ferroelettrica spontanea nel titanato di calcio al di sotto della sua temperatura di curie ferroelettrica.

Nei ferroelettrici si forma inoltre una struttura a domini poichè i dipoli TiO_6 tendono ad allinearsi parallelamente l'un l'altro. Questi domini sono di dimensioni variabili in genere comprese tra 1 e 10 nm; la polarizzazione risultante di un pezzo di materiale ferroelettrico è quindi la risultante vettoriale della polarizzazione dei singoli domini. L'applicazione di un campo elettrico attraverso ad un ferroelettrico produce un cambiamento della polarizzazione attraverso una serie di meccanismi: la direzione di polarizzazione dei singoli domini può mutare, le pareti dei domini possono spostarsi in modo che i domini con orientazione favorevole crescano in volume a scapito di quelli disallineati ed infine il valore della polarizzazione di un singolo dominio può aumentare correggendo eventuali orientazioni spurie o casuali al suo interno.

Questa situazione viene distrutta alla temperatura di transizione a paraelettrico. Al di sopra di T_c non solo l'allineamento dei dipoli diventa casuale e si annulla la struttura a domini, ma contemporaneamente (o quasi) avviene una transizione a strutture con simmetria maggiore, nel titanato di bario ad esempio da tetragonale a cubico (la transizione di fase comporta solo lievi spostamenti, in quanto si hanno solo lievi variazioni di posizione e di angoli di legame ma non viene variata la concatenazione nel reticolo).

Una condizione necessaria affinché un cristallo mostri polarizzazione spontanea è che il suo reticolo non sia centrosimmetrico; spesso la simmetria della fase paraelettrica stabile al di sopra di T_c è centrosimmetrica e la transizione che avviene durante il raffreddamento semplicemente abbassa la simmetria del reticolo creando una leggera distorsione che elimina questo elemento di simmetria.

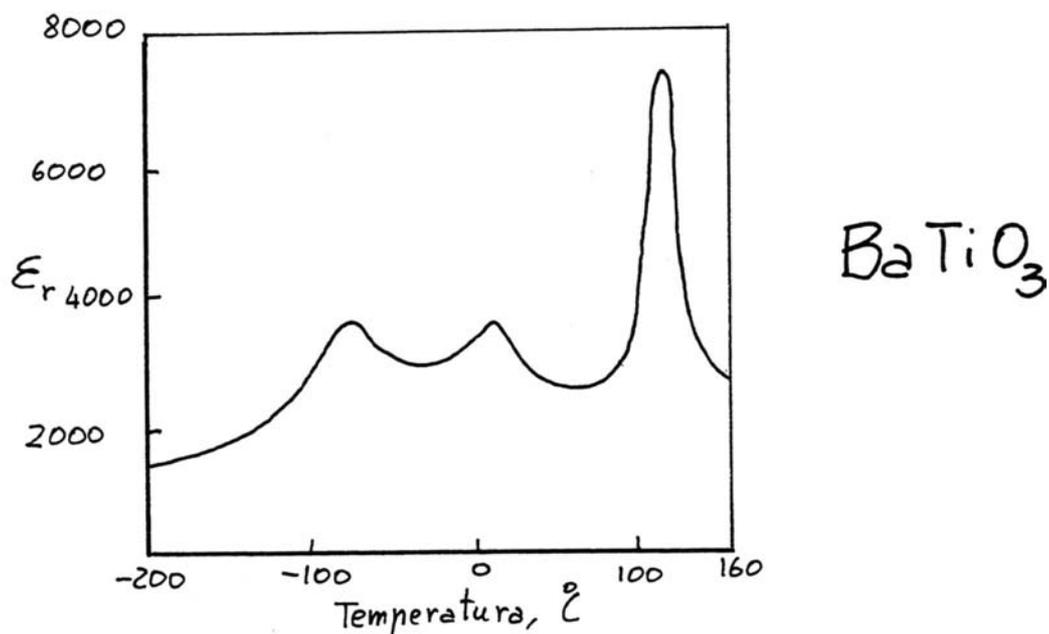


Fig. Costante dielettrica relativa del titanato di bario in funzione della temperatura

Sono noti diverse centinaia di ossidi ferroelettrici, spesso caratterizzati da struttura perovskitica distorta (non cubica) con ioni (Ti, Nb, Ta, ...) che possono coordinarsi in maniera ottaedrica asimmetrica a sei ioni ossigeno. Non tutte le perovskiti sono ferroelettriche, ad esempio $BaTiO_3$ (titanato di bario) e $PbTiO_3$ (titanato di piombo) lo sono, mentre $CaTiO_3$ e $SrTiO_3$ non lo sono. Questo fatto può essere correlato al raggio ionico degli ioni a coordinazione 12 (Ca, Sr, Ba, Pb), infatti un aumento delle dimensioni di questi ioni, ad esempio nella serie dei tre alcalino-terrosi, crea un'aumento nelle dimensioni della cella elementare e quindi anche dei legami Ti-O e del lato dell'ottaedro di coordinazione di Ti. Questo permette una maggiore libertà di posizionamento del Ti all'interno dell'ottaedro. Altri ferroelettrici contengono cationi intrinsecamente asimmetrici, a causa della configurazione elettronica esterna, che contiene un doppietto elettronico asimmetrico (es. Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}).

I ferroelettrici sono usati nei condensatori a causa della loro alta costante dielettrica, particolarmente vicino alla temperatura critica, T_c . Quindi per rendere massima la permittività nelle applicazioni pratiche risulta necessario diminuire la temperatura di Curie in modo che si avvicini alla ambiente. T_c per $BaTiO_3$, $120^\circ C$, può essere abbassata ed allargata sostituendo una parte del bario con lo stronzio oppure sostituendo una parte del titanio 'attivo' con lo zirconio 'inattivo'.

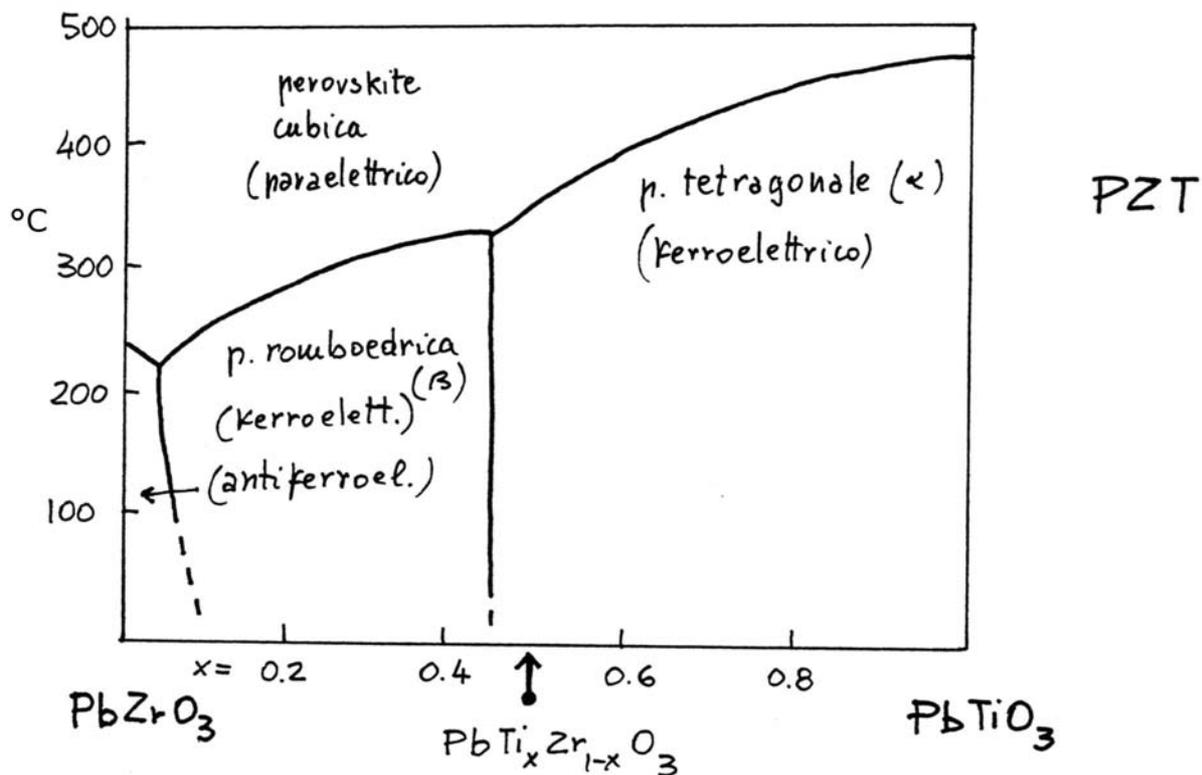
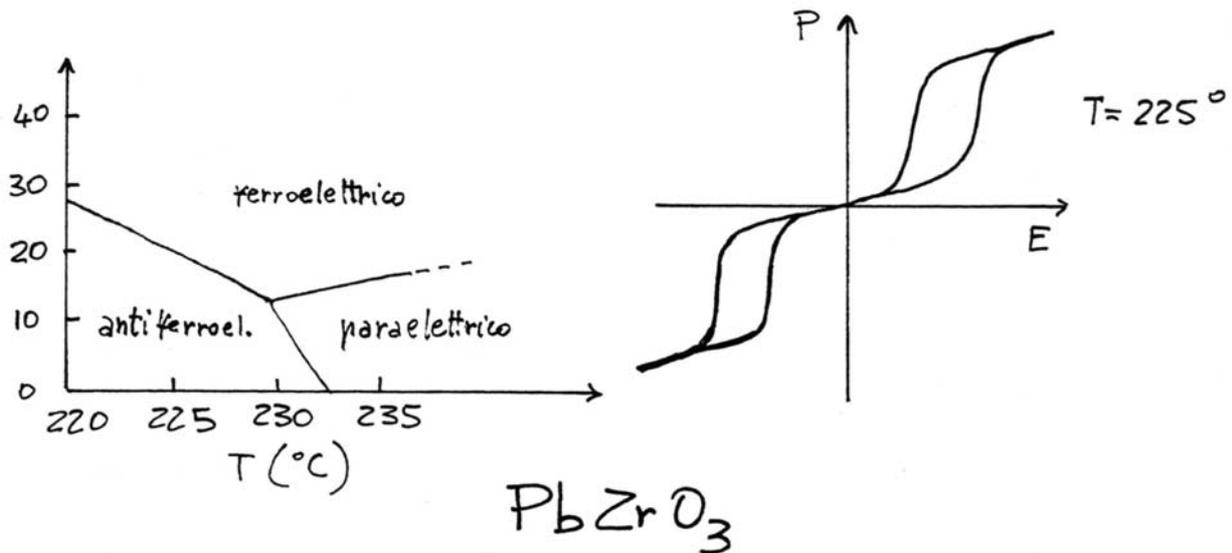


Fig. Diagramma di stato e stati ferroelettrici dei ceramici PZT (Piombo Zirconio Titanio)

Materiali antiferroelettrici

In questi materiali è presente un tipo di polarizzazione spontanea in cui i dipoli individuali si allineano in maniera antiparallela, per cui la polarizzazione netta totale è nulla. Al di sopra della T_c , temperatura di Curie antiferroelettrica, il materiale diventa paraelettrico. Esempi di questi solidi sono lo zirconato di piombo ($PbZrO_3$, $T_c = 233^\circ C$) e il niobato di sodio ($NaNbO_3$, $T_c = 638^\circ C$).

Le caratteristiche elettriche di questi materiali sono piuttosto diverse da quelle dei ferroelettrici: non possiedono un ciclo di isteresi, anche se si può avere un notevole aumento di permittività vicino a T_c (per $PbZrO_3$, $\epsilon_R = 100$ a $100^\circ C$ ma $\epsilon_R = 3000$ a $230^\circ C$). Talvolta la disposizione antiparallela dei dipoli è solo marginalmente più stabile di quella parallela nello stato ferroelettrico, per cui una lieve variazione di condizioni esterne (es. campo elettrico) può comportare il passaggio da un comportamento all'altro. Nel $PbZrO_3$, l'entità di questo campo elettrico, che dipende dalla temperatura, provoca l'insorgere di un doppio ciclo di isteresi, ad alti campi sia positivi che negativi.



Transizione ferroelettrico - antiferroelettrico in $PbZrO_3$

Fig. Diagramma di stato e transizione da ferroelettrico ad antiferroelettrico

In alcuni solidi, come $Bi_4Ti_3O_{12}$ la polarizzazione ferroelettrica si esplica soltanto lungo alcune direzioni cristallografiche, mentre su altre la polarizzazione netta risulta zero e la struttura risulta antiferroelettrica. Queste sostanze vengono dette ferrielettriche.

MATERIALI PIEZOELETTRICI, PIROELETTRICI, NTC E PTC

Materiali piezoelettrici

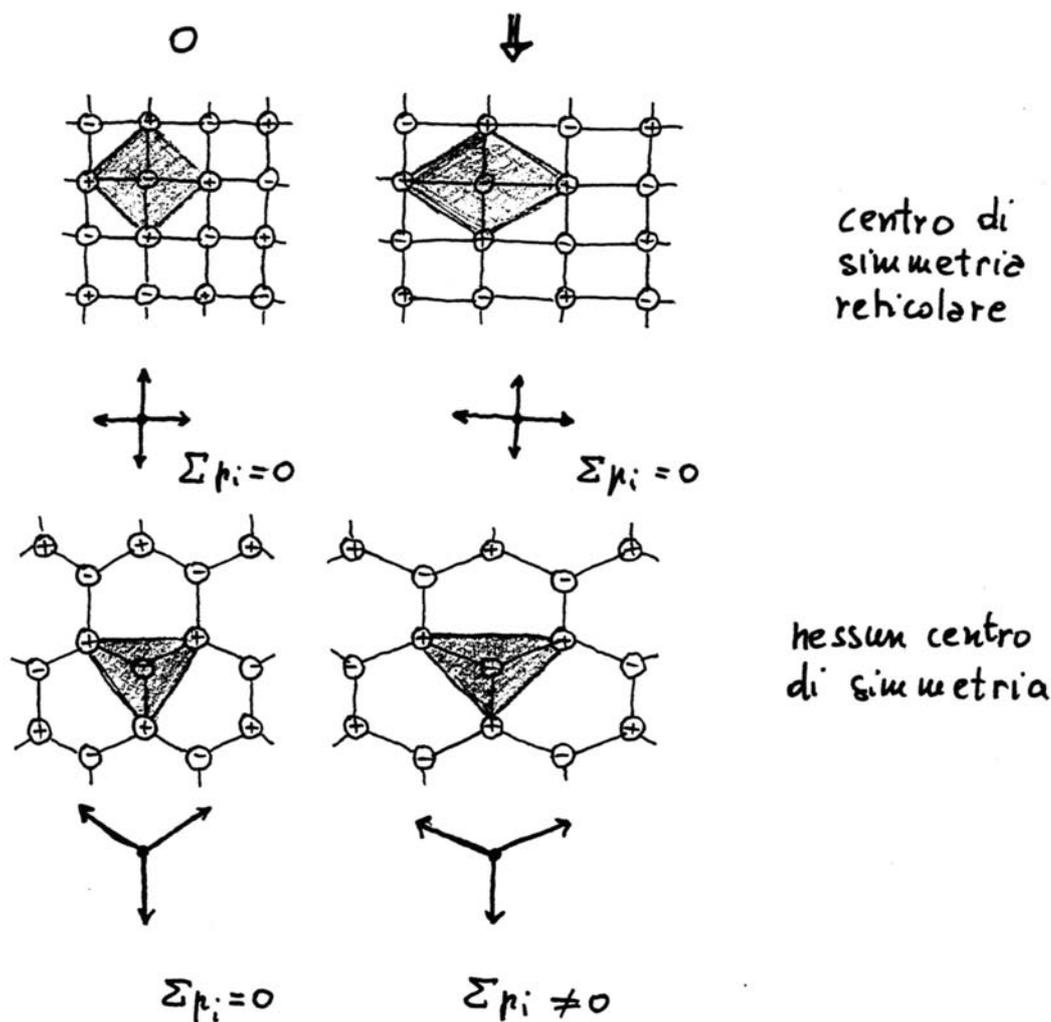
Sotto l'azione di una tensione meccanica (di compressione o di trazione) alcuni solidi si polarizzano sviluppando cariche elettriche opposte su alcune facce cristalline. La formazione di queste cariche dipende dal fatto che una deformazione meccanica induce particolari asimmetrie della struttura cristallina le quali a loro volta creano dipoli elettrici locali che vengono a sommarsi lungo la direzione di applicazione dello sforzo.

Non sempre questo fatto si verifica, ad esempio quando uno sforzo meccanico viene applicato ad una struttura simmetrica (fig.) vengono deformate le distanze di legame ma questo non crea l'insorgere di una polarizzazione netta.

Le condizioni cristallografiche che permettono l'insorgere di questo fenomeno sono piuttosto complesse e dipendono sia dalla struttura reticolare che dalla direzione di applicazione dello sforzo. Ad esempio il quarzo sviluppa una polarizzazione se soggetto ad uno sforzo di compressione lungo la direzione cristallografica [100] ma non quando sollecitato lungo [001].

La polarizzazione P , e lo sforzo σ , risultano linearmente collegati dal coefficiente piezoelettrico d ,

$$P = d \cdot \sigma$$



Molti cristalli contenenti raggruppamenti tetraedrici come ZnO, ZnS sono piezoelettrici in quanto una compressione distorce i tetraedri creando uno sbilanciamento di cariche; uno dei più importanti piezoelettrici è il PZT (iniziali di Pb, Zr, Ti) che è costituito da una serie di soluzioni solide tra due composti stechiometrici di tipo perovskitico, lo zirconato di piombo (PbZrO_3) ed il titanato di piombo (PbTiO_3). I diversi termini della soluzione solida sono caratterizzati da comportamento ferroelettrico o antiferroelettrico a seconda del valore di sostituzione x nella formula $\text{Pb}(\text{Zr}_{(1-x)}\text{Ti}_{(x)})\text{O}_3$. La migliore composizione piezoelettrica si ottiene per $x = 0.5$.

L'effetto piezoelettrico è perfettamente reversibile: un campo elettrico applicato produce una deformazione meccanica proporzionale al campo applicato.

Segue da quanto suesposto che i materiali piezoelettrici sono ideali per realizzare trasduttori elettromeccanici; esempi tra i più comuni sono il microfono, in cui vibrazioni sonore longitudinali dell'aria vengono tradotte in segnali elettrici ed il pick-up dei grammofoni. Per queste applicazioni venne dapprima utilizzato il sale di Rochelle, ora del tutto sostituito dai titanati PZT.

Un'altra importante applicazione dei materiali piezoelettrici è nella realizzazione di oscillatori "stabilizzati" al quarzo (SiO_2), in cui le vibrazioni dipolari del reticolo entrano in risonanza con un campo elettrico alternato applicato esternamente. A seconda delle direzioni cristallografica e dello spessore rispetto alla quale il monocristallo di quarzo viene tagliato, si hanno frequenze caratteristiche e ben riproducibili di risonanza. Le applicazioni che spaziano dagli orologi ai frequenzimetri al controllo della frequenza nelle stazioni radio. L'accuratezza è di una parte su 10^8 o anche 10^9 .

In principio un cubo di quarzo (o di ogni altro materiale anche non piezoelettrico) possiede una serie di frequenze di risonanza meccanica ogni volta che la sua lunghezza L è tale che $L = n \cdot \lambda / 2$ dove λ è la lunghezza d'onda e n un numero dispari ($n=1,3,5,\dots$). Nel solido dell'onda meccanica di propagazione della deformazione reticolare, che si muove alla velocità del suono V_s del materiale (fonone), quindi in linea di principio il modo vibrazionale a frequenza più bassa si ha per $L = \lambda / 2$ e la relativa frequenza sarà $f = V_s / \lambda = V_s / 2L$.

Se il materiale è piezoelettrico e due facce opposte e parallele sono metallizzate, l'insieme forma un condensatore che potrà essere portato in risonanza in un circuito elettrico di frequenza f .

Materiali piroelettrici, PTC ed NTC

I solidi cristallini che dimostrano il comportamento piroelettrico sono collegati ai ferroelettrici: infatti possiedono un reticolo senza centro di simmetria e mostrano una polarizzazione spontanea P_s . A differenza dei ferroelettrici, in questi materiali la direzione di polarizzazione non può essere modificata dall'applicazione di un campo elettrico esterno. P_s dipende solitamente dalla temperatura in modo lineare, a causa principalmente del fatto che l'espansione termica varia la lunghezza dei dipoli.

Un esempio di materiale piroelettrico è fornito dall'ossido di zinco (ZnO), che possiede la struttura della wurzite. Questa struttura è costituita da un impacchettamento esagonale compatto di ioni ossigeno, in una parte dei cui interstizi ottaedrici sono disposti gli ioni Zn^{++} , in modo che i tetraedri ZnO_4 puntano tutti in una stessa direzione. Siccome ogni tetraedro possiede un momento dipolare permanente, il cristallo possiede una polarizzazione netta lungo la direzione $[001]$. Tuttavia normalmente molecole polari (es. H_2O) adsorbite sulle facce opposte del cristallo neutralizzano le cariche di superficie. Di conseguenza l'effetto piroelettrico in un cristallo non è spesso rilevabile in condizioni di temperatura costante ma diventa apparente soltanto quando il cristallo viene riscaldato, con modifica di P_s .

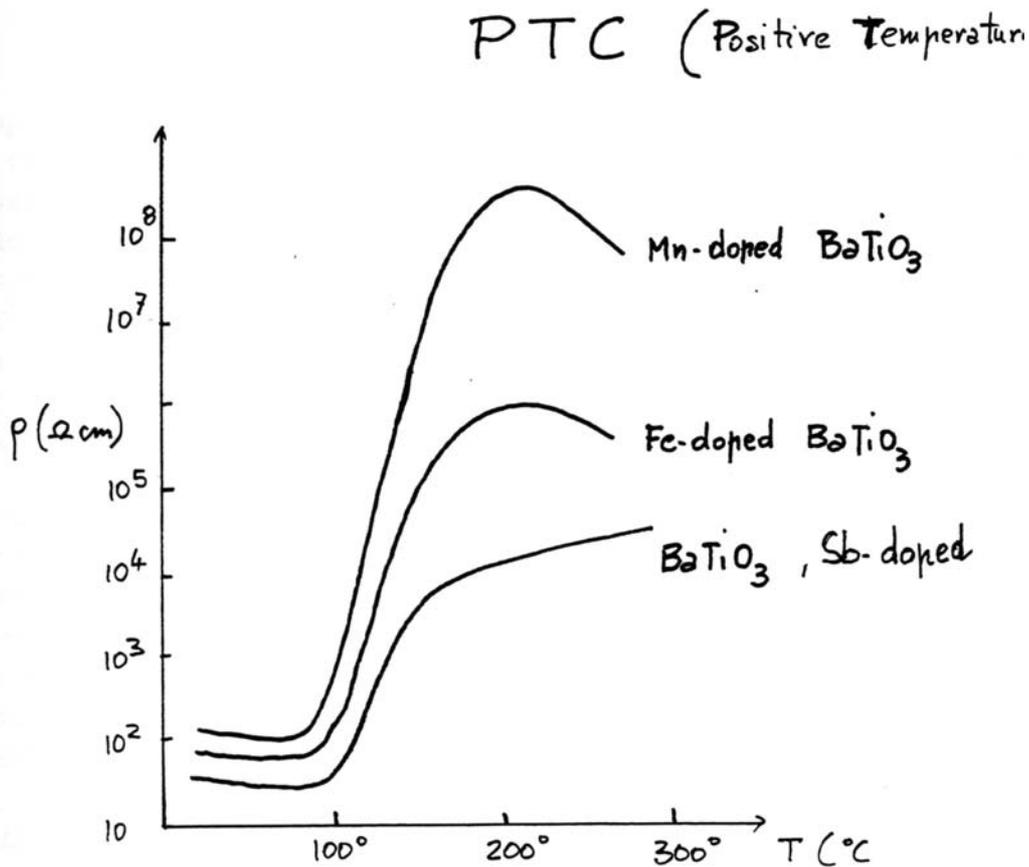


Fig. Resistività in funzione della composizione per alcuni materiali PTC.

Il meccanismo di funzionamento dei materiali noti con l'acronimo di PTC (Positive Temperature Coefficient resistors) è piuttosto complesso e non ancora del tutto chiarito. Queste sostanze sono di natura perovskitica, in genere titanato di bario, drogato con elementi pentavalenti (Sb, antimonio) oppure trivalenti (Fe, Mn) che sostituiscono il titanio tetravalente. In tal modo si rende il materiale semiconduttore 'n' (drogaggio con Sb) o 'p' (drogaggio con Fe, Mn); inoltre nella fabbricazione vanno controllati con estrema cura fattori microstrutturali come la granulometria, la porosità residua dopo sinterizzazione etc.

In questi materiali si instaura spontaneamente una polarizzazione tra i grani cristallini, nota come polarizzazione interfacciale, e di conseguenza una differenza di potenziale che impedisce il passaggio di corrente tra i grani. Per temperature inferiori a T_c la polarizzazione ferroelettrica contrasta però la polarizzazione interfacciale in maniera tale da diminuire la differenza di potenziale tra i grani al punto da rendere possibile il passaggio di corrente tra questi ultimi, mentre per temperature superiori a T_c questo non avviene e la resistività aumenta anche di 5-6 ordini di grandezza, come indicato in figura. Un effetto opposto avviene per i materiali NTC, dove il coefficiente di temperatura è negativo.

Capitolo 17 : Materiali ceramici

Introduzione

Genericamente parlando si intende come materiale ceramico qualsiasi prodotto formato da materiali inorganici non metallici (come silicati, ossidi, nitruri, carburi ecc.) che richieda per la sua fabbricazione temperature elevate. L'industria elettrica richiede materiali ceramici per l'isolamento di elementi che devono lavorare a temperature elevate o che devono essere esposti alle intemperie (in generale silicati); l'industria dei componenti elettronici richiede materiali ceramici aventi particolari proprietà dielettriche, piezoelettriche o magnetiche (in genere ossidi binari o ternari complessi).

In questo capitolo vengono trattati esclusivamente i materiali ceramici tradizionali (silicati) rimandando la trattazione dei ceramici avanzati (ossidi) ai capitoli specifici per le proprietà del materiale

I principali componenti dei ceramici tradizionali sono tre: un componente plastico, quali il caolino e l'argilla, che rende il materiale facilmente lavorabile, un componente refrattario, cristallino, quale la silice, che costituisce lo scheletro e contribuisce a dare resistenza meccanica al pezzo, ed un componente vetroso quale il feldspato, il quale cementa insieme tutti i vari ingredienti. Quanto più alta è la temperatura di cottura tanto più elevato è il grado di vetrificazione, con conseguente riduzione della porosità ma con un aumento nella fragilità. Molte sostanze ceramiche moderne, in particolare quelle che vengono usate a temperature molto elevate, quelle che costituiscono le ferriti e i materiali ferro elettrici, non presentano questa composizione, ma sono costituite quasi esclusivamente con ossidi: è presente quasi esclusivamente la fase cristallina, mentre la fase vetrosa è estremamente ridotta o manca addirittura.

Materie prime

I materiali argillosi usati per la fabbricazione della ceramica si possono dividere in due gruppi:

a) il caolino (idrossi-silicato di alluminio $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) derivato dall'alterazione delle rocce feldspatiche per azione dell'atmosfera e dell'umidità; esso presenta poche impurità, derivanti esclusivamente dalla roccia madre

b) argille, di origine secondaria, in quanto il materiale, dopo il processo di caolinizzazione, in un secondo tempo può essere trasportato dalle acque e depositato in altre località.

Pur trattandosi sempre dello stesso materiale le argille presentano caratteristiche diverse, in quanto il materiale ha una maggiore idratazione, i grani hanno una maggior finezza, non sono più presenti gli elementi della roccia madre non ancora decomposta e contengono invece altre impurità, in particolare anche sostanze organiche, acquisite durante il trasporto. (esempi di argille: montmorillonite $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})_4$, halloysite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_8$).

I materiali argillosi usati per la formazione delle ceramiche, colla aggiunta di una determinata quantità di acqua, diventano plastici, cioè formano una pasta che mantiene le deformazioni imposte, dotata di grande coesione sia allo stato pastoso, sia dopo essiccamento. La plasticità è dovuta al fatto che le particelle elementari sono estremamente piccole per cui, essendo molto grandi rispetto al volume le superfici di contatto, è notevole l'attrito nello scorrimento dei vari strati l'uno rispetto all'altro ed è quindi praticamente nulla la possibilità di riprendere la forma primitiva quando cessa la causa deformante. Sulle superfici di

separazione si forma una pellicola di liquido che facilita la coesione di tutta la massa, in quanto la forte tensione superficiale dell'acqua comprime le particelle l'una contro l'altra.

L'ossido di silicio o silice (SiO_2) è molto diffuso in natura sottoforma di quarzo, in cristalli anche molto grandi, e nelle sabbie quarzifere. Può presentarsi sotto diverse forme allotropiche: il quarzo che a sua volta si presenta in due forme allotropiche, quarzo romboedrico stabile fino alla temperatura di 575°C ; temperatura a cui passa nella forma a esagonale. A temperature più elevate (1460°C) il quarzo si trasforma in cristobalite e, successivamente, in silice fusa. Un'altra varietà della silice è la tridimite, di simmetria esagonale; è rara in natura, ma si forma frequentemente in molti materiali refrattari composti con silice.

Raffreddando la silice fusa questa passa allo stato vetroso, cioè amorfo, caratterizzato da un piccolissimo coefficiente di dilatazione e, per conseguenza, da una elevata resistenza agli sbalzi di temperatura. Oltre a costituire in molti casi lo scheletro del prodotto ceramico riduce il ritiro dei prodotti durante la cottura, ne aumenta la bianchezza e, dal lato economico, è il componente che incide meno.

I feldspati sono silico-alluminati di potassio (KAlSi_3O_8), sodio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) o calcio ($\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) derivanti dalla consolidazione di magmi fluidi, e raramente si trovano allo stato puro. Per le sostanze ceramiche si usano quasi esclusivamente i feldspati sodici e potassici, che si trovano sempre mescolati fra di loro. Nel prodotto ceramico, quando il materiale è poroso il feldspato, allo stato fuso, penetra nei pori eliminando le cavità e tiene solidamente unite insieme le varie particelle. Il feldspato ha però soprattutto la funzione di fondente, cioè serve per abbassare il punto di fusione dei vari costituenti, in quanto la massa vetrosa di feldspato è in grado di sciogliere notevoli quantità di silice, di allumina e di mullite.

La porcellana, materiale ceramico tradizionale applicato all'elettrotecnica

La porcellana ha trovato in elettrotecnica numerose applicazioni come materiale isolante, ma la maggior produzione è assorbita dalla costruzione di isolatori che sono continuamente esposti agli agenti atmosferici. I suoi componenti essenziali sono quelli delle sostanze ceramiche classiche: il caolino (50%), il quarzo (23%), il feldspato (25%). Naturalmente, essendo la sua composizione chimica variabile entro limiti molto estesi, ne risulta che variando le proporzioni dei suoi componenti, od anche soltanto il trattamento termico per la cottura, variano le proprietà del prodotto. È però da tener presente che, entro dati limiti, il miglioramento di una qualità torna a scapito delle altre: così, se si vuole aumentare la resistenza meccanica, si peggiorano le qualità elettriche, cioè si diminuisce la rigidità e la resistenza elettrica del prodotto.

La lavorazione della porcellana comprende: la macinazione e l'impasto dei componenti, la stagionatura e la lavorazione della pasta, la verniciatura e la cottura dei pezzi. Le materie costituenti, non plastiche, devono essere anzitutto macinate fino ad essere ridotte in polvere impalpabile con molta cura perché la finezza della macinazione è quella che ha più importanza per le caratteristiche della porcellana. Si ottiene in seguito, mescolando tale polvere con caolino ed acqua, una poltiglia acquosa, dalla quale si ricava la pasta lavorabile, liberandola di buona parte dell'acqua con il passaggio in appositi filtri pressa. I sali minerali contenuti nell'acqua usata per l'impasto possono alterare le caratteristiche della porcellana, per cui alcuni produttori, soprattutto americani, usano acque demineralizzate e producono la «porcellana purificata» che ha caratteristiche meccaniche ed elettriche migliori della porcellana comune.

La pasta così preparata non è ancora adatta per lavorazione ma deve essere lasciata stagionare per ottenere un lento asciugamento, in modo da evitare la formazione di tensioni interne che provocherebbero la rottura dei pezzi durante la cottura. Quando la pasta è pronta per la lavorazione si passa alla preparazione degli oggetti. Dopo la fabbricazione dei pezzi, prima di procedere alla loro cottura, si attende che essi siano ben essiccati e poi si passa alla verniciatura, al fine di avere una superficie perfettamente liscia, vetrificata che protegga la porcellana dai depositi dovuti alle impurità atmosferiche e, in primo luogo, dall'umidità. La verniciatura consiste nel ricoprire i pezzi con uno strato di sostanza vetrificabile che, sotto azione del calore, diventa lucida, brillante e senza increspature. Naturalmente, oltre alle caratteristiche chimiche ed elettriche che si pretendono dalla «vernice o vetrina», è necessario che essa possa seguire in modo perfetto tutti i cambiamenti di dimensioni che la porcellana subisce nel passare dalla temperatura di cottura alla temperatura ambiente, affinché non si verifichino sforzi di tensione tra pasta e vernice, dovuti a maggior contrazione dell'una rispetto all'altra durante il raffreddamento. La vernice serve anche per ottenere l'isolatore con il colore desiderato, in genere bianco o marrone. Gli isolatori di color bianco si riscaldano meno per effetto dei

raggi solari, quelli marrone invece assorbono di più il calore e, per conseguenza, possono raggiungere temperature di funzionamento molto più alte; sono soggetti a più forti sbalzi di temperatura ma in compenso, se si bagnano per effetto della nebbia o della pioggia, possono asciugare più in fretta ai raggi del sole. Inoltre sugli isolatori marrone sono più visibili le eventuali scheggiature e i depositi salini.

Dopo la verniciatura si passa alla cottura. A seconda della composizione della porcellana si richiede una temperatura diversa che però si aggira sempre sui 1300 - 1400 °C. Durante la cottura avvengono successivamente nella porcellana varie reazioni chimiche e vari mutamenti fisici; si ha eliminazione di acqua igroscopica e di acqua di composizione, emissione di anidride carbonica, fusione dei feldspati e degli altri fondenti, cambiamenti allotropici del quarzo, soluzione parziale del quarzo nel vetro formato dai fondenti, trasformazione della caolinite in mullite fioccosa ($Al_6Si_2O_{16}$).

A cottura ultimata si può, in conclusione, considerare la porcellana costituita da uno scheletro spugnoso, formato da quarzo indisciolti, e da mullite fioccosa microcristallina, scheletro in cui cavità sono completamente riempite da un vetro feldspatico il quale dà alla massa una completa impermeabilità. Se la vetrificazione è insufficiente la porcellana rimane spugnosa, se vi è eccesso di vetrificazione essa diventa fragile.

Talvolta per aumentare la resistenza superficiale e migliorare il comportamento degli isolatori in condizioni ambientali molto sfavorevoli, la superficie dei vari elementi viene ulteriormente trattata con siliconi, in modo da evitare il depositarsi dell'umidità e, per conseguenza, la formazione di incrostazioni dovute alla polvere.

Proprietà della porcellana

Le proprietà meccaniche ed elettriche che caratterizzano i vari tipi di porcellana possono essere completamente previste in base alla percentuale dei componenti e al procedimento di cottura. La porcellana viene usata per costruire supporti, isolatori sospesi e passanti, isolatori per trasformatori di misura. Dal punto di vista elettrico alla porcellana si richiede elevata resistività di massa e superficiale, elevata resistenza agli archi, elevata rigidità elettrica e piccole perdite dielettriche. La resistenza superficiale non dipende dal tipo di porcellana ma esclusivamente dalla vernice vetrificata, dalla forma dell'isolatore e, soprattutto dalla condizione di umidità e di pulizia della superficie stessa. La resistività di volume dipende invece dalla composizione della porcellana e diminuisce rapidamente al crescere della temperatura.

Le perdite dielettriche naturalmente interessano solo quando la porcellana si trova immersa in campi elettrici variabili ed hanno importanza notevole quando la porcellana è usata quale dielettrico ad esempio per condensatori. Per quanto si riferisce alla resistenza all'arco la porcellana, come tutte le altre sostanze ceramiche ed il vetro, non dà luogo a fenomeni di carbonizzazione superficiale che riducano il valore della resistenza d'isolamento e facilitino l'innescarsi di archi successivi.

rigidità dielettrica	30 – 35kV/mm
resistività di volume	$> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	5,5 – 6,5
angolo di perdita ($\tan \delta$)	$2 - 3 \cdot 10^{-2}$

Steatite

La steatite è un silicato di magnesio avente una struttura compatta e microcristallina è tenera ed untuosa al tatto, di colore leggermente verdognolo più o meno scuro a seconda del contenuto in ferro. Ridotta in polvere è sempre bianca e perfettamente simile al talco; la differenza tra questi due materiali sta soltanto nella forma in cui si trovano in natura, mentre la steatite è sempre compatta, il talco invece si presenta sotto forma di squamette.

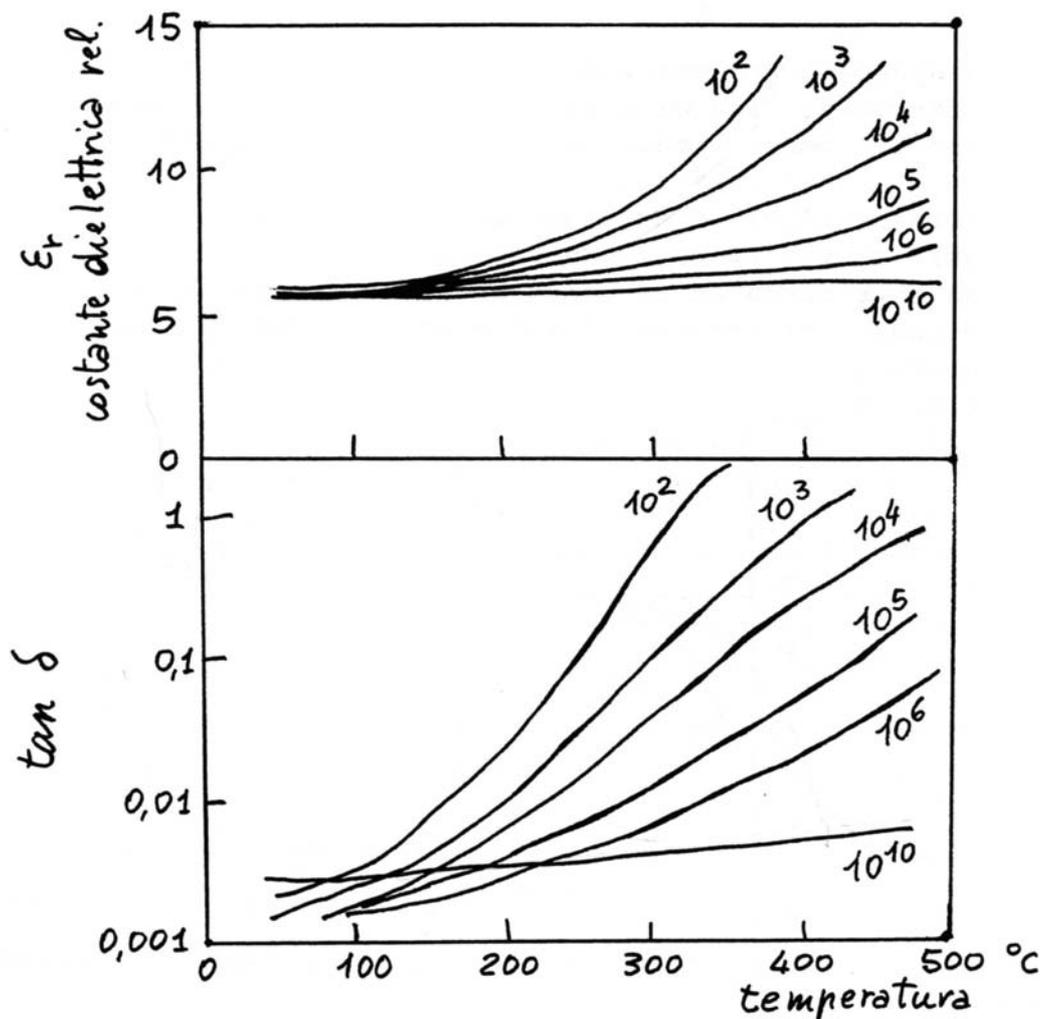


Fig. Costante dielettrica e fattore di perdita a varie temperature e varie frequenze per la steatite.

La steatite è molto diffusa alla superficie della terra ma, di solito, si presenta in piccole quantità. Il metodo di preparazione e di lavorazione è identico a quello della porcellana salvo l'aggiunta alla sostanza fondamentale di fluidificanti, costituiti da feldspati e caolino. Quando la steatite è in blocchi sufficientemente grandi può assumere direttamente la forma desiderata con una semplice lavorazione al tornio. Dopo la cottura a circa 1400 °C, mediante una reazione chimica per cui si elimina l'acqua di costituzione, il composto aumenta di durezza e di resistenza meccanica tanto da superare le altre sostanze ceramiche. Poiché le qualità isolanti della steatite si mantengono ottime anche quando la temperatura raggiunge i 600 °C, essa viene adoperata al posto della porcellana in molte applicazioni in cui si richiede una notevole resistenza al calore. Per la mancanza di leganti la lavorazione della steatite risulta più difficile di quella della porcellana, perciò con la steatite si costruiscono pezzi di dimensioni relativamente piccole. La steatite ha però proprietà meccaniche migliori, minori perdite dielettriche e, all'incirca, uguale rigidità dielettrica. Durante la cottura subisce una minor contrazione, perciò si possono raggiungere elevate precisioni nelle dimensioni dei pezzi.

rigidità dielettrica	20 – 40kV/mm
resistività di volume	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	5 - 6
angolo di perdita ($\tan \delta$)	$2 - 3 \cdot 10^{-3}$
temperatura di esercizio	600°C max

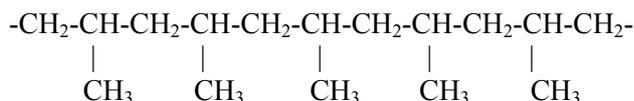
Capitolo 18 : Materiali polimerici

Introduzione

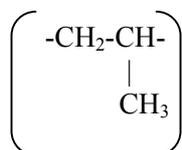
I materiali polimerici (termini di significato simile ma non identico : materie plastiche, resine) oggi conosciuti coprono un campo di conducibilità elettriche esteso quanto quello dei materiali inorganici. Vi sono materiali polimerici organici dotati di conducibilità elevate come i metalli, altri di conducibilità intermedia, come un semiconduttore, altri ancora, e sono i più conosciuti, con caratteristiche isolanti come molti materiali ceramici.

Mentre l'uso degli inorganici è ormai consolidato per le diverse funzioni, al contrario l'impiego dei polimeri come materiali elettrici è diffuso solo sotto il profilo di isolanti o dielettrici. In questo settore, per le migliori caratteristiche specifiche, hanno soppiantato i ceramici: i materiali plastici sono certamente più leggeri e versatili e possono essere lavorati per estrusione e stampaggio con relativa facilità. Tuttavia, come vedremo, le materie plastiche offrono grandi possibilità anche come conduttori, semiconduttori o addirittura superconduttori, ed elementi fotoelettrici.

Un polimero è una macromolecola costituita dalla ripetizione di una unità strutturale di base derivante da una molecola piccola, di basso peso atomico, detta monomero. Prendiamo come esempio il polipropilene:



riconosciamo che l'unità strutturale, ripetuta n volte è costituita da :

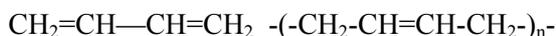
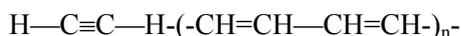


Essa deriva dalla molecola monomerica 'propilene', di formula:



Questo monomero presenta un doppio legame che tuttavia scompare nel corso della reazione di polimerizzazione: si dice che il monomero è insaturo, mentre il polimero è saturo. In generale si parla di insaturazioni quando si hanno doppi o tripli legami o anelli aromatici. Poiché non tutte le insaturazioni vengono coinvolte nel processo di polimerizzazione possono anche esistere polimeri insaturi. Alcuni esempi tipici sono il poliacetilene (monomero : acetilene), il polibutadiene (monomero : butadiene), riportati qui di seguito in ordine di citazione.

Monomero Polimero ancora insaturo (doppi legami)



L'unità strutturale può ripetersi in sequenza lineare, come nell'esempio del polipropilene oppure formare ramificazioni ed interconnessioni fino ad originare reticoli tridimensionali.

Sono possibili altri tipi di reazioni per legare chimicamente tra loro i monomeri nella catena polimerica e quello citato qui è solo un primo esempio per chiarire il concetto.

Caratteristiche elettriche dei materiali polimerici

Le caratteristiche fisiche ed anche elettriche dei materiali polimerici sono influenzate da molti fattori che si possono dividere in :

- 1) costituzione chimica del polimero.
- 2) grado di cristallinità
- 3) aggiunta di additivi
- 4) peso molecolare

1) La costituzione chimica del polimero.

La forma e polarità dei sostituenti sulla catena di atomi di carbonio influenzano la temperatura di fusione o di rammollimento, la temperatura di lavorazione e ovviamente la temperatura massima di esercizio del manufatto. Le proprietà tipicamente elettriche non sono però influenzate in maniera così marcata come si potrebbe ipotizzare. La permittività relativa di molti polimeri commerciali, come il polietilene, il polipropilene, il polistirene, il teflon varia da 2 a 3, $\tan\delta$ rimane in un intervallo compreso tra 1 e $5 \cdot 10^{-4}$ fino a diverse decine di MHz, la resistività su materiali chimicamente puri, oscilla tra 10^9 e $10^{16} \Omega m$, per i polimeri più comuni.

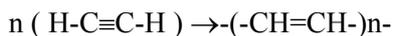
Prendiamo meglio in esame le caratteristiche tipicamente elettriche. La conducibilità dipende, come si è visto, dal numero e dalla mobilità dei portatori; la generazione di portatori intrinseci, ovvero lacune od elettroni, nelle macromolecole più comuni come il polietilene, il polistirene, il polivinilcloruro è difficile, anche a temperature elevate a causa della saturazione della catena (i doppi legami dei monomeri sono scomparsi). In termini di teoria delle bande la separazione tra banda di conduzione e banda di valenza risulta molto ampia ($\gg 2eV$). Tuttavia calcoli teorici applicati ad una catena ideale di polimero saturo (es. polietilene) indicano che la migrazione dei portatori eventualmente generati, avverrebbe con elevata mobilità, come nei metalli; la regolarità perfetta che viene richiesta alla catena è però lontana dalla realtà anche allo stato solido per la presenza di zone disordinate o amorfe (vedi oltre). Il passaggio dei portatori da una catena all'altra è altrettanto difficile poichè tra le catene sono presenti deboli legami di van der Waals, con scarsa sovrapposizione di orbitali.

La conduzione elettrica diviene misurabile solo se, come accade in ogni polimero reale, sono presenti dei difetti strutturali, impurezze o gruppi ionizzati. La conduzione è più spesso a carattere ionico a causa di impurezze ioniche quali residui catalitici, iniziatori, gruppi ionizzabili al termine della catena o sulle ramificazioni. In genere la cristallinità fa diminuire la conducibilità; se la conduzione è ionica la mobilità degli ioni attraverso le regioni cristalline è difficile; se è elettronica la mobilità viene aumentata dalla cristallinità ma ridotta dall'intrappolamento alle interfasi tra regioni amorfe e cristalline. In ogni caso ne segue una dipendenza caratteristica della conducibilità dalla temperatura.

In conclusione si può affermare che i polimeri saturi non presentano conduzione elettrica significativa e, se non contengono ioni o impurezze, sono ottimi isolanti e dielettrici. I valori di conducibilità per le normali materie plastiche distribuite sul mercato ed in uso come isolanti vanno da 10^{-16} a $10^{-10} (\Omega m)^{-1}$.

Reggono quindi il confronto con gli isolanti tradizionali quali i ceramici, le porcellane, l'allumina o il quarzo. I vantaggi stanno nella maggiore leggerezza della plastica rispetto agli inorganici e nella sua maggiore omogeneità; d'altro canto l'isolante ceramico ha il pregio di resistere ad alte temperature, mentre il polimero facilmente si degrada.

I polimeri che contengono insaturazioni o addirittura sistemi alternati di doppi e tripli legami in cui sia possibile delocalizzare elettroni, presentano conducibilità apprezzabili, tanto da poter essere proposti come conduttori. In questi polimeri insaturi esiste una certa conducibilità di tipo elettronico per sovrapposizione di orbitali 'p' e relativa delocalizzazione di elettroni con formazione di una banda 'monodimensionale' lungo la catena del polimero. Il sistema più studiato è il poliacetilene



Per molti aspetti esso mostra interessanti proprietà ma risulta particolarmente degradabile all'aria, è difficilmente fusibile e solubile e quindi scarsamente lavorabile. Si è tentato di far avvenire la polimerizzazione dell'acetilene in matrici di polietilene, ottenendo film con circa 5% di conduttore, che hanno dimostrato buone caratteristiche di conducibilità con migliore processabilità e resistenza durante l'uso. Il poliacetilene può essere drogato 'n' o 'p' rispettivamente con metalli alcalini oppure iodio o pentafluoruro d'arsenico (AsF₅) con significativi aumenti di conducibilità

I valori di costante dielettrica (ϵ_R) per i materiali polimerici spaziano da 2 a 7. Come sappiamo questi valori dipendono dai processi di polarizzazione elettronica, atomica, dipolare ed interfacciale. Con il polietilene e con tutti i polimeri non polari l'unico effetto di polarizzazione è elettronico, quindi praticamente istantaneo ed indipendente dalla temperatura. Per polimeri con gruppi polari la costante dielettrica è anche funzione della polarizzazione dipolare. L'orientazione dei dipoli, costituiti da opportuni gruppi funzionali inseriti sulla catena polimerica, dipende dal campo elettrico, dalla temperatura e dal grado di libertà dei gruppi funzionali.

La loro mobilità è vincolata a quella della catena e quindi sarà particolarmente importante distinguere tra temperature superiori od inferiori a T_g. Se invece i gruppi polari sono su ramificazioni la cui mobilità è maggiore, ecco che la polarizzazione sarà più facile ed indipendente da T_g.

I valori di rigidità dielettrica per i polimeri sono influenzati, oltre che dalla natura del materiale, dalla sua microstruttura e dai trattamenti di lavorazione. In genere i valori cadono attorno a 10 kV/cm

2) Il grado di cristallinità

I polimeri costituiti da un regolare susseguirsi di unità eguali tra loro sono capaci di assumere, almeno in certe zone, una disposizione ordinata nello spazio tridimensionale, cioè di cristallizzare. Il grado di cristallinità, cioè la frazione di polimero che si trova allo stato cristallino, non è però mai eguale all'unità. Nella massa del polimero coesistono regioni cristalline (cristalliti) assieme a regioni disordinate o amorfe. Le dimensioni dei cristalliti sono dell'ordine di 10 nm, dunque minori della lunghezza delle catene polimeriche, cosicché una stessa catena può far parte di due o anche più cristalliti, o addirittura, ripiegandosi su se stessa, costituire due parti differenti dello stesso cristallito.

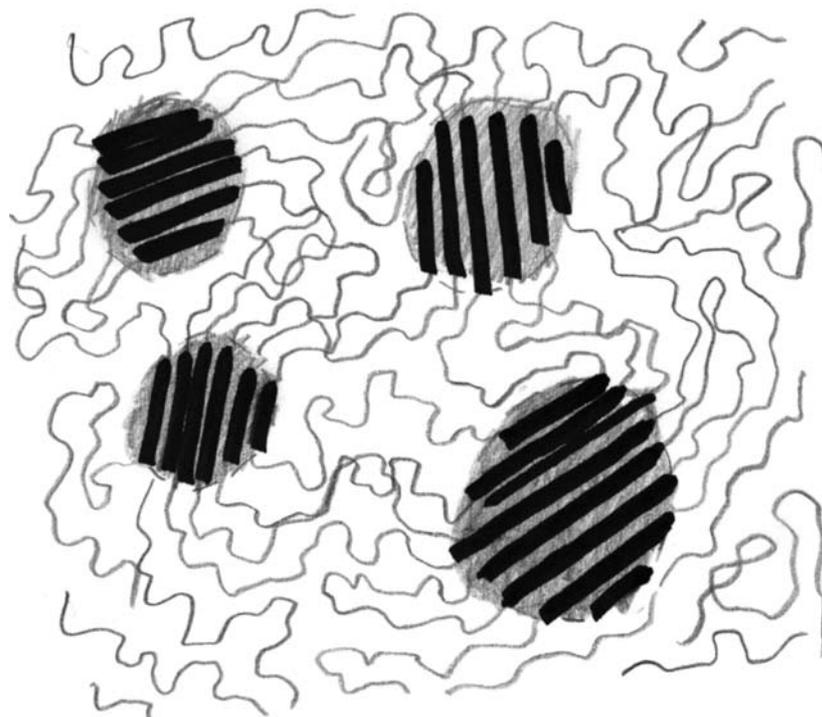


Fig. Disposizione schematica delle catene polimeriche attraverso zone amorphe e cristalline.

A parità di costituzione chimica e di peso molecolare i polimeri a maggior grado di cristallinità presentano una maggior durezza ed una temperatura di rammollimento elevata. Nei polimeri ad elevato grado di cristallinità il passaggio dallo stato solido con regolarità cristallina a quello liquido avviene ad una temperatura ben definita, oppure entro un intervallo di temperatura assai ristretto; per questi polimeri si può dunque parlare di temperatura di fusione in senso abituale.

Sottoposti a stiramento a freddo alcuni polimeri orientano i loro cristalliti secondo la direzione di stiramento con formazione di fibre dotate di elevata resistenza a trazione (es. nylon 6,6), in altri casi si formano nuovi cristalliti il polimero, prima trasparente, diviene opaco e traslucido (polietilene).

I polimeri amorfi a bassa temperatura sono trasparenti e relativamente duri e fragili, con caratteristiche analoghe ad un vetro inorganico; si parla quindi di uno stato vetroso. Sottoposti a riscaldamento essi passano da tale stato vetroso ad uno stato elastico-gommoso ed infine con gradualità ad uno stato di liquido altamente viscoso. La temperatura alla quale ha inizio il passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso viene definito come transizione vetrosa. La temperatura di transizione vetrosa varia a seconda della costituzione chimica del polimero; per il butadiene (gruppo ripetitivo $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) ad esempio essa corrisponde a -85°C , per il polistirene a 100°C .

I polimeri a medio grado di cristallinità presentano un comportamento intermedio fra quello dei polimeri altamente cristallini e quello dei polimeri amorfi; in particolare si può evidenziare una temperatura di transizione vetrosa, alla quale il polimero diventa flessibile e deformabile ma anche una temperatura di fusione della parte cristallina, maggiore sempre della precedente, alla quale il polimero acquista una caratteristica liquida-viscosa.

3) L'aggiunta di additivi.

Per ottenere la materia plastica vera e propria il polimero (o i polimeri) di base vengono solitamente addizionati di una serie di sostanze che hanno lo scopo di modificarne le caratteristiche o semplicemente di abbassare il costo del prodotto finito. Fra queste sostanze sono da annoverare le cariche o riempitivi, gli agenti rinforzanti, i plastificanti, i coloranti, i lubrificanti, gli stabilizzatori e gli agenti rigonfianti (solo per l'ottenimento di manufatti espansi, es. polistirene espanso).

Le cariche o riempitivi sono costituiti da materiali di scarso valore (es. CaCO_3 , silice, talco, segatura di legno, gesso...) in forma di polvere finemente suddivisa, ed hanno essenzialmente lo scopo di far diminuire il costo del prodotto finito. L'aggiunta di riempitivi ha spesso anche lo scopo di migliorare alcune delle caratteristiche del manufatto, quali la stabilità termica, le proprietà elettriche e meccaniche o la resistenza agli agenti chimici. Un vantaggio che si consegue quasi sempre è quello di avere una maggiore stabilità dimensionale nelle operazioni di stampaggio, riducendosi al minimo i ritiri.

I riempitivi vengono utilizzati soprattutto per le resine termoindurenti, ma vi sono diverse eccezioni, come il PVC (polivinilcloruro) che viene in genere fortemente caricato. Nella fabbricazione dei substrati per circuiti elettronici (soprattutto del tipo ibrido) si desidera una permittività di circa 10 ed una ottima stabilità chimica e dimensionale. L'allumina (Al_2O_3) viene spesso utilizzata, ma essa presenta alcuni inconvenienti (rugosità superficiale, difficoltà di lavorazione alle tolleranze di progetto ecc.). Per tutti gli aspetti citati il teflon (politetrafluoroetilene, PTFE) presenta caratteristiche superiori, ma sfortunatamente una insufficiente permittività, $\approx 2,1$. Si ovvia a questa esigenza mediante un 'caricamento' di polvere fine di TiO_2 (biossido di titanio) che presenta una permittività di $100 \div 110$, fino ad ottenere un materiale con la permittività desiderata. Per migliorare poi la stabilità dimensionale con la temperatura si aggiungono anche fibre di vetro (Duroid).

Affini ai riempitivi sono gli agenti rinforzanti, costituiti da materiali fibrosi (fibra di vetro, cotone, talvolta polveri ceramiche) la cui presenza migliora la resistenza a trazione.

I plastificanti vengono utilizzati esclusivamente per le resine termoplastiche. Sono liquidi ad alto punto di ebollizione o solidi a basso punto di fusione, in genere esteri organici. Essi si inseriscono tra le catene

polimeriche riducendone le forze attrattive intermolecolari; la loro presenza abbassa notevolmente la temperatura di transizione vetrosa (T_g), rendendo a temperatura ambiente un polimero flessibile ed elastico anche se in origine la sua T_g intrinseca era superiore alla temperatura ambiente equindi esso, in assenza di plastificante, sarebbe stato duro e rigido.

I lubrificanti (stearato di zinco, calcio o magnesio) facilitano lo scorrimento a caldo del polimero e quindi le operazioni di formatura a caldo.

I coloranti sono in genere pigmenti inorganici (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ..) ma talvolta possono essere anche coloranti organici veri e propri.

Gli stabilizzanti sono sostanze che hanno lo scopo di impedire o rallentare il deterioramento che molte materie plastiche subiscono per effetto della luce solare (raggi UV) dell'ossigeno o del calore, durante le condizioni d'impiego.

Gli agenti rigonfianti sono sostanze che, per esposizione al calore, si decompongono e per reazione chimica liberano un gas o un vapore (vedi il caso del polistirene). Se aggiunte alla miscela del polimero all'atto della formatura, esse fanno rigonfiare la massa impartendole una struttura cellulare, che può risultare a cellule aperte, cioè intercomunicanti, o a cellule chiuse. I prodotti espansi sono usati soprattutto come isolanti, nell'imballaggio e nell'industria dell'arredamento.

4) Il peso molecolare

La dimensione di una macromolecola è definita in funzione della sua massa oppure del numero di unità strutturali che si ripetono. Quest'ultimo parametro si chiama grado di polimerizzazione. La massa molecolare di un polimero è il prodotto della massa molecolare dell'unità strutturale per il grado di polimerizzazione. Convenzionalmente un polimero ha almeno una massa molecolare di 1000 unità o un grado di polimerizzazione eguale a 100; le macromolecole che non soddisfano a questi requisiti sono chiamate oligomeri. In particolare si distinguono i dimeri, i trimeri, i tetrameri, i cui gradi di polimerizzazione sono rispettivamente 2, 3, 4.

All'interno di un campione polimerico reale, si trova sempre un insieme di catene con diversi pesi molecolari: si dice quindi che il campione è polidisperso. Solo con particolari tecniche sperimentali è possibile ottenere catene tutte di egual lunghezza e quindi di egual peso molecolare: campioni di questo tipo, definiti monodispersi, trovano applicazione solo per la taratura di strumenti di misura o per ricerche teoriche. Nei polimeri di uso comune, le catene hanno lunghezze variabili con una distribuzione statistica di tipo gaussiano. Si parla quindi di grado di polimerizzazione medio e di conseguenza di peso molecolare medio.

L'origine dei polimeri

I polimeri sono sostanze macromolecolari, di natura strettamente covalente con una struttura costituita da uno scheletro di legami prevalentemente tra atomi di carbonio, a cui si legano atomi di idrogeno ed eteroatomi quali ossigeno, azoto, alogeni.

I polimeri possono essere di origine naturale, come la cellulosa e l'amido (classificati come polisaccaridi), la gomma naturale e le proteine o di origine artificiale, come tutti i prodotti commerciali genericamente chiamati plastiche o resine: gli esempi più comuni tra i tanti sono il polietilene, il polistirene, il nylon, i poliesteri, il teflon.

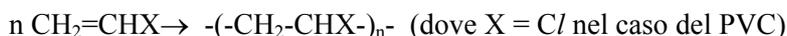
I polimeri sintetici possono essere ottenuti mediante opportune reazioni chimiche a partire dagli opportuni monomeri oppure tramite modificazione di polimeri naturali (in genere la gomma e la cellulosa) o talvolta anche di polimeri sintetici.

Divideremo quindi la trattazione dei polimeri a seconda della loro origine, (1) sintetica o (2) naturale

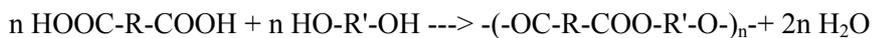
1) I polimeri sintetici

Le reazioni di preparazione dei polimeri a partire dai monomeri sono chiamate polimerizzazioni e sono classificate in base al meccanismo attraverso il quale avvengono. Essenzialmente si possono verificare due meccanismi: crescita a catena o crescita a stadi. Questi due meccanismi corrispondono chimicamente alla poliaddizione ed alla policondensazione, salvo rare eccezioni. La differenza tra questi due meccanismi può essere intuitivamente assimilata alla formazione di un lungo convoglio ferroviario per unione dei singoli vagoni ad uno ad uno (crescita a catena → poliaddizione) o per unione di spezzoni sempre più lunghi costituiti da molti vagoni (crescita a stadi → policondensazione). Esaminiamo alcuni esempi:

1) **Poliaddizione**; il monomero contiene un doppio legame carbonio – carbonio (o in alcuni casi carbonio - ossigeno) che si trasforma in un legame semplice. I due elettroni del legame spezzato interagiscono tra loro formando legami tra le molecole di monomero. Ad esempio nella reazione di sintesi del polivinilcloruro, PVC



2) **Policondensazione**; il monomero possiede due gruppi reattivi che possono reagire tra loro e quindi dare origine ad una catena lineare. La catena può essere ramificata se su qualche monomero sono presenti tre gruppi reattivi. Ad esempio la reazione di sintesi di un poliestere tramite condensazione di gruppi alcolici (OH) presenti su un dialcol e gruppi carbossilici (COOH) presenti su un biacido con fuoriuscita di una molecola d'acqua

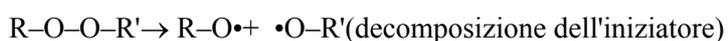


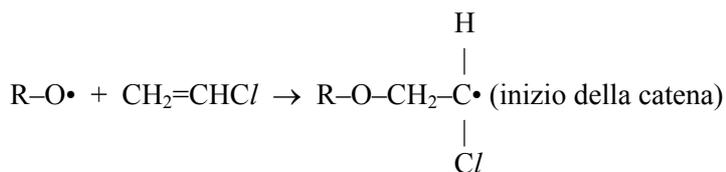
Polimeri ottenuti per poliaddizione

La poliaddizione è tipica dei monomeri insaturi, come gli alcheni e loro derivati, ma anche alchini e dieni (molecole con due doppi legami). La reazione viene avviata tramite la generazione per via chimica di un centro reattivo su di un monomero. Il centro reattivo è comunemente un radicale, ma può anche essere un catione od un anione; una volta generato (iniziazione) esso reagisce molto rapidamente con altri monomeri mantenendo la sua integrità (propagazione). La reazione si interrompe con la scomparsa dei centri attivi (terminazione).

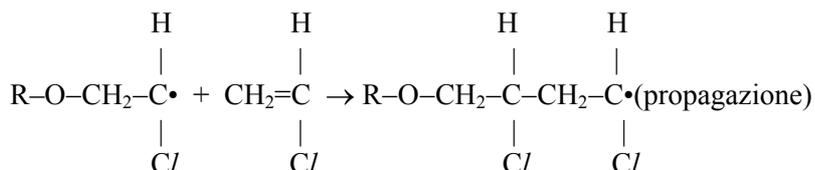
Iniziazione: nei casi più comuni una molecola di iniziatore (es. dibenzoil perossido, azobisnitrile) si spezza, essendo piuttosto instabile, in due frammenti radicalici (un radicale è una molecola che contiene un elettrone disaccoppiato su qualche orbitale atomico o molecolare, quindi è molto instabile e reattiva). Questi radicali attaccano il primo monomero ed originano il radicale-monomero:

(l'esempio che segue si riferisce alla polimerizzazione del cloroetilene per dare PVC, polivinilcloruro ed il simbolo R indica un radicale)





Propagazione: il radicale monomero reagisce con un altro monomero insaturo, generando però un secondo radicale. Il processo si ripete ciclicamente senza limite finchè interviene la terminazione di catena.



In questo stadio sono attive particolari sostanze che permettono di trasferire il radicale in crescita ad un'altra catena, regolando così il peso molecolare.

Terminazione: la propagazione viene interrotta non quando si esaurisce il monomero, ma quando il radicale in crescita subisce reazioni di dismutazione o combinazione con altri radicali in crescita. Due radicali combinano i loro due elettroni spaiati dando luogo ad una molecola satura. La catena polimerica avrà quindi peso molecolare doppio rispetto ai radicali in accrescimento.



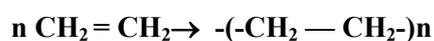
Alternativamente, vi può essere il trasferimento di un atomo di idrogeno da un gruppo terminale all'altro

Le considerazioni sin qui esposte possono essere estese ad un gran numero di monomeri, sintetizzati dalla moderna chimica organica partendo da materie prime quasi sempre di origine petrolifera. La tabella seguente elenca una serie dei più comuni monomeri e i relativi polimeri :

Nome del polimero	Monomero partenza	di	Unità ripetitiva del polimero
PVC (PoliVinil Cloruro)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		$\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
PE (PoliEtilene)	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$		$- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
PS (PoliStirene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		$\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
PP (PoliPropilene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
PAN (PoliAcridoNitrile)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$		$\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$
PVA (PoliVinilAlcol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$		$\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OH} \end{array}$
PVDC (PoliViniliDene Cloruro)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
PIB (PoliIsoButene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
PMMA (PoliMetilMetacrilato)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$
PTFE (PoliTetraFluoroEtilene)	$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} = & \text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$		$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ - \text{C} - & \text{C} - \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$

PE PoliEtilene

L'etilene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) è il più semplice monomero che può dare origine ad un polimero. Da esso si forma il polietilene mediante un processo di polimerizzazione radicalica condotto ad alta pressione (1000-3000 atm) e a temperature tra i 300-500 °C :



Il polietilene (o polietilene) formato in tal modo non è costituito da una catena perfettamente lineare come può sembrare da questa semplice reazione. In questa sintesi i radicali liberi frequentemente strappano l'idrogeno dai centri delle catene, e così il polietilene è abbondantemente ramificato con catene laterali di idrocarburi di varia lunghezza. Questo è chiamato polietilene a bassa densità (LDPE). Infatti la difficoltà a controllare la irregolarità delle catene laterali comporta una densità inferiore ($0,94 \text{ g/cm}^3$) rispetto a quella del polietilene perfettamente lineare. Questa irregolarità lo rende relativamente morbido, e pertanto viene principalmente usato per rivestimenti, imballaggi di plastica, sacchetti per la spazzatura, e bottiglie strizzabili nelle quali la morbidezza è un vantaggio e non un inconveniente.

Un fatto importante si verificò nel 1954 quando il chimico tedesco Karl Ziegler mostrò che l'etilene può essere polimerizzato con un catalizzatore costituito da TiCl_4 e un composto alluminio-organico (per es. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$). Il risultato è polietilene lineare detto anche polietilene ad alta densità (HDPE) a causa della sua densità ($0,96 \text{ g/cm}^3$). Poiché le sue catene lineari sono regolari, l'HDPE ha ampie regioni cristalline, che lo rendono più duro dell'LDPE e pertanto adatto ad essere plasmato in vaschette di plastica, coperchi, giocattoli. Una terza specie di polietilene introdotto verso la fine degli anni 1970 è chiamato polietilene lineare a bassa densità (LLDPE). Si ottiene tramite le stesse reazioni metallo-catalizzate come l'HDPE, ma si tratta di un determinato copolimero con un altro alchene come l'1-butene. Esso ha alcune catene laterali (che riducono la cristallinità e la densità), ma tali catene, al contrario delle catene irregolari presenti nel LDPE, sono di lunghezza controllata, corta. L'LLDPE è più forte e più rigido del LDPE; è anche meno costoso poiché nella sua produzione si usano temperature e pressioni più basse.

Grazie alla sua flessibilità serve quale rivestimento per conduttori, ma può essere trasformata in manufatti di forma qualsiasi in particolare può presentarsi sotto forma di fogli anche molto sottili, di lastre, di tubi e nastri. Ha buone caratteristiche meccaniche, ma rammollisce già verso 60°C , a temperatura ambiente resiste molto bene sia agli acidi che alle basi non si scioglie nei comuni solventi e praticamente non assorbe umidità. Le caratteristiche elettriche del polietilene sono eccellenti: ed è soprattutto nel campo delle tensioni alternate, e in particolare nel campo delle frequenze radio, che ha trovato le maggiori applicazioni per il fatto che ad una costante dielettrica piccola unisce un fattore di perdita estremamente basso. Le perdite permangono molto basse anche a frequenze molto elevate, per cui il polietilene è molto usato per l'isolamento dei fili e di apparecchiature che funzionano a frequenze elevate, in particolare per le discese di antenna, per i cavi schermati per la costruzione di condensatori di qualità. Il polietilene, per la sua straordinaria stabilità rispetto all'acqua, per le sue caratteristiche elettriche molto superiori a quelle della guttaperca, e per il suo prezzo inferiore può sostituire convenientemente la guttaperca nella costruzione dei cavi sottomarini. Il polietilene da solo, o in unione con piombo, può essere anche utilizzato per la protezione dei cavi, soprattutto per cavi telefonici. Il vantaggio che si ottiene è evidente per quanto si riferisce alla riduzione sia del peso sia del prezzo. Quando viene usato per formare una guaina continua sopra ad un cavo già rivestito di piombo, oltre alla possibilità di ridurre lo spessore del piombo si ottiene anche il vantaggio di proteggere il cavo contro l'azione corrosiva delle correnti vaganti.

rigidità dielettrica	19kV/mm
resistività di volume	$>10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	2 - 3
angolo di perdita	$<0,0005(\tan \delta)$
temperatura di rammollimento	$70 - 80^\circ\text{C}$

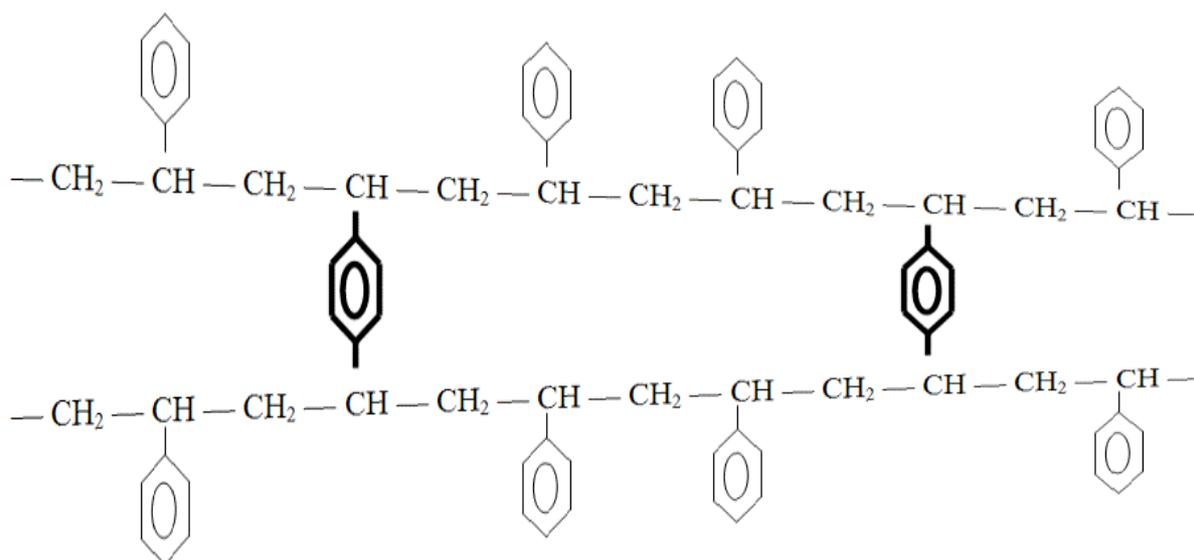
PS PoliStirene

Lo stirene alla temperatura di $100 - 150^\circ\text{C}$ polimerizza da solo, anche in assenza di iniziatori radicalici, costituendo delle catene aperte filiformi.

Nella pratica il processo di polimerizzazione, facilitato dall'aumento di temperatura, viene accelerato con l'impiego di catalizzatori; bisogna però notare che, quanto più si riduce il tempo di polimerizzazione accelerando la reazione, tanto più corte saranno le catene molecolari che si formano, cosa che, com'è noto, influisce sulle proprietà meccaniche ed elettriche del prodotto.

Si parte dallo stirene monomero ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$). La tendenza alla polimerizzazione spontanea deve essere impedita tramite inibitori. Questa polimerizzazione viene indotta da radicali liberi che nello stirene vengono generati termicamente e prosegue poi in modo straordinariamente veloce. Il calore di polimerizzazione risulta piuttosto alto (71 kJ/mol) e quindi il controllo della temperatura è molto importante.

Temperature eccessivamente alte portano ad una diminuzione del peso molecolare medio del polistirene. Il polistirene viene additivato per formare manufatti commerciali in svariato modo con additivi aventi funzioni specifiche, come lubrificanti, antistatici, stabilizzanti alle radiazioni UV, coloranti e agenti rinforzanti come fibre di vetro. Il polistirene può anche essere reticolato con formazione di legami laterali tra catene. A questo fine la polimerizzazione viene condotta con una piccola percentuale di divinilbenzene ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$). Questo monomero possiede due gruppi reattivi che vengono inseriti durante la polimerizzazione in due catene separate ottenendo un legame trasversale tra le due.



Nel polistirene un anello benzenico sostituisce un atomo di idrogeno in ogni unità monometrica dello stirene. Poiché tale anello è voluminoso, il polistirene non cristallizza in maniera significativa. L'applicazione più comune di questo polimero è la schiuma di polistirene che viene usata come isolante termico. La sua struttura comprende minuscole celle riempite di gas (di solito CO_2) che si svolge durante il processo di stampaggio a caldo del materiale per decomposizione termica di bicarbonato di sodio secondo la reazione :



Durante lo stampaggio il materiale è fluido ma viscoso e quindi permette la formazione delle celle di gas, senza però lasciare sfuggire lo stesso dalla struttura.

Il polistirene ha poca resistenza al calore perché il suo punto di rammollimento è molto basso variando da 70 a 90 °C . Esso è solubile in svariati solventi organici per cui questi polimeri presentano la caratteristica di essere solubili, per cui devono essere considerati per le loro applicazioni sotto il duplice aspetto di prodotti solidi e di soluzioni.

Le proprietà elettriche e chimiche di queste resine sono veramente eccezionali: il bassissimo fattore di perdita a qualsiasi frequenza, la elevatissima resistività, l'insensibilità all'umidità atmosferica, hanno fatto sì che i polistireni vengano usati per apparecchiature elettriche in tutte le varie applicazioni ma, soprattutto, nel campo delle alte frequenze e quindi, specialmente negli impianti radio.

I polistireni, per la loro elevata resistenza agli agenti chimici, vengono impiegati per la preparazione di pezzi che devono stare di continuo a diretto contatto con acidi o alcali, anche a forte concentrazione.

rigidità dielettrica	20kV/mm
resistività di volume	$10^{17} - 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	2,5 – 3
angolo di perdita	0,0001(tan δ)
temperatura di rammollimento	75°C

PMMA PoliMetilMetAcrilato (plexiglas)

Si ottiene polimerizzando il metilacrilato di metile. Questi polimeri, quando sono destinati allo stampaggio, si producono sotto forma di polveri finemente suddivise o in grani ma si possono presentare in forme molto svariate, le quali si distinguono tutte per la loro caratteristica comune di essere trasparenti, incolori, dotate di notevole elasticità e resistenza ai reagenti chimici. In commercio esistono due prodotti che hanno attualmente un vasto impiego:

il Plexigum, soluzione di esteri acrilici in solventi organici, adoperato come vernice e come adesivo;

il Plexiglas, vetro organico, trasparentissimo che si è affermato meravigliosamente per le sue qualità e la cui utilizzazione consiste nella sostituzione vantaggiosa del vetro comune. I vantaggi che esso presenta, rispetto al vetro comune sono moltissimi, primo d'ogni altro è l'infrangibilità, quindi il suo basso peso specifico e la sua forte trasparenza per la luce bianca.

In elettrotecnica è usato per la sua alta rigidità elettrica per la sua elevata resistività e la sua insensibilità all'umidità ma quasi esclusivamente nel campo delle tensioni continue o alternate a bassa frequenza, perché presenta un angolo di perdita piuttosto elevato. Per le sue caratteristiche ottiche e meccaniche ha trovato largo impiego in ogni campo in aeronautica, nelle automobili, nelle case, in mobili di lusso, nella preparazione di lenti ecc. È flessibile, può facilmente venire incurvato senza rompersi e in generale, può essere facilmente lavorato a freddo piegato a caldo, incollato mediante apposite soluzioni.

rigidità dielettrica	10kV/mm
resistività di volume	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	2,5 – 3,7
angolo di perdita	0,01 – 0,05 (tan δ)
temperatura di rammollimento	60°C

PVC PoliVinilCloruro

Tecnicamente il polimero con la maggior produzione in Italia e nel mondo, questo polimero è caratterizzato dalle più varie applicazioni; esso è incombustibile per l'alto tenore di cloro, alla fiamma carbonizza ma non si accende, possiede un alto punto di rammollimento, se plastificato resiste senza decomporsi alla temperatura di 360° per lungo tempo, è insolubile in acqua e resiste molto bene all'azione degli acidi. Inoltre, non contenendo doppi legami ossidabili, non è soggetto ad invecchiamento ed avendo una discreta resistenza d'isolamento può perciò essere adoperato, senza vulcanizzazione, per il rivestimento dei conduttori nel campo delle basse frequenze sostituendo la gomma. Il cloruro di polivinile ha una elevata rigidità elettrica, una alta costante dielettrica, una buona resistenza di isolamento e le sue qualità elettriche rimangono inalterate anche dopo una lunga immersione in acqua.

È una polvere insolubile in tutti i solventi che, lavorata tale e quale, dà prodotti rigidi, mentre plastificata da materiali elastici e flessibili.

rigidità dielettrica	25kV/mm
resistività di volume	$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	3,2
angolo di perdita	0,01(tan δ)
temperatura di rammollimento	60°C

L'« acetato di polivinile», è cristallino, solubile in tutti i solventi normali, e serve molto bene per preparare delle vernici. Per uno stesso tipo di resina, variando le condizioni di polimerizzazione (temperatura, durata, tipo e concentrazione del catalizzatore), si ottengono prodotti svariati con caratteristiche molto differenti.

PTFE PoliTeraFluoroEtilene (teflon)

Questo polimero, prodotto in USA dalla DuPont con il nome di teflon è un polimero lineare ottenuto dalla polimerizzazione termica o radicalica del tetrafluoroetilene ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$) ottenuto sostituendo gli atomi di idrogeno dell'etilene con atomi di fluoro. È un materiale a cui l'assenza di atomi di idrogeno e la presenza del fluoro conferisce una straordinaria resistenza alle alte temperature pur conservandogli inalterate le buone caratteristiche del polietilene.

Per le sue proprietà elettriche, termiche e meccaniche offre una soluzione sicura per superare molte difficoltà che si presentano allo isolamento elettrico, soprattutto quando si hanno temperature relativamente elevate e non si può quindi impiegare nessun altro isolante che abbia le stesse caratteristiche chimiche e meccaniche. Ha delle buone caratteristiche elettriche, cioè resistività di massa, resistenza superficiale, rigidità dielettrica molto elevate, piccola costante dielettrica e piccole perdite per un campo molto vasto di temperature e di frequenze. Può lavorare a temperature molto basse, fino a -80°C , ed ugualmente bene anche a temperature elevate. Conserva quasi inalterate le sue caratteristiche elettriche fino a 200°C ed ha ancora buone caratteristiche a 400°C . Presenta una elevata resistenza chimica agli acidi e alle basi, non assorbe praticamente acqua.

Col teflon si possono ottenere pezzi stampati di varia forma, rivestimenti protettivi, guarnizioni, oppure sbarre, tubi, placche, nastri di qualsiasi spessore anche molto sottili.

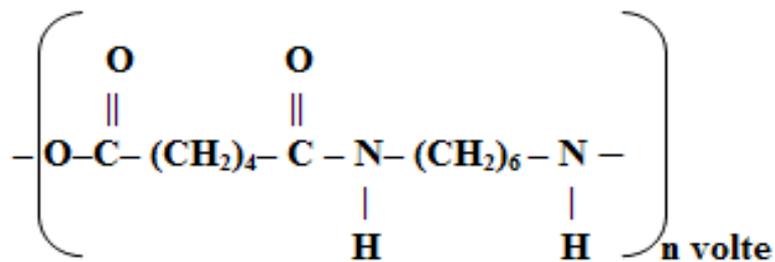
Per le sue particolari caratteristiche è tra i più adatti a lavorare anche nel campo delle alte frequenze in un vasto intervallo di temperature, e potrebbe essere molto utile per l'isolamento di macchine rotanti e di trasformatori costruiti per lavorare a temperature elevate. Purtroppo il teflon in elettrotecnica non ha trovato vasta diffusione unicamente per il suo prezzo elevato e viene utilizzato solo in casi speciali, quando non è sostituibile con altri isolanti di minor prezzo.

rigidità dielettrica	20 – 80kV/mm
resistività di volume	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	2
angolo di perdita	$1 - 2 \cdot 10^{-4}(\tan \delta)$
temperatura massima di esercizio	200-300 °C

Policondensazione

Un secondo importante meccanismo di polimerizzazione è la polimerizzazione per **condensazione**. A differenza dalla poliaddizione i meccanismi reattivi alla base della policondensazione sono i più svariati della chimica organica. Possiamo in questa sede citare alcuni esempi più significativi, senza avere la pretesa di essere esaurienti. Di solito, ma non sempre, una molecola piccola (frequentemente acqua) viene eliminata, mentre ogni unità di monomero viene attaccata al polimero in crescita.

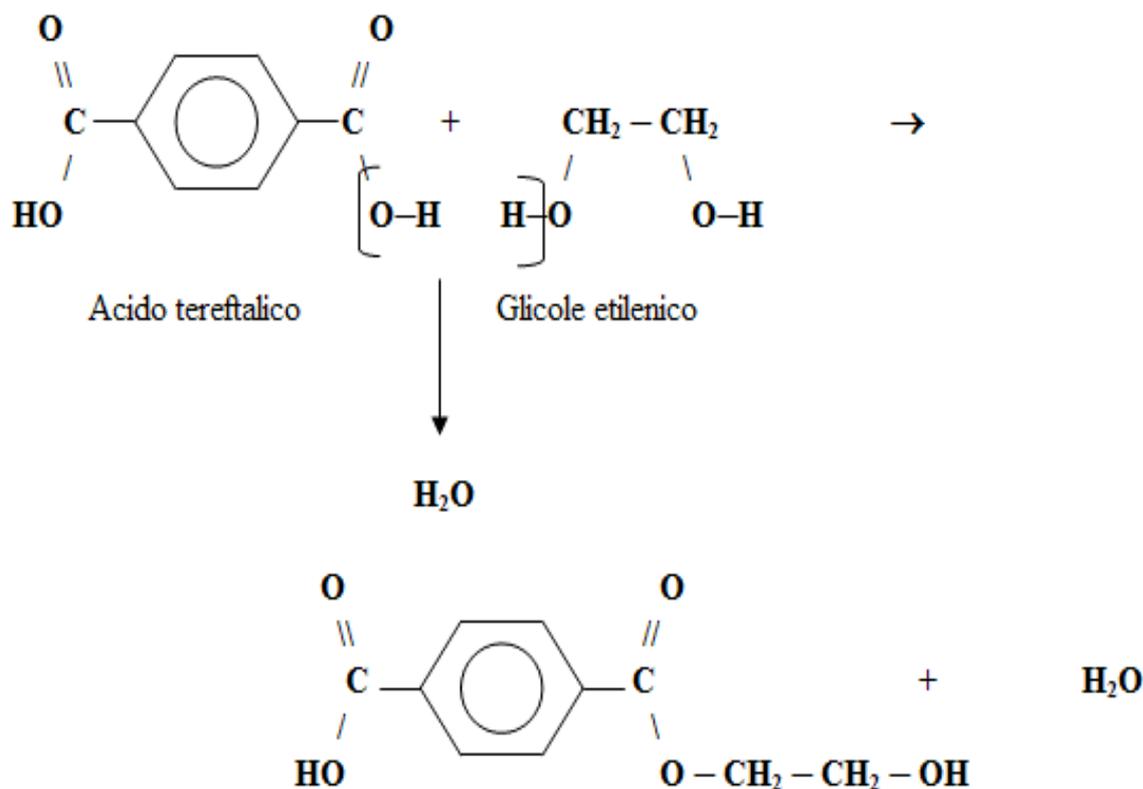
Condizione necessaria perché una determinata sostanza possa partecipare ad una reazione di policondensazione è che il prodotto della prima reazione possa dar luogo ad un'ulteriore reazione dello



chiamato **nylon 66**. Il nylon è, per fusione, estruso in fili o dipanato in fibre. La combinazione di un buon allineamento delle molecole di polimero con i legami idrogeno N-H...O tra le catene rende il nylon uno dei materiali polimerici più resistenti a trazione. La denominazione "66" indica che questo nylon ha sei atomi di carbonio sull'acido dicarbossilico iniziale e sei sulla diammina. Altri nylon possono essere fatti con differenti numeri di atomi di carbonio.

Poliesteri

Esattamente come un acido carbossilico reagisce con un'ammina per dare un'amide, così esso reagisce con un alcol per dare un'estere. Questo suggerisce la possibile reazione tra acidi dicarbossilici e glicol (dialcol) per formare un polimero. Il polimero ampiamente prodotto in questo modo è il polietilentereftalato, che si ottiene dall'acido tereftalico (un anello benzenico con due gruppi -COOH in posizione para) e glicol etilenico. Le prime due molecole reagiscono nel seguente modo



Quindi la successiva reazione produce il polimero, che è chiamato poliestere e venduto sotto il nome brevettato di Dacron. Gli anelli di benzene planari in questo polimero lo rendono più rigido del nylon, che non ha gruppi aromatici nella sua struttura, e contribuiscono a dar origine a tessuti di poliestere ingualcibili.

Lo stesso polimero, formato in un foglio sottile, invece di una fibra diviene il Milar, una pellicola molto resistente per nastri audio e video.

Il milar è stato il primo film di poliestere ad avere numerose applicazioni nell'industria elettrica. Le sue buone caratteristiche elettriche si conservano in un campo di temperature tra -60 e $+150^{\circ}\text{C}$. Data la sua alta rigidità e il suo basso angolo di perdita ha trovato vaste applicazioni, oltre che come isolante anche nella costruzione dei condensatori. Può essere facilmente metallizzato e incollato mediante adesivi. È incolore e può avere una elevata trasparenza. Aumenta la sicurezza di funzionamento delle apparecchiature prolungandone la vita e date le sue caratteristiche permette di avere buon isolamento con spessori inferiori a quelli degli altri isolanti.

rigidità dielettrica	100 – 300kV/mm
resistività di volume	$10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	3,1
angolo di perdita	0,002 – 0,015 (tan δ)
temperatura massima di esercizio	150°C

Resine epossidiche

Le 'resine' epossidiche (il termine 'resina' è spesso usato impropriamente in luogo di 'polimero fluido') sono una classe di materiali macromolecolari importanti per le applicazioni in vernici, adesivi, leganti, resine da stampaggio e per colata. I monomeri impiegati per la polimerizzazione sono nella maggior parte dei casi il 1,3-difenilpropano (bisfenolo) e il 1-cloro, 2-propanepossido (epicloridrina). Il difenilpropano è ottenuto per condensazione da fenolo e acetone, mentre l'epicloridrina è oggi prodotta industrialmente per ossidazione e clorurazione del propilene.

È da notare che l'epicloridrina non possiede due gruppi funzionali identici, ma diversi. Con il primo (l'atomo di cloro) elimina HCl per reazione con l'idrogeno dell'OH del fenolo mentre l'anello epossidico reagisce con un secondo gruppo OH del fenolo senza eliminazione di acqua ma mediante apertura dell'anello epossidico.

È uno dei nomi commerciali di queste resine. Esse vengono messe in commercio sotto forma di composti solidi (fusibili e solubili), o liquidi, a cui si aggiungono all'atto dell'impiego opportuni indurenti che consentono di giungere allo stato finale mediante reticolazione del polimero o ulteriore polimerizzazione. Queste reazioni di indurimento può avvenire alla temperatura ambiente o a temperature comprese tra 100 e 200°C a seconda dei tipi e richiede tempi variabili da 2 a 24 ore a seconda della temperatura a cui viene trattata.

L'indurimento è accompagnato da una sensibile diminuzione di volume, tanto più marcata quanto più rapido è il processo di polimerizzazione. I pezzi in araldit presentano ottime caratteristiche meccaniche; alta stabilità sia al calore sia agli agenti chimici e sono facilmente lavorabili coi comuni utensili.

Durante la fusione si possono inserire direttamente parti metalliche e l'araldit può facilmente penetrare in cavità o fessure anche molto piccole perché allo stato liquido è estremamente fluida. Per ridurre gli inconvenienti dovuti ad un elevato coefficiente di dilatazione, o per modificare le sue caratteristiche, può essere caricata con eccipienti inorganici, quali il talco, il caolino la silice ridotti in polvere. L'araldit permette di risolvere un gran numero di problemi sia meccanici sia elettrici nel campo delle alte e delle basse tensioni; serve per costruire passanti, per isolare e bloccare solidamente le varie parti in trasformatori di misura e in apparecchiature di ogni genere.

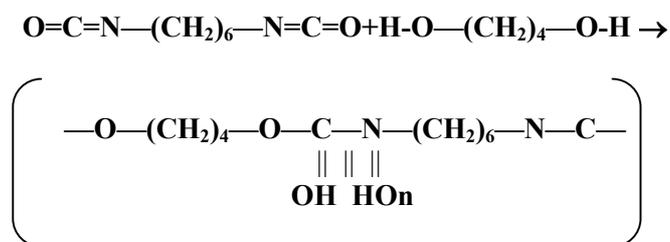
rigidità dielettrica	20 – 80kV/mm
resistività di volume	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	2
angolo di perdita	$1 - 2 \cdot 10^{-4} (\tan \delta)$
temperatura massima di esercizio	200-300 °C

Resine poliuretaniche

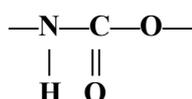
Le resine poliuretaniche vengono sintetizzate mediante policondensazione senza eliminazione di acqua tra di-isocianati e glicoli, anche se talvolta questi vengono sostituiti da diammine. Il gruppo isocianato è costituito da azoto, carbonio e ossigeno uniti da due doppi legami :



Il più importante tra i numerosi prodotti che si possono ottenere è quello ricavato dalla reazione tra 1,6-esandiisocianato e 1,4-butandiolo



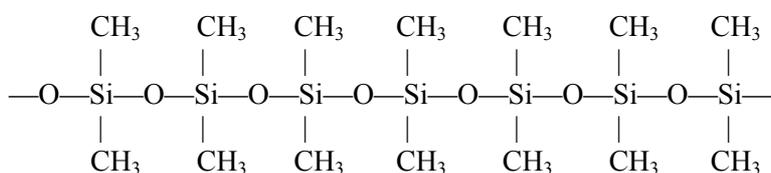
La reazione tra il gruppo isocianato e l'ossidrilico comporta la formazione di un legame σ tra l'ossigeno dell'ossidrilico ed il carbonio dell'isocianato mentre contemporaneamente l'idrogeno dell'ossidrilico si sposta e si lega all'azoto. Si forma in questo modo il gruppo uretanico :



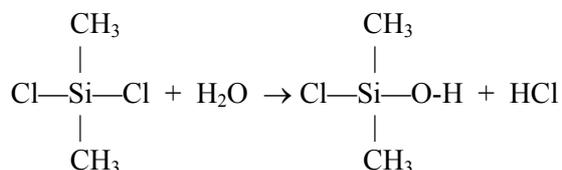
Questi polimeri sono adatti allo stampaggio per iniezione ed hanno proprietà simili alle poliammidi, ma rispetto a queste presentano una maggior resistenza agli acidi ed all'acqua. La struttura lineare del polimero conferisce buona trafilabilità allo stato fuso per formare fibre e setole. Mescolati con opportuno agente rigonfiante i poliuretani formano materiali espansi molto utilizzati come imbottiture (sedili divani etc.)

Siliconi

I siliconi sono polimeri contenenti silicio ed ossigeno alternati nella catena, essendo le due valenze libere del silicio legate a gruppi organici, di solito alchilici (es. metilici). Si tratta quindi di polimeri ibridi organico-inorganici, che hanno assunto grande importanza industriale. La maggior parte dei siliconi sono chimicamente molto inerti. Il più comune tra questi polimeri è il dimetilsilossano



La produzione delle resine siliconiche è un processo basato sulla idrolisi e condensazione di clorosilani organici, ad esempio dimetil-diclorosilano. Questa idrolisi viene condotta con quantità limitate di acqua (o acqua / alcol). Si svolge una reazione rapida ed esotermica che produce le catene macromolecolari.



Con la scoperta dei siliconi, fabbricati industrialmente per la prima volta dalla Dow Corning Corporation, si può oggi disporre di una classe di isolanti che, pur resistendo al calore quasi come quelli inorganici, si presentano in forme tanto varie come quelli organici.

I diversi tipi di siliconi comprendono infatti liquidi, grassi, gomme, resine per vernici isolanti, resine termoindurenti. Tutti hanno in comune alcune proprietà caratteristiche:

- 1) possiedono una buona resistenza alle alte temperature (200°C) e scarsissima tendenza all'ossidazione.
- 2) conservano quasi inalterate le caratteristiche di flessibilità, elasticità e viscosità, sia a temperature molto basse sia a temperature relativamente elevate.
- 3) sono idrorepellenti, e perciò hanno la possibilità di impedire il deposito di umidità sulle superfici con essi trattate.
- 4) sono chimicamente inerti, non si alterano per effetto della luce solare, dell'azoto, degli agenti atmosferici e non corrodono i metalli.
- 5) hanno buone caratteristiche elettriche.

I siliconi liquidi sono stati i primi siliconi ad essere lanciati in commercio; essi sono prodotti inerti, inodori e incolore e possono essere utilizzati per temperature che variano da -40 °C a +200°C. Una delle proprietà più interessanti dei siliconi liquidi consiste nel fatto che essi variano poco la loro viscosità al variare della temperatura. Possiedono ottime proprietà lubrificanti con viscosità variabile entro limiti estesi a seconda della composizione chimica, ma praticamente indipendente dalla temperatura, per cui, fra le altre applicazioni, sono utilizzati quali lubrificanti per motori e per macchine che devono funzionare a temperature molto basse o molto alte.

Sono molto resistenti all'ossidazione, solo ad alta temperatura intorno ai 200 °C, l'ossigeno dell'aria lentamente reagisce coi siliconi liquidi, provocando una ossidazione accompagnata da un aumento della viscosità. Alcuni materiali quali il piombo, il selenio, il tellurio, il cadmio e lo zinco funzionano da catalizzatori e possono accelerare la reazione.

Non intaccano i metalli e non sciolgono la gomma, né le sostanze plastiche, bruciano dando luogo a silice, anidride carbonica ed acqua hanno una tensione superficiale molto bassa. I siliconi liquidi non sono solubili nell'acqua, non sono attaccati dagli acidi diluiti, sono invece solubili nella maggior parte dei solventi organici, escluso l'alcool e l'acetone.

La loro costante dielettrica è di circa 2,7 - 2,8 a temperatura ordinaria e varia poco al variare della temperatura o della frequenza. Il valore del fattore di potenza è dell'ordine di 10⁻⁴ alle basse frequenze e alla temperatura ambiente, cresce con l'aumentare della temperatura e della frequenza, ma rimane sempre inferiore a quello degli olii normali da trasformatore.

La rigidità dielettrica è dell'ordine di 12 kV/mm però rispetto agli olii organici i siliconi presentano l'inconveniente che un'alta scarica elettrica può stabilire un ponte tra gli elettrodi entro la massa del liquido.

La resistenza di massa dopo un accurato essiccamento è dell'ordine di $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, alla temperatura ambiente, e alla temperatura di $200 \text{ }^\circ\text{C}$ non scende al di sotto di $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. I siliconi liquidi vengono facilmente assorbiti dalle superfici dei vetri e delle sostanze ceramiche e la pellicola assorbita rende la superficie idrorepellente, ne consegue che isolatori trattati coi siliconi possono essere esposti ad una umidità elevatissima, senza che alla loro superficie si depositi la minima pellicola di acqua. (L'acqua eventualmente si deposita sotto forma di goccioline senza formare uno strato continuo, quindi conduttore).

I siliconi liquidi hanno anche la proprietà di evitare che le superfici si incollino insieme. Strati sottilissimi di siliconi liquidi o di grassi di siliconi applicati alle superfici di materiali diversi carta, gomma, metalli, materie sintetiche, evitano che per effetto della pressione o del calore aderiscano in modo da rendere difficile il loro distacco.

Mescolando ai siliconi liquidi determinati riempitivi si hanno delle sostanze simili ai grassi, con la consistenza della vaselina che si possono adoperare per temperature comprese tra $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $+200 \text{ }^\circ\text{C}$ ed anche oltre. Sono inerti, resistono al calore e all'ossidazione non sciolgono né la gomma né le resine artificiali, anzi evitano l'indurimento di tali materiali per azione del calore. Possono servire per lubrificare i contatti di commutatori che funzionano a temperature molto alte e molto basse, ed evitare che su di essi si depositi dell'umidità se sono esposti all'aria libera in ambienti con elevata umidità; servono ancora da lubrificanti per motori elettrici e per i cuscinetti a sfere.

Per ottenere un composto che abbia le caratteristiche di elasticità proprie della gomma è necessario che le molecole del monomero polimerizzino in catene molto lunghe e che tali catene siano sostanzialmente lineari, cioè non abbiano ramificazioni. Col processo di vulcanizzazione si legano mediante legami chimici punti diversi di una stessa catena, distanti centinaia di monomeri, con punti di altre catene. In tal modo la sostanza da plastica si trasforma in elastica, le varie catene costituenti le molecole del polimero che, in condizioni di riposo, sono variamente e casualmente raggomitolate si distendono per effetto di una trazione, di tanto quanto è permesso dai legami che uniscono i vari punti delle catene.

La forza necessaria per deformare la gomma dipende dal lavoro che si deve spendere per distendere queste catene che agiscono come delle molle di dimensioni molecolari. Le forze intramolecolari che si oppongono alle deformazioni, da cui deriva lo scorrimento delle varie molecole le une sulle altre, si possono aumentare considerevolmente aggiungendo opportune sostanze finemente suddivise. Una differenza importante tra le gomme di siliconi e le altre gomme consiste nel fatto che nei siliconi le forze intramolecolari sono particolarmente poco sentite, per cui, essendo la forza di richiamo molto più debole, bisogna aumentarla mediante riempitivi.

A seconda dei gruppi (metilici, fenilici..) che si introducono nelle molecole del monomero e a seconda dei riempitivi usati i siliconi hanno caratteristiche diverse, e possono assumere anche l'aspetto della gomma comune. Possono avere le stesse applicazioni delle gomme naturali o sintetiche, però, come tutti i siliconi, hanno una straordinaria resistenza al calore e conservano la loro elasticità a temperature elevate.

Le gomme di metasiliconi della Dow Corning Corporation, note commercialmente col nome di «Silastic», possono lavorare alla temperatura di $150 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre la temperatura massima che possono tollerare gli altri tipi di gomma comuni è di circa $80 \text{ }^\circ\text{C}$. A causa della eccezionale resistenza all'ossidazione queste gomme subiscono trascurabili variazioni nelle loro proprietà elettriche e meccaniche anche dopo lunghi periodi di permanenza in ambienti a temperatura elevata, cioè l'isolante invecchia molto lentamente.

La elevata stabilità rispetto all'ozono e quindi la scarsa sensibilità all'effetto corona, permette di usare le gomme di siliconi anche in quelle applicazioni in cui si hanno tensioni elevate e quindi dove gli isolanti organici subirebbero un rapido deterioramento. Malgrado tutte le eccellenti caratteristiche delle gomme di siliconi vi sono delle limitazioni che si impongono ad una vasta diffusione. La prima e più ovvia limitazione è dovuta al suo prezzo elevato. Un'altra limitazione è imposta dalla scarsa resistenza alle forze di trazione e dalla limitata resistenza all'abrasione e alla lacerazione. Negli ultimi anni anche in questo campo si sono già conseguiti sensibili miglioramenti ed altri si potranno ancora ottenere. In particolare quando, per l'impiego di tali gomme, la flessibilità e la resistenza meccanica sono più importanti dell'elasticità e dell'alto coefficiente di allungamento, la gomma di silicone può facilmente essere rinforzata con lana di vetro.

Le resine per vernici isolanti hanno una resistività di circa $4 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ a 40°C , con una umidità relativa del 90% e una rigidità dielettrica di circa 6 kV/mm. Il valore del fattore di perdita si aggira su $0,5 - 1 \cdot 10^{-2}$. Le resine di siliconi che possono essere elastiche e flessibili o dure e fragili, sono perfettamente adatte per essere impiegate insieme agli isolanti inorganici.

Prima della scoperta dei siliconi gli elettrotecnici, per impregnare gli isolanti inorganici, resistenti a temperature elevate non disponevano che di vernici organiche, il che limitava molto la temperatura massima di utilizzazione delle macchine. Se per certe applicazioni a temperature elevate era possibile usare le fibre di vetro o la mica, tuttavia in certe parti, ad esempio nei rotori dei motori è assolutamente necessario avere delle resine che resistano al calore, per riempire tutti gli spazi, per tenere a posto i conduttori per proteggere l'avvolgimento dall'umidità.

Le resine di siliconi si adattano a tali scopi, esse sono utilizzate per unire i fili isolanti in fibra di vetro, per incollare fogli di mica a tessuti di vetro onde ottenere degli isolanti flessibili. Il principale vantaggio che hanno recato i siliconi, usati come vernici isolanti, è quello di permettere nei casi in cui il fattore economico ha una importanza secondaria, un aumento considerevole della potenza dei motori, a parità di dimensioni, o una riduzione delle dimensioni di ingombro e nel peso del macchinario elettrico, a parità di potenza.

Le vernici a base di siliconi si applicano come le vernici ordinarie, la sola differenza è che la temperatura di cottura è notevolmente più elevata. In genere un apparecchio elettrico, impregnato con tali vernici, viene riscaldato a $100 - 120^\circ \text{C}$ per eliminare il solvente, poi viene portato alla temperatura di $230 - 260^\circ \text{C}$ per realizzare la cottura della vernice. Le resine termoindurenti, a base di siliconi seguono gli stessi cicli di trasformazione delle resine fenoliche. Esse sono vendute in soluzioni di toluene, seccano all'aria dando una resina dura e fragile che fonde a 70°C . Mantenendole a temperatura elevata esse diventano sempre più viscosi, poi si trasformano in una massa dura e insolubile. Servono per incollare la mica, le fibre di vetro e si possono cuocere in presse normali alla temperatura di $175 - 200^\circ \text{C}$.

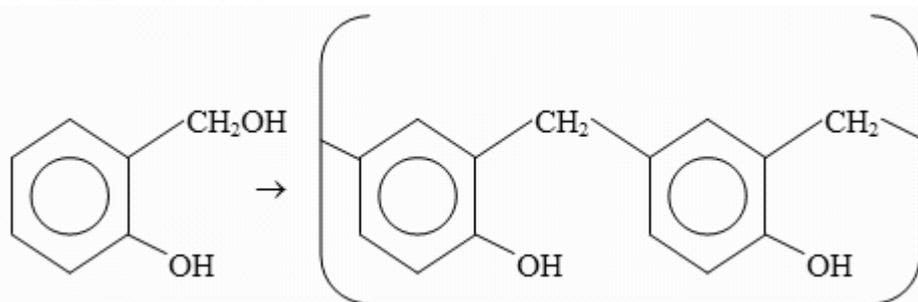
Resine fenoliche

Come accennato sopra, questo tipo di polimeri fu il primo ad essere preparato per sintesi e dal nome del suo scopritore (Leo Bakelund, olandese) prese il nome di bakelite. Essendo una resina termoindurente, il prodotto di condensazione tra formaldeide e fenolo pur essendo solido è ancora soggettabile a facili lavorazioni.

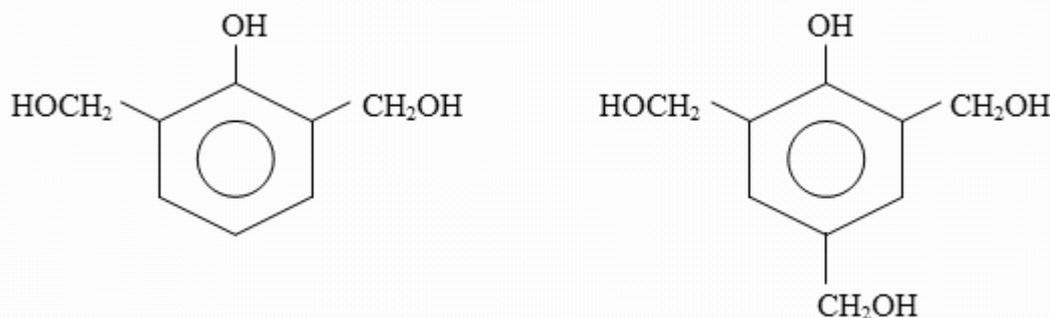
Un importante esempio di legame incrociato interessa i copolimeri fenolo-formaldeide. Quando questi due composti sono mescolati (con il fenolo in eccesso in presenza di un catalizzatore acido) si formano polimeri a catena lineare. Il primo stadio è l'addizione della formaldeide al fenolo per dare metilol-fenolo:



Le molecole di metilol-fenolo quindi polimerizzano condensando (eliminando acqua) per formare un polimero lineare chiamato novolacca:



Se, d'altro canto, la reazione è portata a termine tramite un eccesso di formaldeide, si formeranno di- e trimetilol-fenoli:



Ognuno di questi monomeri ha più di due siti reattivi e può reagire con altri monomeri fino a tre per formare un polimero con legami a croce che è più rigido e più resistente agli urti di un polimero lineare. La prima plastica sintetica, la bachelite, fu ottenuta nel 1907 da fenolo e formaldeide grazie a queste reticolazioni.

I costituenti essenziali per questo tipo di resine termoindurenti sono l'aldeide formica e il fenolo e il prodotto risultante si chiama bakelite. Il vasto impiego della bakelite è dovuto alla proprietà caratteristica che presenta il prodotto di condensazione di non raggiungere subito un assetto definitivo ma di essere suscettibile di passare attraverso vari stadi intermedi. Il primo prodotto che si ottiene dalla reazione chimica è la bakelite A, fusibile a temperature di $55 \approx 60^\circ\text{C}$, solubile nei comuni solventi, che ha l'aspetto di una massa amorfa resinosa e presenta frattura vitrea.

Riscaldando la bakelite A si passa gradualmente alla bakelite B che rappresenta un prodotto intermedio, fragile a freddo, plastico a caldo, ancora parzialmente solubile, quindi alla bakelite C (insolubile negli ordinari solventi, infusibile, inalterabile all'azione dell'acqua, degli olii, ecc.) con buone caratteristiche sia meccaniche sia elettriche. Per preparare la bakelite si versa il fenolo ed una soluzione acquosa di formaldeide in una caldaia di acciaio o di rame, poi si aggiunge un catalizzatore e si riscalda il tutto fino a $100 \approx 120^\circ\text{C}$.

La scelta del catalizzatore ha fondamentale importanza perché adoperando un catalizzatore alcalino si ottiene una resina che passa rapidamente, mediante riscaldamento, dallo stato A ai due successivi in modo da non far rilevare lo stato intermedio B. Se in luogo di alcali si usa per catalizzatore un acido si ottiene un prodotto, sempre allo stato A, chiamato Novolak, che per passare allo stato C ha bisogno di un prolungato riscaldamento. È questo tipo di resina che ha trovato largo uso nell'industria perché con essa si possono preparare delle polveri di stampaggio con tutta facilità e tranquillità, senza pericolo che passino all'ultimo stadio inavvertitamente, nel qual caso il materiale diventerebbe inservibile.

Per ottenere i pezzi finiti dalle polveri di stampaggio queste vengono sottoposte, negli stampi, all'azione concomitante del calore e della pressione per trasformare il prodotto nel composto finale: la bakelite C. I pezzi stampati possiedono buone caratteristiche di resistenza meccanica ed elettrica, escono dallo stampo finiti, con le filettature, i fori e le sagomature volute, ed è possibile inserire le parti metalliche direttamente nei pezzi, durante lo stampaggio, senza dover eseguire nessuna lavorazione successiva. I progressi nella tecnica dello stampaggio ed in quella della preparazione delle polveri hanno reso la bakelite stampata uno dei più diffusi materiali della tecnica moderna e l'operazione dello stampaggio della bakelite è così semplice e rapida che il costo di produzione risulta assai ridotto, per cui il pezzo stampato in bakelite risulta conveniente ed è sovente preferito al legno, alla porcellana, all'ebanite.

rigidità dielettrica	11 – 25kV/mm
resistività di volume	$10^{13} - 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	4 - 5
angolo di perdita	0,05 – 0,3(tan δ)
temperatura massima di esercizio	120 °C

Deriva dalla bakelite anche la «carta bakelizzata» formata da sottili fogli di carta sovrapposti e tenuti uniti mediante tale resina. Presenta ottime caratteristiche meccaniche e notevoli proprietà isolanti anche alle

temperature più elevate che normalmente si riscontrano nelle macchine e negli apparecchi elettrici. Gli isolanti formati con carta bakelizzata resistono molto bene agli agenti chimici e si lavorano con facilità mediante i comuni utensili; presentano però l'inconveniente di carbonizzare facilmente quando si trovano esposti all'azione dell'arco elettrico. Le lastre formate con carta bakelizzata vengono largamente usate nella costruzione di parti isolanti di ogni genere destinate a restare in aria o sott'olio, come, ad esempio, piastre portamorsetti, supporti, quadri per basse e medie tensioni. I tubi trovano vasta applicazione nell'isolamento dei trasformatori e degli interruttori per alta tensione. Si costruiscono ancora con carta bakelizzata isolatori passanti per alta tensione, scatole e coperchi di protezione.

Le «vernici alla bakelite» sono anche largamente utilizzate, date le proprietà caratteristiche della bakelite allo stato C; alto potere isolante, insolubilità in olio, grande resistenza agli agenti chimici e atmosferici. Servono per impregnare materiali ed oggetti allo scopo di proteggere la superficie dall'assorbimento di umidità e per aumentare l'isolamento fra le varie parti. Il materiale, verniciato a freddo, viene poi sottoposto all'azione del calore e, talvolta anche contemporaneamente, all'azione della pressione, per trasformare la resina dallo stato A, solubile, allo stato C.

Polimeri di origine naturale

Derivati della cellulosa, resine cellulosiche.

La materia prima, da cui si ricavano la cellulosa, la nitrocellulosa, l'acetato di cellulosa e altri derivati è la cellulosa. Essa si ricava dal cotone che ne contiene circa il 96% e che da una nitrocellulosa o pirossilina molto bianca e pregiata: si può ricavare anche dal legno di alcuni alberi, quali l'abete e il pioppo, ma in questo caso ha colore giallastro e proprietà meno buone. La cellulosa del legno come attualmente si ricava è usata per le qualità di cellulosa più scadenti. La grande infiammabilità della cellulosa costituisce un grave inconveniente, a cui si è cercato di rimediare creando delle materie plastiche che, pur avendo le stesse proprietà della cellulosa, non fossero infiammabili.

Sono sorte così l'acetato di cellulosa, l'etil e metil-cellulosa, materie plastiche non infiammabili che hanno trovato impiego anche in elettrotecnica, soprattutto nel campo delle tensioni continue quando, oltre ad una elevata resistenza di isolamento, si richiedono buone doti di resistenza agli agenti chimici ed atmosferici, una buona stabilità chimica e una elevata flessibilità. A queste caratteristiche, che le rendono preziose in molte industrie, si deve aggiungere una buona resistenza al calore, in quanto solo verso i 100 °C si inizia il rammollimento e la proprietà di possedere infiammabilità che può essere ridotta a zero mediante l'aggiunta di plastificanti adatti. Soprattutto vengono usate per incollare materiali vari perché la cellulosa sciolta in acetone o in acetato d'amile fornisce una colla che alle ottime proprietà adesive unisce una elevata resistenza di isolamento. La loro lavorazione è quella solita per la preparazione delle sostanze plastiche.

Capitolo 19 : Olii Isolanti

Costituzione

Gli olii minerali, impiegati come dielettrici nei trasformatori, negli interruttori, nei cavi e nei condensatori sono ottenuti dal petrolio grezzo sottoponendolo a processi di distillazione frazionata e di raffinazione.

Il petrolio grezzo è una miscela molto complessa di composti organici di varia natura in cui prevalgono gli idrocarburi; sottoponendo il petrolio grezzo al processo della distillazione frazionata si può scinderlo in varie frazioni che si distinguono fisicamente per il punto di ebollizione, per l'infiammabilità, la viscosità e la densità. Le frazioni più volatili vengono distillate per semplice riscaldamento, le ultime devono essere distillate nel vuoto e con insufflazione di vapori surriscaldati altrimenti si decompongono. Solo queste ultime frazioni possono essere prese in considerazione quali dielettrici e, precisamente, quelle più fluide per i trasformatori e gli interruttori, quelle molto viscosi per l'impregnamento della carta per i cavi di energia.

Caratteristiche e funzione degli olii

Nei trasformatori il compito dell'olio è principalmente quello di raffreddare gli avvolgimenti ed il nucleo mediante moti convettivi che generano una continua circolazione; non basta, quindi, che l'olio sia un ottimo isolante, esso deve avere anche una viscosità più bassa che sia possibile e deve mantenersi fluido anche a basse temperature specialmente se esso è usato per trasformatori all'aperto, in montagna.

L'olio non deve contenere delle sostanze che alla temperatura di funzionamento siano volatili e possano perciò dar luogo, con l'aria circostante a miscele esplosive. Di grande importanza è il comportamento dell'olio a temperature elevate, perché esso, riscaldato per lungo tempo, può subire delle alterazioni più o meno profonde, in quanto ossidandosi, può dar luogo alla formazione di acidi grassi, solubili nell'olio, e alla formazione di sostanze insolubili; che si separano dall'olio sotto forma di depositi. Da queste alterazioni si origina quasi sempre anche dell'acqua che rimane nell'olio e si deposita sul fondo del cassone e, in parte, viene assorbita dai depositi.

Negli interruttori invece la funzione dell'olio è di spegnere l'arco che si forma all'atto della disinserzione. Per adempiere a questa funzione è necessario che l'olio possieda la massima fluidità e si conservi liquido anche a basse temperature. Una eccessiva viscosità rallenterebbe lo spegnimento dell'arco e l'olio avrebbe quindi il tempo di decomporsi per l'azione del calore formando prodotti carboniosi e catramosi che rivestirebbero i contatti danneggiandoli, oltre a presentare pericoli di scoppi dovuti alla violenta decomposizione e conseguente formazione di gas esplosivi.

Nell'interruttore l'olio non subisce un riscaldamento prolungato e perciò non va soggetto ad ossidazioni come nei trasformatori, ma è ugualmente necessario impiegare degli olii molto resistenti all'ossidazione come nei trasformatori, perché questa proprietà è in stretta relazione col grado di raffinazione, a cui è pure collegata la tendenza più o meno spiccata dell'olio a decomporsi sotto l'azione dell'arco.

Per questo motivo in quasi tutti i paesi sono fissate le stesse norme per gli olii, sia che essi servano per trasformatori, sia che servano per interruttori. Per l'impregnamento dei cavi per il trasporto dell'energia vengono usati generalmente olii molto viscosi, ai quali si aggiunge ancora della colofonia. Si prescrivono perciò alti valori per la viscosità, alte temperature per il punto di infiammabilità e piccole perdite dielettriche, mentre la resistenza all'ossidazione ha un'importanza molto limitata in quanto l'olio caldo non viene mai in contatto dell'aria durante l'esercizio.

L'olio nuovo, che proviene dalla raffinerie, prima dell'impiego spesso deve essere ancora accuratamente essiccato, tuttavia è evidente la necessità di sottoporre gli olii in esercizio ad un controllo periodico per le

verifiche di eventuali alterazioni subite. Per gli olii dei trasformatori le Norme CEI prescrivono che indipendentemente da speciali motivi, ogni sei mesi, o dopo periodi di sovraccarichi eccezionali, si debbano verificare la rigidità dielettrica, l'acidità, la viscosità e il colore dei due campioni di olio prelevati uno dal fondo e l'altro alla superficie superiore del cassone del trasformatore. In pratica però salvo rare eccezioni, si esegue quasi sempre solo la prova di rigidità in quanto è quella che dà la più sicura indicazione dello stato dell'olio.

Per gli olii degli interruttori la verifica va fatta almeno una volta all'anno. Se si riscontrano delle variazioni delle suddette qualità, riferite ai valori determinati per lo stesso olio quando era nuovo, è necessario sottoporre l'olio ad opportuni trattamenti che lo riportino nella sua migliore efficienza

Depurazione degli olii.

I trattamenti più comuni, a cui si assoggettano tutti gli olii sono : l'essiccamento (a pressione normale o nel vuoto) e la filtrazione. Talvolta si procede anche alla centrifugazione e alla rigenerazione.

Per essicare l'olio lo si riscalda per disidratarlo. Il sistema migliore, che permette di realizzare una perfetta eliminazione dell'umidità, è l'essiccamento dell'olio in autoclave a pressione ridotta, in quanto non si corre il pericolo di deteriorare l'olio restando la temperatura relativamente bassa (circa 60 - 70°C)

Per filtrare l'olio lo si fa passare preferibilmente sotto pressione e a temperature superiori all'ambiente, attraverso elementi filtranti quali, ad esempio, la carta assorbente (previamente essiccata) sui quali vengono a depositarsi le impurità solide mentre l'umidità è trattenuta per effetto di capillarità. L'acqua infatti, a causa della sua notevole tensione superficiale aderisce con estrema facilità alla carta assorbente che l'olio attraversa

Norme relative agli olii isolanti.

Le norme relative agli olii isolanti prescrivono la determinazione del peso specifico, del punto di infiammabilità e di accensione, della viscosità e della acidità, per quanto riguarda le prove fisiche e chimiche; mentre per quanto riguarda le prove elettriche si possono eseguire: la misura della rigidità dielettrica, della costante dielettrica, delle perdite dielettriche e della resistività. Per quanto riguarda le determinazioni fisiche, la determinazione del peso specifico ha luogo con uno dei soliti metodi (ad esempio col picnometro). Come valore in se ha una importanza secondaria, viene tuttavia prescritto da tutti i capitoli perché è un indice della provenienza degli olii e quindi la sua misura permette di operare un controllo sulla identità di un olio di provenienza nota.

La temperatura di infiammabilità e di accensione non esprimono la stessa misura. L'infiammabilità di un olio è dovuta al fatto che già a temperature inferiori al punto di ebollizione del liquido si svolgono piccole quantità di vapore che si raccolgono alla superficie e, al contatto di una fiammella, si accendono. La temperatura alla quale ciò avviene si chiama punto di infiammabilità. Riscaldando ulteriormente l'olio si arriva ad una temperatura alla quale lo sviluppo di vapori infiammabili è tanto intenso che essi, una volta accesi, bruciano con continuità. Questa temperatura si chiama punto di accensione. La viscosità può essere misurata in base al volume di liquido che defluisce da un tubo capillare di dimensioni note, in un determinato tempo, per effetto di una pressione nota. Molto spesso si riferisce la viscosità di un liquido a quella dell'acqua a 0 °C che per definizione si assume uguale all'unità; ed allora questa grandezza viene chiamata viscosità specifica. Le norme del CEI prescrivono l'uso del viscosimetro di Engler e si assume come grado di viscosità il rapporto tra il tempo impiegato dall'olio per passare attraverso ad un tubo capillare e quello impiegato da un eguale volume di acqua.

La misura della costante dielettrica, delle perdite dielettriche e della resistività ha importanza solo per quegli olii che servono per la costruzione di condensatori o per per l'impregnamento dei cavi, per gli olii usati nei trasformatori e negli interruttori ha grande importanza solo la prova di rigidità dielettrica. La quantità di olio occorrente per la misura della rigidità dielettrica è di circa 1 litro, Si usa una vaschetta di vetro, di forma e di dimensioni fissati dalle Norme, contenente uno spinterometro, costituito da due calotte sferiche di 36 mm di diametro poste alla distanza di 2,5 mm. Dopo avere accuratamente pulito ed essicato la vaschetta e lo

spinterometro si lavano ulteriormente gli elettrodi dello spinterometro e lavascetta con lo stesso olio da provare si versa lentamente nella vaschetta l'olio da provare e si lascia in riposo non più di 1 minuto prima di applicare la tensione di prova agli elettrodi.

La tensione di prova deve essere alternata, a frequenza industriale e di forma praticamente sinusoidale. Il trasformatore elevatore deve poter raggiungere una tensione di almeno 50 kV efficaci e la sua potenza non deve essere inferiore a 400 VA. Qualora si impieghi un trasformatore di potenza notevolmente superiore la corrente di corto circuito sull'alta tensione deve essere limitata a 0,5 A mediante resistenze metalliche inserite direttamente sull'alta tensione.

La tensione applicata allo spinterometro deve essere aumentata fino alla scarica e la prova va ripetuta sei volte sullo stesso campione. L'olio si può ancora considerare in buono stato se la media delle tensioni a cui si sono verificate le 6 scariche non è inferiore a 40 kV. La presenza nell'olio di umidità o di particelle in sospensione costituite da fibre, pulviscolo, particelle di carbone od altro hanno un effetto fortemente nocivo sulla rigidità dielettrica. Effettivamente l'aggiunta di sola acqua o di sole impurità in sospensione produce un abbassamento della rigidità dielettrica già considerevole ma, se si ha la presenza simultanea di umidità e di fibre, la rigidità cade bruscamente ad una piccola frazione di quella dell'olio puro, anche per minime tracce di impurità. La stessa diminuzione unita anche ad una notevole instabilità si osserva per la resistività elettrica e si può spiegare con la tendenza che hanno le fibre umide a formare, sotto l'azione del campo elettrico, dei piccoli ponticelli conduttori tra gli elettrodi.

Le particelle di carbone prodotte dagli archi di apertura nell'olio degli interruttori, hanno un'influenza diversa da quella delle fibre e dell'acqua, in quanto producono una diminuzione più continua e regolare della rigidità dielettrica con l'aumentare del contenuto di carbonio. Per gli olii contenenti particelle di acqua o fibre umide se si mantiene per un certo tempo fra gli elettrodi una tensione di poco inferiore a quella di scarica, dopo che si siano eventualmente anche verificate scintille preliminari le quali diventano sempre più rare, la rigidità risulta sensibilmente aumentata in quanto il campo produce nella porzione di olio esistente tra gli elettrodi un effetto di purificazione. Infine è ancora da notare che nei riguardi della rigidità dielettrica hanno pure influenza nociva le bolle d'aria in sospensione ed è quindi necessario, se si vogliono ottenere dei dati attendibili sulla rigidità dell'olio, evitare che nel versare l'olio si formino delle bolle d'aria.

Olii incombustibili (apiroli)

Gli olii isolanti presentano il grave inconveniente di essere infiammabili, quindi tutte le apparecchiature nelle quali essi trovano impiego richiedono precauzioni contro i pericoli di incendi.

È evidente l'importanza che assumono gli isolanti liquidi, non combustibili, che possono sostituire gli olii in tutte le loro applicazioni, avendo caratteristiche elettriche uguali o addirittura migliori. Questi liquidi sono per la maggior parte composti organici che la sostituzione di alcuni atomi di idrogeno o di gruppi atomici con atomi di cloro, rende incombustibili. Naturalmente perché tali composti possano sostituire vantaggiosamente gli olii non basta questa unica caratteristica, essi devono anche avere una buona stabilità termica e chimica, cioè non devono reagire con i materiali isolanti o conduttori con cui vengono a contatto e non devono alterarsi per effetto del calore. In particolare non devono acidificarsi diventando corrosivi né, decomponendosi per azione dell'arco elettrico, dar luogo a gas esplosivi.

A queste esigenze soddisfano il difenile clorurato e il clorobenzene, composti denominati dagli americani «ascarel» e in Italia noti con varie denominazioni tra cui la più comune è quella di «apiroli». Prodotti in diversi paesi, da ditte diverse, si differenziano molto poco per la composizione e le caratteristiche ma, tuttavia, hanno ricevuto varie denominazioni commerciali pyranol, pyroclor, pyralene ecc.

Poiché il prezzo di tali liquidi sintetici è notevolmente superiore a quello degli olii essi si utilizzano quando i vantaggi che si ricavano dal loro impiego compensano la maggior spesa, come quando si usa non per impregnare la carta dei condensatori impiegati nel campo delle alte frequenze, oppure quando la sicurezza di evitare incendi sia al di sopra di ogni considerazione economica. In particolare sostituiscono gli olii isolanti nei trasformatori che devono funzionare in locali molto affollati o in locali dove sono presenti quantità notevoli di altre sostanze infiammabili o pericolose.

I liquidi non infiammabili più usati sono i difenili clorurati con una percentuale in peso di cloro variabile a seconda delle caratteristiche desiderate dal 40% al 60%. Aumentando la percentuale di cloro aumenta la viscosità del liquido e la temperatura di solidificazione

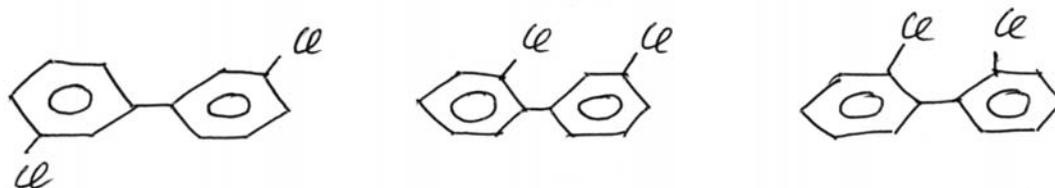


Fig. Vari difenili clorurati isomeri , corrispondenti alla formula grezza $C_{12}H_8Cl_2$

Essi sono sempre costituiti da miscele di isomeri, per cui non esiste praticamente una temperatura fissa di solidificazione ma si giunge allo stato solido attraverso ad un continuo aumento della viscosità. Hanno una elevata stabilità chimica, non si decompongono, non si ossidano e non polimerizzano neppure alle più alte temperature a cui possono funzionare gli apparati elettrici, quindi per questi liquidi non interviene il fenomeno dell'invecchiamento. Si decompongono solo se sono portati a temperature molto alte o sotto l'azione di un arco elettrico, dando luogo a sviluppo di gas. Questi gas però non sono combustibili, in quanto non contengono idrogeno ma soprattutto acido cloridrico: quindi non possono dare origine ad esplosioni.

La molecola dei difenili clorurati presenta un momento elettrico a causa della distribuzione asimmetrica degli atomi di cloro, quindi il composto presenta una costante dielettrica relativamente alta ($\epsilon_R = 5-6$) e perdite dielettriche più elevate di quelle degli olii, alle basse frequenze. Aumentando la viscosità del liquido le molecole non hanno più la possibilità di orientarsi per effetto del campo elettrico quindi la costante dielettrica e le perdite diminuiscono. Scegliendo opportunamente la viscosità del prodotto si può avere una costante dielettrica più elevata di quella degli olii minerali con perdite praticamente uguali.

Il fatto che questi apiroli possano sopportare dei gradienti di tensione più elevati ed abbiano una costante dielettrica più alta permette nella costruzione dei condensatori in carta impregnata di realizzare a parità di capacità una notevole riduzione di volume, inoltre la vita di tali condensatori risulta molto più lunga a causa della inalterabilità degli apiroli, la quale evita, praticamente, ogni invecchiamento. Le perdite dielettriche, elevate alle frequenze basse non hanno praticamente importanza quando gli apiroli sostituiscono gli olii isolanti dei trasformatori di potenza, ove interessa soprattutto la rigidità dielettrica.

Mentre gli olii, col tempo, per azione del calore si ossidano, dando luogo alla formazione di acidi e acqua, per cui devono essere frequentemente controllati ed eventualmente essiccati, o rigenerati, gli iapiroli non subiscono alcuna alterazione, neppure dopo un prolungato sovraccarico dei trasformatori.

Gli apiroli, come tutte le sostanze polari ad elevata costante dielettrica, favoriscono la dissociazione elettrolitica di tutte le sostanze solubili, perciò minime tracce di impurità possono peggiorare le caratteristiche elettriche in misura molto maggiore di quanto avviene per i liquidi non polari. In particolare alcuni di essi sciolgono anche il fenolo e per conseguenza, è indispensabile che essi non siano a contatto con isolanti contenenti resine fenoliche, come la bakelite, la carta bakelizzata e le vernici a base di bakelite.

Capitolo 20 : Materiali ausiliari : La mica, il vetro e la carta

MICA

Muscovite e flogopite

Genericamente si raggruppano colla denominazione di miche i minerali formati da silicati di alluminio e metalli alcalini (potassio, sodio e litio), a cui si aggiungono talvolta metalli bivalenti, quali il magnesio e il ferro; talora sono pure presenti il fluoro e l'idrogeno (acido). I cristalli di mica sono caratterizzati dall'aver una sfaldatura estremamente facile e perfetta, le lamine sono flessibili e presentano una lucentezza viva madreperlacea. Le miche sono una delle più comuni e diffuse specie di minerali, essendo esse il costituente essenziale di numerosi graniti, gneiss e micascisti. Sebbene però questa sostanza sia largamente distribuita in tutti gli stati del mondo, tuttavia solo in relativamente poche località si possono estrarre lastre delle dimensioni occorrenti per l'industria elettrica.

Di tutte le varietà di mica quelle che interessano le applicazioni elettriche sono esclusivamente la muscovite, o mica potassica, e la flogopite, o mica magnesiaca, che si trovano in lamine di dimensioni utilizzabili in India, nel Canada, negli Stati Uniti d'America, nel Brasile, nell'Africa e in Russia.

La muscovite ha migliori caratteristiche elettriche e meccaniche, quindi è quella che ha maggior numero di applicazioni, si distingue per le superfici più lisce e lucide e per la maggior trasparenza. Ha una più elevata rigidità dielettrica, perdite minori, una maggior durezza e una più elevata resistenza meccanica, ma una minor resistenza alle alte temperature. Può lavorare fino a temperature di 600-800 °C, ma già a 540 °C perde la sua acqua di cristallizzazione, riduce la sua resistenza meccanica, diventa opaca, bianca e fragile, mentre si riducono le sue proprietà elettriche.

La flogopite ha un colore leggermente più giallo, che può tendere anche al marrone, al verdastro o, addirittura, può avere riflessi neri ed essere opaca. In genere è più molle della muscovite e perciò serve per la fabbricazione della micanite o in applicazioni speciali. Dal punto di vista chimico resiste meglio al calore in quanto perde la sua acqua di cristallizzazione solo verso i 900-1000 °C a causa però delle impurità in essa contenute, soprattutto ossido di ferro, già alla temperatura di 600° - 800 °C la sua resistività si riduce notevolmente per cui, malgrado la sua notevole stabilità ad alta temperatura, non può essere direttamente usata per l'isolamento di conduttori che superano la temperatura di 500 - 600 °C quando si desidera un isolamento molto elevato.

La muscovite trova applicazione in condensatori per radiocomunicazioni, in condensatori campione, per l'isolamento di elettrodi in tubiradio, per l'isolamento di avvolgimenti, di candele di accensione, per isolare elementi riscaldanti di alta qualità. La flogopite serve per isolamenti di minori pretese: per l'isolamento di resistenze dei saldatori e di elementi riscaldanti, dei segmenti dei collettori, ecc.

L'olio danneggia la mica solo in quanto può penetrare nelle sottili fenditure fra strato e strato.

Mica indiana.

La mica indiana alimenta oggi gran parte della produzione mondiale e le regioni del Bengala, Madras e Raipur sono le zone produttrici più importanti. Nel Bengala si può dire che si trova in quantità praticamente inesauribile e l'estrazione è assai facile perché i giacimenti si trovano quasi alla superficie del suolo. La mica viene preparata e messa in commercio generalmente in lastre aventi uno spessore dell'ordine

del decimo di mm, oppure in fogli sottilissimi dello spessore di 2-4 centesimi di mm. Tali lastre possono essere di forma rettangolare ma, in genere, vengono abbozzate in forma poligonale qualsiasi tagliando le imperfezioni del contomo. Il valore della mica dipende da vari fattori: il colore fondamentale, la mancanza di irregolarità e di impurezze, la durezza; ma è intuitivo che il valore commerciale della mica, in lastre o in lamine, è dovuto, indipendentemente dalla qualità, soprattutto alle dimensioni ditali lamine che, perciò, vengono accuratamente selezionate in base alle loro dimensioni geometriche. Il sistema di classificazione non è unico, ma il più usato è quello basato sulla graduazione indiana. Tale graduazione non si riferisce all' area totale dei pezzi di mica, ma alla massima area rettangolare, compresa entro limiti ben determinati, per ogni grado. Per il controllo e la scelta del grado delle lamine si ricorre ad una figura mistilinea, limitata da due assi perpendicolari e da un ramo di iperbole equilatera.

Gli infiniti rettangoli aventi un vertice sull'incrocio delle due rette perpendicolari, due lati consecutivi secondo le direzioni degli assi e il vertice opposto sul tratto curvo, hanno la stessa area. Disegnando tanti rami di iperboli che corrispondono ognuno ad un grado della scala indiana è facile verificare rapidamente il grado di una lamina qualsiasi.

Caratteristiche della mica.

La mica deve essere considerata come uno degli isolanti elettrici che possiedono in maggior numero ed in grado più elevato le caratteristiche desiderabili e talvolta indispensabili per un ottimo materiale dielettrico. Essa si distingue per le due proprietà elettriche, per la sua resistenza agli agenti chimici, per la sua nulla igroscopicità e, soprattutto, per la sua resistenza all'azione del calore.

Data la sua facilità di sfaldatura, per cui può essere facilmente ridotta in lamine molto sottili, essa è molto adoperata per la costruzione di condensatori a mica. Per tali applicazioni si usano lamine sottilissime, preparate generalmente da operaie specializzate, che sfaldano i blocchi o le lastre avendo cura di non scalfire le superfici.

rigidità dielettrica	100 kV/mm
resistività di volume	$10^{13} - 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica (ϵ_r)	5-7
angolo di perdita ($\tan \delta$)	$2 \div 20 \cdot 10^{-4}$

Mica sintetica.

Data l'importanza della mica nel campo dell'elettrotecnica in molte nazioni si è cercato di studiare un procedimento per produrre la mica sintetica. Tali studi sono stati sviluppati specialmente durante l'ultima guerra, in quanto ogni nazione tendeva a rendersi indipendente dalle fonti di approvvigionamento. I chimici americani sono riusciti a realizzare la mica sintetica usando come sostanze fondamentali il quarzo, la bauxite e la magnesite, che sono gli stessi costituenti della mica naturale, ottenendone la cristallizzazione, non come avviene in natura sotto elevate pressioni, ma mediante un catalizzatore (fluoro silicato di potassio).

Tale mica ha ottime caratteristiche, tuttavia, per il momento, non ha potuto trovare molta diffusione a causa dell'alto costo di produzione

Derivati della mica.

La mica avrebbe avuto un impiego molto più limitato nelle costruzioni elettromeccaniche se non fosse stato possibile preparare dei derivati di minor costo, di dimensioni maggiori delle lastre naturali, e di facile modellazione. I prodotti derivati dalla mica si possono distinguere in: 1) derivati della mica in lamine (mi canile) 2) derivati della mica in polvere (micalex). I derivati della mica in lamine sono costituiti da strati di lamine sottili di mica uniti tra di loro mediante un adatto agglomerante, talvolta con supporto di tessile o di carta, onde conferire al preparato una maggior resistenza meccanica. L'unico prodotto veramente importante fabbricato con mica in pol-vera, o in squamette, o agglomerata con un vetro speciale facilmente fusibile, è il

micalex6 Micam'te. La micanite trova vasto impiego nella costruzione delle macchine degli strumenti elettrici in quanto si può produrre in fogli di dimensioni molto più grandi delle lastre di mica e quindi più adatte alle varie applicazioni. Inoltre la micanite può presentare una flessibilità nettamente superiore. Le micaniti sono formate mediante pressatura a caldo di lamelle di mica tenute insieme da un collante adatto, in genere gomma lacca o resine sintetiche. Si suole distinguerle a seconda della flessibilità, della resistenza al calore, della qualità e quantità dell'agglomerante, o della qualità del supporto di rinforzo, con le seguenti denominazioni.

Mica dura - micanite dura calibrata - micanite resistente al calore - micanite flessibile - micanite con supporto di rinforzo per guaine isolanti.

Micalex. Il micalex è un ottimo isolante, di tipo rigido, che presenta il pregio di resistere ad elevate temperature conservando una buona resistenza di isolamento e minime perdite per isteresi dielettrica. Viene formato mescolando, alla temperatura di circa 700 °C, polvere di mica con polvere di vetro a basso punto di fusione. Per effetto della vetrificazione dell'adesivo le particelle di mica restano incorporate nella massa, che acquista un colore madreperlaceo. Versando la massa vetrosa liquida entro forme metalliche, sotto forti pressioni, si possono ottenere varie forme di stampaggio. Il prodotto presenta una notevole resistenza meccanica, per cui può anche essere usato in lastre o in tavolette di minimo spessore apposto dell'ebanite. Si può lavorare con facilità al tornio, alla fresa, al trapano e all'alama; presenta una superficie dura e levigata, ed essendo interamente inorganico non è soggetto né ad incendi né a carbonizzazione ad alta temperatura.

Presenta considerevoli vantaggi! confronti della porcellana e del quarzo fuso, a cui, in certi casi, può essere convenientemente sostituito perché si presta meglio alla lavorazione con macchine ed utensili. 8 ° Mica foglio. La materia prima utilizzata nella preparazione di questo prodotto è la mica muscovite. Il processo normale di fabbricazione consiste nel riscaldare dapprima la mica per farle perdere circa la metà della sua acqua di costituzione e per farla leggermente rigonfiare. Successivamente, la mica viene immersa bruscamente in una soluzione basica (per es. soluzione di carbonato di soda) che, con l'ebollizione locale, scaccia l'aria contenuta tra i foglietti di mica rigonfiati nel riscaldamento. Dopo questo trattamento la mica si presenta come una massa di lamelle appena attaccate le une alle altre, viene sottoposta all'azione di un acido (cloridrico o solforico); esso penetra fra le lamelle e reagisce con la base sviluppando anidride carbonica che provoca la separazione delle lamelle. Agitando leggermente la soluzione si completa la separazione delle lamelle ottenendo così una polpa che, messa in sospensione nell'acqua, filtrata ed essiccata, costituisce un foglio continuo di mica pura. La filtrazione del foglio di mica si può ottenere con macchine simili a quelle usate nella fabbricazione della carta. Il foglio di mica ottenuto ha una densità circa metà di quella della mica naturale, caratteristiche meccaniche inferiori ed è sensibile all'umidità. Il prodotto così ottenuto, usato in commercio col nome di mica foglio ha ottime proprietà elettriche, praticamente costanti da 20 °C fino a 180°C; specialmente se si fa ad esso subire un processo di ricottura a 180 °C ($\tan \delta = 0,03$; rigidità dielettrica = $15 \cdot 10^6$ kV/mm).

VETRO

Caratteristiche generali

Il vetro fu l'isolante più utilizzato nei tempi in cui l'elettricità trovò le sue prime applicazioni; le famose bottiglie di Leyda erano appunto condensatori in cui si usava come dielettrico il vetro, e i primi isolatori telegrafici furono costruiti con vetro verde; tuttavia l'impiego del vetro come isolante presenta vari inconvenienti dovuti alla sua conducibilità ionica, che diventa notevole al crescere della temperatura, e alla sua sensibilità agli agenti atmosferici.

Per azione dell'umidità atmosferica esso dà facilmente luogo a soluzioni idrolitiche per cui la sua superficie risulta coperta da uno strato di umidità notevolmente conduttore. Per questo motivo e anche a causa della sua fragilità, successivamente perse molto della sua importanza e fu utilizzato solo in quelle applicazioni in cui era praticamente insostituibile, mentre si affermarono altri isolanti, in particolare le sostanze ceramiche.

Ultimamente l'uso del vetro si è ancora una volta esteso, grazie ai notevoli miglioramenti delle sue qualità, soprattutto in due campi: nella costruzione degli isolatori per alta tensione e quale materia tessile, sotto

forma di fibre, per l'isolamento dei conduttori che possono eventualmente funzionare anche a temperature elevate.

Con la denominazione di vetro si indicano, nel senso più generale, quei composti inorganici che mediante raffreddamento della fase liquida non assumono forma cristallina, non assumendo le molecole l'ordine caratteristico per tutte le sostanze solide, ma conservano il disordine dello stato liquido. Non hanno un punto di fusione determinato in quanto il passaggio dallo stato liquido allo stato solido non avviene bruscamente, ma con continuità, attraverso ad un continuo aumento della viscosità, al diminuire della temperatura. La proprietà fondamentale del vetro, dal punto di vista industriale, consiste appunto nella facilità con cui esso può essere lavorato a caldo grazie alla lenta variazione della sua viscosità interna in funzione della temperatura. Il vetro può essere considerato come un liquido sopraffuso; tale stato non è stabile perché il vetro tende molto lentamente a cristallizzare, cioè presenta il fenomeno della «devettrificazione».

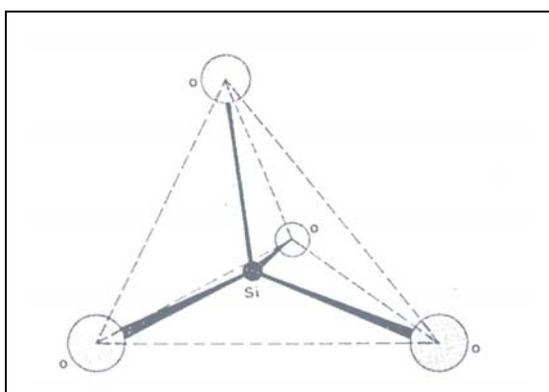
Per realizzare lo stato vetroso partendo dallo stato liquido occorre che la velocità di raffreddamento della sostanza desiderata ad una temperatura inferiore alla sua temperatura di fusione sia maggiore della sua velocità di cristallizzazione. I liquidi vetrogeni possono dar luogo a vetri in condizioni normali di raffreddamento quando presentano una elevata viscosità in prossimità della loro temperatura di fusione (es. SiO₂ fusa a 1720°C $\eta = 106 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; H₂O a 20°C $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)

Sostanza	Velocità minima alla quale si può raffreddare un fuso senza avere cristallizzazione: se si raffredda più lentamente, il fuso può cristallizzare (K s^{-1})	Spessore minimo vetrificabile
SiO ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	400 cm
GeO ₂	$7 \cdot 10^{-2}$	7 cm
H ₂ O	10^7	1 μ
Ag	10^{10}	1000 Å

Composizione e lavorazione del vetro

Per raffreddamento, anche lento della silice fusa si ottiene un materiale di tipo vetroso, il cosiddetto vetro di silice. Analogamente a quanto accade nelle varie forme cristalline della silice ogni atomo di silicio è circondato da quattro atomi di ossigeno disposti ai vertici di un tetraedro di cui esso si trova al centro.

Mentre nella silice cristallina tali tetraedri sono disposti nello spazio in modo regolare, nel vetro di silice ciò non avviene più e si ha la formazione di una struttura disordinata e assai meno compatta, il che spiega la minor densità presentata dal vetro di silice nei confronti delle forme cristalline.



In figura è riportata secondo il classico schema di W.H. Zachariasen la rappresentazione schematica bidimensionale del reticolo della silice cristallina e di quello della silice vetrosa.

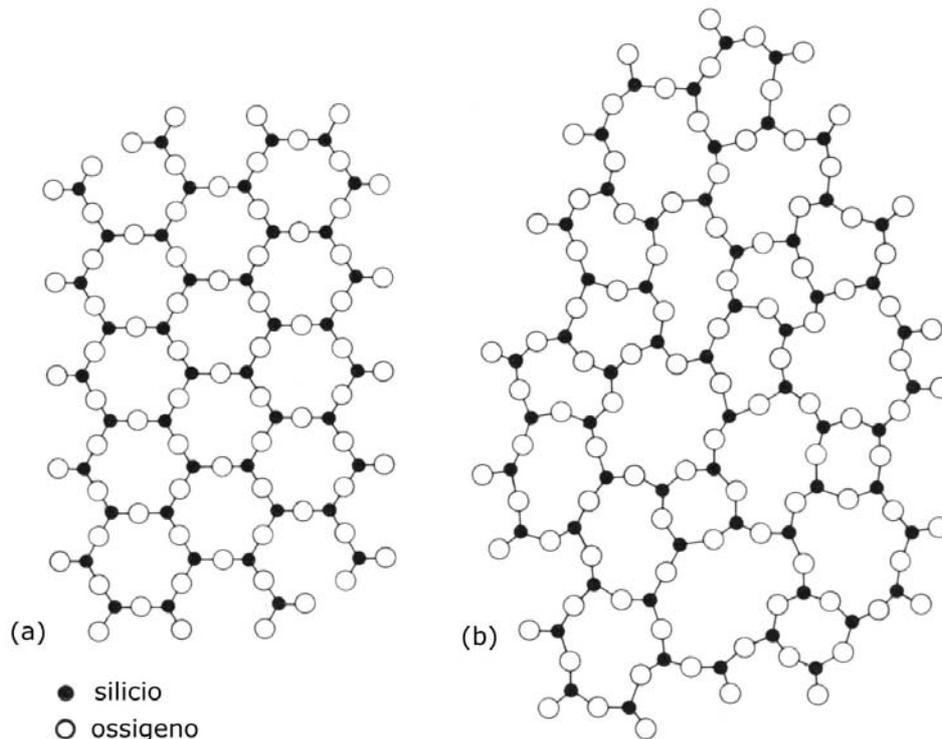


Fig. - Rappresentazione schematica bidimensionale del reticolo della silice cristallina (a) e della silice vetrosa (b). In realtà ogni atomo di silicio è legato con coordinazione tetraedrica a un quarto atomo di ossigeno non visibile in figura.

Il vetro di silice presenta un bassissimo coefficiente di dilatazione termica ($5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) che gli conferisce un'ottima resistenza agli sbalzi termici. Esso mostra inoltre una notevole trasparenza alle radiazioni ultraviolette. Per queste sue proprietà viene utilizzato per vetreria di laboratorio e apparecchi scientifici di vario tipo. Il costo elevato dovuto alle difficoltà di lavorazione e di foggatura - si ricordi che la silice fonde a $1723 \text{ }^\circ\text{C}$ - fa però sì che per gli impieghi usuali si ricorra a vetri dotati di una temperatura di rammollimento, e quindi di preparazione e di lavorazione, decisamente meno elevata.

Ciò si può ottenere aggiungendo alla silice ossidi dei metalli alcalini che hanno però l'inconveniente di dare origine a un prodotto parzialmente solubile in acqua. A questo si ovvia sostituendo in parte l'ossido alcalino con ossidi di metalli bivalenti (soprattutto ossido di calcio).

Dal punto di vista strutturale l'introduzione dei cationi mono e bivalenti nel reticolo della silice vetrosa provoca la rottura di una parte dei legami silicio-ossigeno con conseguente aumento della fusibilità del materiale. In fig. è rappresentata la proiezione sul piano della struttura di un vetro silice-sodico. Nei vetri speciali gli atomi di silicio possono essere, almeno in parte, sostituiti da atomi di boro, fosforo, e talvolta anche alluminio, che tutti possono legarsi all'ossigeno con coordinazione tetraedrica.

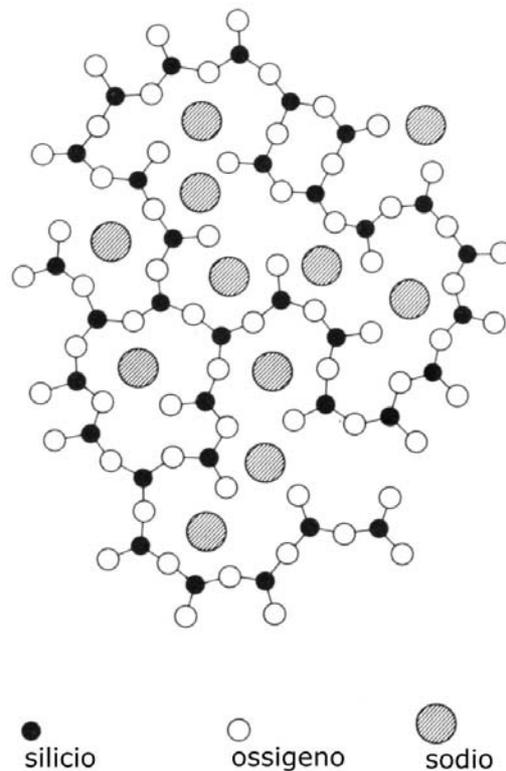


Fig. – Rappresentazione schematica bidimensionale del reticolo di un vetro silico-sodico. In realtà ogni atomo di silicio è legato in coordinazione tetraedrica a quattro atomi di ossigeno, dei quali solo tre sono rappresentati in figura.

Per la loro funzione gli ossidi di silicio, boro, fosforo vengono definiti formatori di reticolo, mentre gli ossidi dei metalli monovalenti e bivalenti vengono chiamati modi ficatori di reticolo.

Da quanto sopra detto risulta che nei vetri non esistono veri e propri composti nel senso stechiometrico del termine, ne si possono fissare delle formule definite. Quella che viene talvolta chiamata formula del vetro è un'espressione che ha un puro valore compositivo e serve ad indicare quale deve essere il rapporto medio tra i vari costituenti. Per i vetri usuali a base di silice essa può essere scritta nel modo seguente:

$$a (\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2) + b (\text{MeO} \cdot 3\text{SiO}_2),$$

dove il rapporto a/b assume valori prossimi all'unità.

Il forte eccesso di silice rispetto agli ossidi metallici assicura una buona resistenza agli agenti chimici. I vetri relativamente poveri di silice e ricchi di ossidi alcalini possono subire in presenza di acqua fenomeni di idrolisi con formazione di silice idrata e dissoluzione di ioni Me^+ e OH^- . I vetri non sono aggrediti dagli acidi, salvo il fluoridrico che reagisce con la silice, mentre essi vengono invece facilmente intaccati se posti in contatto con soluzioni a carattere basico. I vetri comuni sono del tipo sodico-calcico. Sostituendo il sodio con il potassio si hanno i cosiddetti cristalli di Boemia. Nei cristalli al piombo il sodio è sostituito dal potassio e il calcio dal piombo; i cristalli al piombo possiedono un elevato indice di rifrazione che conferisce loro una particolare brillantezza.

In altri vetri speciali possono essere presenti anche litio, bario, zinco, mentre il silicio può essere, almeno parzialmente, sostituito da boro e fosforo.

Materie prime per la fabbricazione del vetro

I materiali utilizzati per la fabbricazione del vetro possono essere distinti in sostanze a comportamento acido, sostanze a comportamento basico, costituenti accessori. Fra i componenti a carattere acido è anzitutto da

ricordare la silice, che viene utilizzata sotto forma di sabbia o di quarzite macinata. Fra le impurezze la più nociva è rappresentata dagli ossidi di ferro, la loro presenza impartisce infatti al vetro una colorazione che può variare dal giallo al verde scuro a seconda della quantità e dell'atmosfera, ossidante o riducente, del forno fusorio. Per gli usuali vetri da finestra si tollera sino a qualche decimo per cento di Fe_2O_3 , procedendo però alla correzione del colore con appositi additivi come si vedrà meglio in seguito. Per i vetri da bottiglia possono essere accettate percentuali anche notevolmente superiori.

Degli altri costituenti a carattere acido l'anidride borica viene introdotta solitamente sotto forma di borace anidro o idrato; talvolta si utilizza anche l'acido borico H_3BO_3 che al riscaldamento si decompone in anidride borica e acqua vapore. L'anidride fosforica, presente fra i costituenti di particolari vetri d'ottica, viene introdotta sotto forma di fosfati di sodio o di calcio. L'allumina, che può esplicare azione di formatore di reticolo solo se accoppiata alla silice o ad altre anidridi, viene immessa nelle materie prime come idrossido di alluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ o sotto forma di silico alluminati naturali, quali ad esempio il feldspato KAlSi_3O_8 . Fra i costituenti basici l'ossido di sodio viene introdotto soprattutto sotto forma di carbonato sodico Na_2CO_3 (soda Solvay), che al riscaldamento e in presenza di ossidi a carattere acido si decompone con svolgimento di anidride carbonica ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$). L'impiego del solfato sodico Na_2SO_4 , più economico, è oggi quasi completamente abbandonato. Il solfato richiede infatti per decomporsi una temperatura assai più elevata del carbonato. Piccole quantità di solfato sodico sono talvolta ancora oggi usate accanto al carbonato, proprio perché lo svolgimento di prodotti gassosi a temperatura molto elevata può favorire le operazioni di affinazione.

L'ossido di potassio è utilizzato anch'esso essenzialmente sotto forma di carbonato, e lo stesso si dica per l'ossido di litio, impiegato nella preparazione di taluni vetri trasparenti ai raggi X. Come carbonato naturale (calcare), o in qualche caso eccezionalmente come calce spenta, viene introdotta anche la calce. Ai carbonati si ricorre anche per gli ossidi di bario e di magnesio, impiegati in alcuni vetri speciali. L'ossido di piombo viene invece introdotto direttamente sotto forma di litargirio (PbO) o di minio (Pb_3O_4).

Fra i costituenti accessori ricordiamo il diossido di manganese che viene utilizzato per eliminare, almeno in parte, la colorazione dovuta agli ossidi di ferro. Il suo effetto è duplice: innanzi tutto esso ossida gli ioni ferrosi ad ioni ferrici, i quali impartiscono al vetro una colorazione giallastra già di per sé assai meno intensa di quella verde scura dovuta agli ioni ferrosi. Gli ioni manganese che rimangono nel vetro sono a loro volta causa di una colorazione violetta complementare alla prima. Il vetro appare così incolore per sintesi sottrattiva: si ha naturalmente una certa perdita di trasparenza, tanto più elevata quanto maggiore era la percentuale di ossidi di ferro presente nelle materie prime.

Altri costituenti accessori hanno lo scopo di facilitare l'affinazione della massa vetrosa nel corso delle ultime fasi della fusione, rendendola più fluida e favorendo l'eliminazione di eventuali eterogeneità e di bollicine gassose in sospensione. Fra questi possiamo ricordare l'anidride arseniosa che, oltre a diminuire la viscosità della massa fusa, ad alta temperatura in parte vaporizza producendo bolle di gas, le quali salgono in superficie trascinando con loro le particelle sospese.

Impiego del vetro

Il vetro può servire per costituire il contenitore di elementi elettrici come, ad esempio, i bulbi delle lampadine per illuminazione o per i vari tipi di tubi che si usano in elettrotecnica, dai tubi elettronici per le apparecchiature radio ai tubi fluorescenti per oscilloscopi e apparecchi televisivi e ai tubi per raggi X; può costituire il contenitore di interruttori a mercurio o di raddrizzatori ad arco, molto diffuso è l'impiego del vetro per la costruzione dei contenitori di accumulatori. In molti di questi casi al vetro si impongono ulteriori esigenze: deve possedere un coefficiente di dilatazione uguale a quello del metallo con cui sono costruiti i passanti; deve avere un basso punto di fusione, per rendere facile la lavorazione, un'elevata resistenza al calore ed essere facile da degassare. Quando il vetro viene usato in campi ad alte frequenze, come nel caso di tubi per radiotrasmissioni, evidentemente deve anche avere un piccolo angolo di perdita.

Il vetro ha trovato notevoli applicazioni nella costruzione degli isolatori per linee di comunicazioni elettriche, per linee a bassa tensione, ma soprattutto per le linee ad alta tensione. Il vetro è particolarmente adatto, a

causa della sua omogeneità, della trasparenza che ne permette un facile controllo, del suo elevato coefficiente di dilatazione termica che si avvicina molto a quello del ferro, e che perciò permette un facile fissaggio, mediante opportuni cementi ai ganci di ferro. Esso si presenta come una massa compatta, non porosa, intimamente amalgamata ed omogenea. Questa proprietà strutturale è molto importante per gli isolatori; infatti quando l'isolatore si logora per effetto, ad esempio, dello sfregamento, essendo la sua massa uniforme il conduttore sostenuto dall'isolatore si trova sempre a contatto con un'altra superficie, in tutto e per tutto uguale, come composizione e come caratteristiche elettriche, a quella asportata e l'isolatore non perde del suo potere isolante, cosa che invece non si verifica per gli isolatori di porcellana.

La struttura del vetro conferisce poi al materiale una impermeabilità così grande che può praticamente ritenersi esclusa ogni possibilità di assorbire acqua, tanto che la prova di porosità, richiesta dagli utenti per gli isolatori di porcellana non è mai richiesta per gli isolatori di vetro.

Il punto più debole del vetro è costituito dalla sua scarsa resistenza agli sbalzi di temperatura. Pur tuttavia molte società elettriche hanno adottato da vari anni esclusivamente isolatori in vetro con risultati soddisfacenti.

Vetro temperato

Per migliorare le caratteristiche meccaniche del vetro lo si può temperare. Il procedimento consiste nel raffreddare il vetro in condizioni particolari, in modo da generare nell'interno della sua massa forti tensioni meccaniche. Questa operazione porta ad un risultato positivo in quanto il vetro, come pure le sostanze ceramiche, ha la proprietà di possedere una elevata resistenza alla compressione e invece scarsissima resistenza alla trazione. Il procedimento di tempera consiste nel raffreddare, con una ben determinata velocità, mediante una forte corrente di aria, l'isolatore compresso e riscaldato in prossimità del punto di rammollimento. Il raffreddamento e la solidificazione iniziano alla superficie esterna, mentre la massa interna è ancora plastica. Col raffreddarsi della massa interna, la quale si trova costantemente a temperatura più elevata dello strato esterno, si ha una marcata contrazione, per cui vengono fortemente sollecitati gli strati esterni, per effetto della frazione dovuta alle forze molecolari. Gli strati esterni, in quanto attirati verso l'interno, e quindi portati a distribuirsi sopra una superficie minore risultano sottoposti a una forte pressione, che il vetro sopporta facilmente, mentre le forze di trazione, pericolose per il vetro, sono solo nell'interno della massa. In queste condizioni il vetro può resistere a forze di trazione molto superiori, in quanto sono bilanciate dalle forze di compressione degli strati superficiali.

Quando un isolatore di vetro temperato è sottoposto ad uno sforzo di trazione superiore a quello che può sopportare nelle condizioni in cui si equilibrano le forze di trazione e quelle di compressione dovute alla tempera, si provoca la rottura e l'isolatore si riduce in briciole. Gli isolatori in vetro temperato, rispetto agli isolatori in porcellana hanno una maggior resistenza agli urti e alle variazioni di temperatura, ma purtroppo perdite dielettriche più elevate.

Il pyrex

Tra le infinite varietà di vetri, quello che ha la maggior resistenza agli sbalzi di temperatura e le migliori caratteristiche elettriche è il pyrex, i cui componenti sono oltre alla silice, l'anidride borica (13%) ossido di sodio (4%) e ossido di alluminio (2%). Le materie prime per la sua fabbricazione provengono dalla Francia per quanto riguarda la silice e da Lardarello per l'acido borico. Come tutti i vetri il pyrex ha una lievissima conducibilità, ma essendo privo di elementi alcalini e data la purezza della sua composizione, sia la conducibilità interna che quella superficiale sono minime; inoltre non è particolarmente sensibile all'umidità in quanto essa non agisce in alcun modo sui suoi componenti. La caratteristica di avere un piccolo angolo di perdita spiega il motivo per cui questa qualità di vetro trova applicazioni anche nel campo delle frequenze radio. La parte maggiore dei dielettrici, sotto alte tensioni, a frequenze molto elevate, si riscalda fortemente, e possono anche arrivare allo sgretolamento, laddove il pyrex non risulta danneggiato e non si riscalda perché, pur avendo una costante dielettrica uguale a 5, presenta una isteresi assai ridotta.

Tali vantaggi il pyrex li deve soprattutto alla sua purezza ed alla sua struttura straordinariamente omogenea. Nella costruzione degli isolatori il pyrex presenta un altro vantaggio; esso è trasparente, quindi non assorbe le radiazioni termiche e non si riscalda al sole, per cui resta fortemente attenuata la diminuzione di resistività elettrica che si verifica nei vetri quando la temperatura dell'isolatore cresce.

rigidità dielettrica	10 – 20kV/mm
resistività di volume	$> 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	5
angolo di perdita	$5 \cdot 10^{-3}$

Il vetrotessile

Molto importante nei riguardi della costruzione delle macchine elettriche, è l'impiego del vetro nella categoria dei materiali fibroso tessili, perché l'uso delle fibre di vetro ha permesso di risolvere problemi costruttivi rimasti a lungo insoluti e precisamente quello relativo al funzionamento delle macchine elettriche a temperatura elevata.

L'impiego industriale del vetro quale tessile è un fatto relativamente recente: tessuti di vetro hanno incominciato a diffondersi nel 1935, ma fu solo durante la seconda guerra mondiale che ottennero un grande sviluppo. Mentre le fibre di vetro già precedentemente prodotte per l'isolamento termico od acustico con diametri dell'ordine di 20 μm conservano ancora la fragilità caratteristica del vetro, quelle continue, per i tessuti in vetro, del diametro di 5 μm hanno caratteristiche molto diverse: carico di rottura alla trazione molto maggiore, fragilità molto piccola e possibilità di essere facilmente piegate anche con raggi di curvatura molto piccoli.

Il vetro destinato ad essere filato deve possedere una viscosità ed una tensione superficiale tali da consentire la trasformazione in fibra. Inoltre quando il vetro deve servire per applicazioni elettriche deve avere una elevata resistività di massa e superficiale. La trasformazione del vetro in filo può avvenire attraverso a sistemi diversi, però il più diffuso è quello della trazione meccanica. Il vetro dopo un controllo accurato della sua purezza, viene immesso in un forno elettrico che, nella parte inferiore è formato da una piastra di platino con fori di diametro conveniente. Le gocce di vetro che passano attraverso ai fori vengono tirate in fili sottilissimi, i quali sono poi riuniti insieme e avvolti sopra un aspo rotante.

Il filo elementare così ottenuto è formato da un centinaio di fibre elementari ed ha la lucentezza della seta. Il filato ottenuto ha caratteristiche molto diverse da quelle del vetro solido mentre il vetro comune resiste bene alla compressione, ma alla trazione non può sopportare uno sforzo superiore ai 3-4 Kg/mm^2 , le fibre con diametro inferiore a 5 μm possono sostenere sforzi alla trazione di 500 kg/mm^2 . Anche la flessibilità cresce rapidamente al diminuire del diametro, invece l'allungamento rimane sempre molto limitato, praticamente trascurabile.

Le fibre vengono successivamente tessute in modo analogo a quello praticato per il cotone o la seta. I tessuti così ottenuti hanno un aspetto simile a quelli di seta e per quanto si riferisce alle applicazioni elettriche servono per fare dei rivestimenti di conduttori, sia a secco, sia dopo impregnamento. L'elettrovetro non è igroscopico; i conduttori con filati di elettrovetro, in ambienti con umidità relativa molto elevate, possono presentare, rispetto a quelli isolati con cotone, a parità di altre condizioni, resistenze di isolamento anche 10 volte maggiori. Inoltre l'isolamento in cotone diventa trascurabile al di sopra dei 150°C, quello dell'elettrovetro si mantiene ancora discreto fino a 500° C. Ancora l'elettrovetro ha un coefficiente di conducibilità termica quasi doppio di quello del cotone, proprietà molto importante nei riguardi dei rivestimenti di conduttori destinati alla costruzione di macchine elettriche perché, essendo facilitata la dissipazione del calore, si può aumentare la massima densità di corrente di regime nei conduttori. Tenendo conto di questa proprietà e del fatto che la stabilità dell'elettrovetro consente di tollerare temperature di regime parecchio più elevate delle solite, si può comprendere la maggior sicurezza di funzionamento delle

macchine che possono andare soggette a notevoli sovraccarichi durante il loro servizio. A temperatura normale la rigidità dielettrica dell'elettrovetro è all'incirca uguale a quella del cotone (3,7 kV/mm) però dopo l'impregnamento può raggiungere anche i 50 kV/mm. A questo proposito è molto importante il progresso conseguito nella produzione delle vernici per cui, anche senza ricorrere ai siliceni, il cui costo è molto elevato, si trovano in commercio vernici capaci di resistere a temperature di 140-150 °C. Impregnando il vetrotessile con queste vernici si può aumentare la temperatura di esercizio delle macchine, e di conseguenza ottenere un miglior sfruttamento dei materiali.

Vetri per la fotonica

Il vetro è un materiale di primaria importanza per applicazioni le cosiddette applicazioni fotoniche. Esse sono veramente molteplici, dalla misura di parametri fisici attraverso la luce, alla trasmissione delle informazioni nei cavi a fibre ottiche, dall'emissione di luce laser nei vetri alla realizzazione di dispositivi attivi. Le caratteristiche che rendono il vetro idoneo a tali impieghi sono la trasparenza alle radiazioni elettromagnetiche, l'omogeneità in varie forme e dimensioni, la capacità di ospitare ioni attivi (effetto laser), la flessibilità della composizione chimica, la sua stabilità in temperatura ed agli agenti chimici (con l'eccezione dell'acido fluoridrico).

I polimeri vetrosi, come il polimetilmetacrilato, possono rappresentare alternative proponibili in quanto presentano buone caratteristiche non lineari, basso costo e facilità di fabbricazione. Pur tuttavia essi dimostrano bassa stabilità ai reagenti chimici, bassa resistenza alla degradazione ed elevata perdita per attenuazione.

I cristalli ionici e/o covalenti (es. LiNbO₃) presentano elevata stabilità e sono insostituibili per applicazioni non lineari ma hanno costo assai elevato, complessità di fabbricazione e dimensioni assai limitate dei dispositivi.

La silice pura (SiO₂) è quindi a tutt'oggi uno dei materiali più usati per la realizzazione di fibre ottiche. La silice pura è trasparente nell'UV e nel visibile, possiede un'ottima durabilità e resistenza agli shock termici.

Le applicazioni fotoniche comprendono inoltre: strati a contatto con il silicio (optoelettronica), fotolitografia, dispositivi ottici ed optoelettronici. Il suo costo rimane elevato a causa delle temperature di preparazione, necessarie ad ottenere il vetro, che sono maggiori di 2000 °C. Le tecniche preparative comprendono la fusione sotto vuoto o in atmosfera inerte, la sintesi sol gel, la flame hydrolysis di SiCl₄ ($\text{SiCl}_{4(\text{gas})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{HCl}_{(\text{gas})}$)

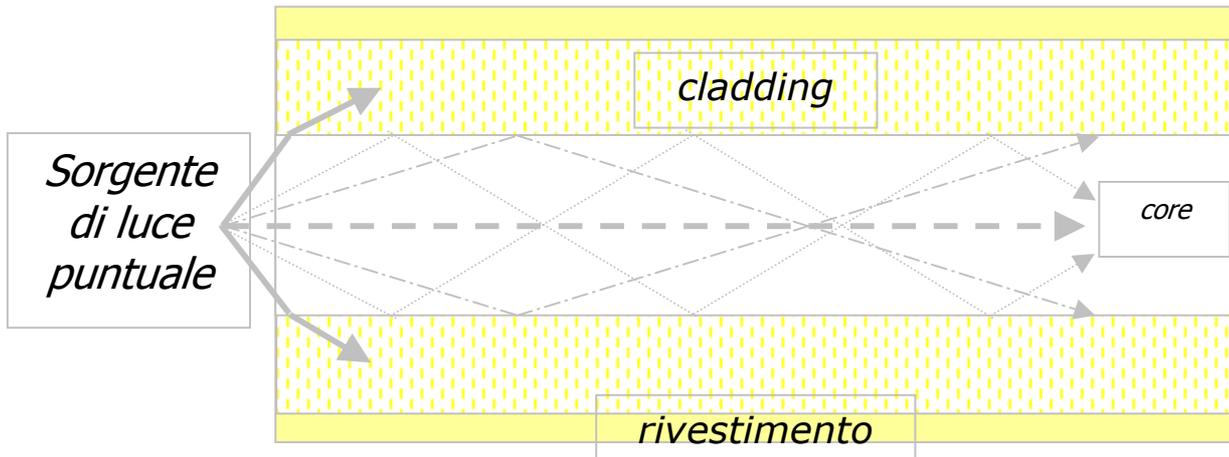
I vetri ossidici per la fotonica non contenenti silice comprendono: fosfati, borati, germanati, vanadati, tellurati di metalli alcalini e/o alcalino terrosi. Essi presentano costi elevati, bassa durabilità; vengono preparati per fusione in crogioli di Pt, Pt/Rh. I fosfati possiedono catene P-O-P con P tetracoordinato, mentre i borati: triangoli BO₃ e tetraedri BO₄. Le applicazioni vanno dai laser all'ottica non lineare, alle giunzioni vetro/vetro.

Le fibre ottiche sono elementi fondamentali per la trasmissione dei segnali elettromagnetici. La funzione principale di una fibra ottica è quella di guidare la luce (che porta le informazioni) con attenuazione minima del segnale.

Le fibre ottiche sono sottili fili di vetro in grado di trasmettere la luce a circa 2/3 della velocità della luce nel vuoto. La radiazione luminosa è guidata mediante una riflessione interna totale. Giocando sulla differenza fra due indici di rifrazione, è possibile guidare la luce da un punto ad un altro di una fibra di vetro.

La riflessione interna totale si realizza quando:

- Un raggio passa da un materiale denso ad uno meno denso -> nel ns. caso da vetro ad aria
- L'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico (figura).



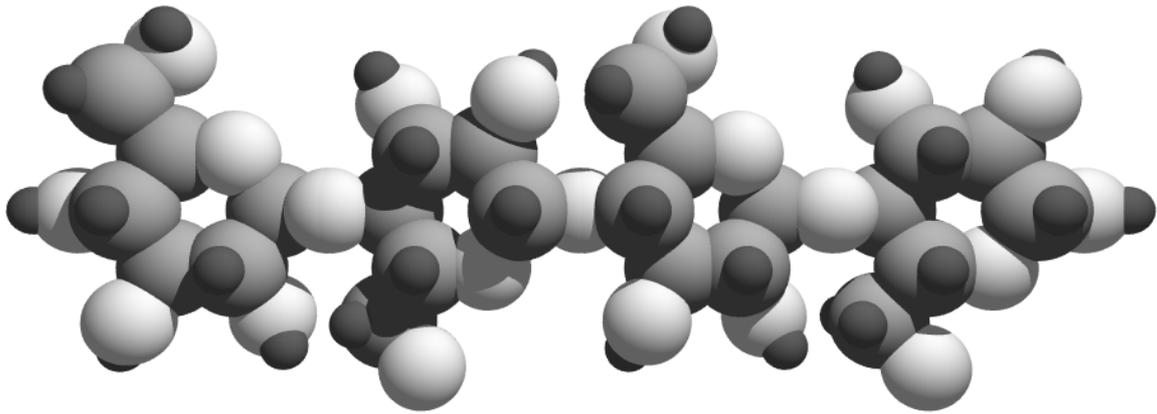
CARTA

Preparazione

La carta ha ottenuto vasta diffusione anche nel campo dell'elettrotecnica sia come effettivo dielettrico nella costruzione di condensatori sia come supporto di altri isolanti. Il basso prezzo, la facilità di approvvigionamento, la semplicità di impiego e la sua flessibilità ne hanno favorito l'uso.

E da notare come tutti i progressi conseguiti nella tecnica della carta allo scopo di ottenere prodotti di miglior qualità e di maggiore resistenza per altri usi, hanno portato, in genere, ad ottenere anche carte più rispondenti agli scopi dell'elettrotecnica, specie per quanto riguarda l'invecchiamento. La carta è costituita da fibre di cellulosa che si ricavano da alcuni vegetali quali, il cotone, la juta, il lino, la canapa; ma soprattutto, oggigiorno, dalle fibre che si ricavano dal legno. La carta ha caratteristiche tanto migliori quanto più pura è la cellulosa usata per la sua preparazione.

La cellulosa si può ricavare dal legno con processi meccanici e chimici. I processi meccanici non riescono a liberare la cellulosa da tutte le sostanze estranee e ne consegue che il prodotto ha una minore resistenza ed una maggiore alterabilità, dovuti a lenti processi di ossidazione o ad altre trasformazioni delle sostanze estranee. I processi chimici permettono invece di ottenere un prodotto costituito da cellulosa praticamente pura, dal quale, attraverso ripetuti lavaggi, si possono eliminare completamente tutti i residui delle sostanze chimiche usate e in particolare, degli elettroliti, che altererebbero le qualità elettriche della carta.



tratto di catena di cellulosa

(H - scuro, C - grigio, O - chiaro)

Nell'elettrotecnica la carta è molte volte usata come semplice distanziatore, o come supporto di altri isolanti, ed in tal caso da essa si richiedono soprattutto proprietà meccaniche e di resistenza al calore, ma è anche molto importante e diffuso l'uso della carta, semplicemente essiccata o impregnata opportunamente, quale effettivo dielettrico e, in tal caso, deve avere soprattutto buone caratteristiche elettriche

Effetto dell' umidità

Il foglio di carta è costituito da tante fibre, intrecciate e serrate tra di loro strettamente, ma non legate da materie incollanti, perciò esistono generalmente tra le fibre stesse dei minuscoli canali o pori, di varie dimensioni, a cui sono dovute le proprietà di porosità e di assorbimento della carta.

Essa contiene nelle condizioni normali una quantità considerevole di acqua, e quasi tutte le caratteristiche elettriche e meccaniche sono influenzate da tale contenuto. La carta possiede buone proprietà isolanti solo allo stato praticamente secco, deve pertanto essere impiegata solo dopo essiccamento e deve essere messa, con opportuni artifici, in condizioni tali da non riassorbire più l'umidità. Il riassorbimento dell'umidità atmosferica avviene assai rapidamente: un tempo di un paio di ore è sufficiente perché essa assorba la quasi totalità dell'umidità. Per ottenere un buon essiccamento si dovrebbero raggiungere temperature molto elevate, ma non è lecito spingere troppo la temperatura, altrimenti si provoca il deterioramento della carta; si preferisce quindi operare l'essiccamento direttamente sugli apparecchi isolati in carta e, specialmente dei cavi, nel vuoto. Si ottengono in tal modo dei valori di umidità residua tanto più bassi quanto minore è la pressione assoluta. Non è mai possibile eliminare completamente tutta l'acqua contenuta nella carta, ma si può arrivare a percentuali tanto basse che essa non produca più effetti nocivi sensibili.

Il mezzo più pratico per giudicare se l'isolamento in carta applicato al cavo è sufficientemente essiccato consiste nel misurare le resistenze di isolamento o, meglio, le perdite dielettriche, il processo di essiccamento può essere seguito mediante le misure suddette e si può ritenere completo quando questi valori rimangono costanti. La carta essiccata presenta altri pregi, anche se ha una limitata rigidità dielettrica, infatti ad una elevata resistenza di isolamento unisce una costante dielettrica bassa e piccole perdite dielettriche. La carta semplicemente essiccata costituisce il dielettrico più adatto per i lunghi cavi telefonici; le grandi comunicazioni interurbane sono ancor oggi esclusivamente effettuate a mezzo di cavi sotto-piombo, in cui i conduttori sono isolati in carta semplicemente essiccata.

La carta impregnata

La carta, anche essiccata nel miglior modo, presenta, da sola, una rigidità dielettrica relativamente bassa, e quindi, in queste condizioni non può essere usata per tensioni elevate. Per la sua struttura contiene negli interstizi tra le fibre, degli spazi di aria, dove iniziano le scariche che portano alla perforazione quando la sollecitazione elettrica raggiunge valori sufficientemente elevati. Per elevare la rigidità della carta occorre sostituire all'aria contenuta negli spazi suddetti un dielettrico avente una rigidità elevata, quali gli oli e le resine, occorre, cioè, impregnare la carta. Con l'impregnamento si riesce ad ottenere un dielettrico avente una rigidità notevolmente più elevata non soltanto nella carta semplice ma anche di quella della miscela impregnante. Per l'impregnamento della carta con olii o vernici è di particolare importanza il potere assorbente del prodotto, che si determina misurando l'altezza media a cui sale, in un'ora l'acqua distillata o l'olio lungo tutta la larghezza di una striscia. La carta impregnata con olii e resine costituisce il dielettrico più usato nella fabbricazione dei cavi per correnti intense e tensioni elevate ed è praticamente l'unico rispondente alle esigenze tecniche ed economiche. Per condensatori è molto usata la carta fatta con stracci di lino e di cotone, essiccata e trattata con paraffina mediante una prolungata immersione, oppure impregnata nel vuoto con oli minerali. I primi servono soprattutto nel campo della telefonia, i secondi trovano vasto impiego per il rifasamento degli impianti. E anche molto usata la carta per isolare le lamiere di ferro dei nuclei magnetici, ed a tale scopo essa viene fissata alla lamiera mediante colla. Strati di carta tenuti insieme mediante resine sintetiche, bitumi o lacche, in forma di tubi o di lastre, costituiscono prodotti largamente usati in elettrotecnica.

La carta trattata con cloruro di zinco serve per la preparazione della fibra isolante ed in tal caso essa proviene generalmente da stracci di cotone.

Caratteristiche della carta

La carta soggetta all'azione del calore, specie se in contatto con l'aria, subisce una sensibile diminuzione delle sue caratteristiche meccaniche, fino ad assumere una fragilità tale da non rispondere più alle sue funzioni. Tale degradazione è diversa nei vari tipi di carta: le fibre di cotone sono in generale le più resistenti, la carta ottenuta con pasta di legno è in generale la più facilmente deteriorabile: però la resistenza al calore non dipende soltanto dal tipo di fibra, ma anche dal processo di lavorazione e dalla maggior o minor accuratezza del lavaggio. La rigidità dielettrica della carta è di poco superiore a quella dell'aria ma parlare delle proprietà elettriche della carta ha un significato relativo se non si precisano molti altri fattori che influiscono sui risultati delle misure, quali il tipo di carta, le condizioni in cui il materiale si è trovato prima della prova, e il valore dell'umidità atmosferica. Come dati di orientamento si può fissare la rigidità dielettrica della carta ad un valore compreso tra 5 e 10 kV/mm. La sostituzione di olii e di miscele isolanti all'aria compresa tra gli spazi delle fibre può elevarne la rigidità fino ad un valore 10 volte maggiore. I valori delle perdite della carta non impregnata e ben essiccata aggirano intorno a $1 - 3 \cdot 10^{-3}$, diminuiscono al crescere della frequenza fino a 1.000 Hz poi crescono leggermente e variano, ma non di molto, al variare delle differenti qualità di carta.

L'angolo di perdita varia in funzione della temperatura, presentando un minimo a circa 50 - 80°C e cresce rapidamente al crescere della umidità, soprattutto per la presenza di ioni. Per questo motivo la pasta con cui si costruiscono i vari tipi di carta deve essere lavata con molta cura, in modo da asportare la quasi totalità delle sostanze solubili in acqua.

La resistività è molto alta, quando la carta è ben essiccata può raggiungere valori dell'ordine di $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ a temperatura ambiente. Naturalmente anche la resistività dipende dalla temperatura e dalla umidità. Le perdite dielettriche per la carta impregnata dipendono essenzialmente dalle caratteristiche della miscela ma, in generale crescono con l'impregnamento.

rigidità dielettrica	5 – 10kV/mm
resistività di volume	$10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$
costante dielettrica	1,6 – 2,5
angolo di perdita	$1 - 3 \cdot 10^{-3} (\tan\delta)$

Capitolo 21 : Le vernici per l'elettrotecnica

Per vernice si intende una soluzione, in solventi appropriati, di resine (polimeri) naturali o sintetici eventualmente con aggiunta di olii essiccativi, che, applicata su di una superficie, vi forma una pellicola uniforme, la quale, dopo l'evaporazione dei solventi, diventa liscia e relativamente dura.

Quando la vernice ha una lucentezza particolare, simile agli smalti usati per le ceramiche, si preferisce chiamarla «smalto». Infine comunemente si chiamano «lacche» le soluzioni di nitro-cellulosa, alle quali si possono aggiungere plastificanti e resine. L'impiego delle vernici nell'elettrotecnica trovò subito vasta diffusione non appena si costruirono i primi avvolgimenti delle macchine, in quanto, oltre al problema di isolare i vari conduttori, era necessario anche mantenere compatti i vari avvolgimenti e proteggerli contro la umidità. L'esperienza pratica e lo studio razionale portarono poi rapidamente alla scoperta di prodotti meglio rispondenti alle varie esigenze.

Le vernici isolanti, per usi elettrotecnici, rappresentano una categoria di isolanti elettrici molto interessante e di grande importanza, essendo esse più o meno impiegate in ogni ramo. Benché esse non possano mai essere usate da sole ma unicamente per ricoprire altri materiali, pure si può dire che in una macchina ben pochi sono i pezzi in cui l'isolamento non riposi anche sulle vernici. La loro funzione è quella di proteggere l'isolamento dalle possibilità di deterioramento, o di isolare effettivamente delle parti metalliche e, se si tiene conto che la spesa per la vernice incide solo per una percentuale piccolissima sul costo della macchina o dell'apparecchio, anche quando il suo prezzo è elevato, appare chiara la necessità di impiegare delle vernici che siano veramente ottime perché una minor spesa fatta in questo campo corrisponderebbe ad un risparmio minimo ma, invece ad una diminuzione sensibile nella qualità dell'apparecchio o della macchina.

Olii per vernici

Le prime vernici erano costituite unicamente da resine naturali ed olio di lino. All'olio era affidata la funzione di legante e di plastificante. Esso è preferibilmente usato, perché ha la proprietà, essiccando all'aria di lasciare la superficie, sulla quale sia stato applicato, ricoperta da uno strato molto sottile costituito da una pellicola brillante e relativamente dura, capace di proteggere il supporto dagli agenti atmosferici.

Il fenomeno consiste in una ossidazione da cui derivano composti che polimerizzano indurendo e conservando l'aderenza su tutta la superficie. Il numero degli olii usati per le vernici è cresciuto notevolmente in questi ultimi anni e sono, per la maggior parte olii vegetali, salvo alcuni olii di pesce, tuttavia l'olio di lino è ancora oggi quello più usato. Si ottiene spremendo i semi di lino ed ha caratteristiche diverse a seconda del suo luogo di provenienza. Poiché l'olio grezzo ha l'inconveniente di essicare lentamente esso viene «cotto» in quanto, mediante la cottura, si provoca una parziale polimerizzazione, che agevola ed accelera l'essiccamento e quindi la totale polimerizzazione quando esso viene successivamente impiegato.

L'olio di lino costituirebbe anche da solo una vernice elementare in quanto, steso su un supporto lascia, dopo essiccamento una pellicola isolante elastica e flessibile che copre tutta la superficie. L'essiccamento sarebbe però molto lento e inoltre l'isolamento non si potrebbe utilizzare praticamente in quanto la pellicola è troppo molle, si scalfisce facilmente e si rompe per effetto degli urti. Anche la resina da sola costituirebbe una vernice elementare, essicherebbe molto in fretta, sarebbe dura, ma fragile e non elastica. Ne le proprietà degli olii soli, ne quelle delle sole resine sono le più adatte per formare una buona vernice ma, per motivi decisamente opposti, mescolando olio e resina si ottiene un prodotto con le caratteristiche che effettivamente sono le più desiderabili; la scarsa flessibilità della resina viene notevolmente accresciuta dalla elevata

elasticità dell'olio e la scarsa resistenza all'abrasione caratteristica dell'olio, viene migliorata dalla durezza della resina. Variando la qualità della resina, il tipo di olio e il solvente impiegato si ottengono infinite varietà di vernici.

Additivi per vernici

Per rendere più rapida la polimerizzazione dell'olio contenuto nel sottile strato depositato sulla superficie verniciata si usano degli opportuni catalizzatori aventi la funzione di essiccativi. Sono costituiti dai composti organici di alcuni metalli quali il cobalto, il piombo, il manganese, il ferro e vengono usati in percentuali molto piccole, quasi sempre inferiori all'1%. Il meccanismo secondo cui esplicano la loro azione catalizzatrice non è molto chiaro, ed è diverso da metallo a metallo, il cobalto ad esempio agisce quasi esclusivamente in superficie mentre il piombo agisce attivamente in profondità, il dosaggio degli essiccativi è molto delicato in quanto ogni eccesso è nettamente nocivo sia sulla velocità di essiccamento che non sempre viene accelerata, sia per l'aspetto che può presentare la superficie verniciata sia agli effetti dell'invecchiamento.

Per evitare la formazione di muffe si aggiungono degli additivi detti «fungicidi»; la facilità più o meno grande di dar luogo alla formazione di muffe dipende soprattutto dalle condizioni ambientali e climatiche, in quanto i climi caldi ed umidi ne favoriscono lo sviluppo, ma anche dalle caratteristiche dei componenti della vernice e dal tempo impiegato dalla vernice per essiccare.

Infine, per abbassare il costo del prodotto, per indurire maggiormente ed elevare la resistenza di isolamento dello strato di vernice, si usano dei riempitivi, prodotti che non rendono opache le vernici ed hanno scarso effetto sul colore. I più usati sono la barite, la silice, il caolino, il talco, la mica in polvere.

Solventi e diluenti

Il solvente ha la funzione di sciogliere la resina, il diluente quella di ridurre la viscosità in modo da facilitarne l'impiego. E però difficile fare una netta distinzione tra solventi e diluenti in quanto sovente gli stessi liquidi funzionano tanto da solventi quanto da diluenti, e le loro funzioni possono scambiarsi variando il tipo di resina. È molto importante che con l'evaporazione del solvente lo strato di vernice depositato risulti continuo, senza screpolature e ben aderente. Questa caratteristica dipende dal tipo di resina, ma anche dalla natura del solvente e del diluente, per cui la loro scelta, per un determinato tipo di vernice, è molto importante in quanto da essi dipendono molte delle proprietà del prodotto finale. Uno dei solventi che fu usato tra i primi è l'acquaragia vegetale o trementina ricavata dalla resina del pino, il cui inconveniente più grave consiste nel costo elevato. Tra gli altri solventi che hanno trovato maggior diffusione vanno ricordati vari tipi di alcool quali l'alcool etilico, metilico e butilico, i prodotti che si ottengono per distillazione del petrolio, e quelli con più elevato potere solvente, ricavati per distillazione del catrame di carbon fossile, il benzene, toluene, xilene

Viscosità e tixotropia

La viscosità di una vernice, come viene consegnata all'acquirente, è di solito elevata, in modo che egli possa, diluendola, portarla al valore più adatto per l'impiego. La viscosità di una vernice però cresce lentamente col tempo sia perché può evaporare una parte del diluente, sia perché la resina può seguire lentamente un processo di polimerizzazione.

L'aumento di viscosità dovuto all'evaporazione del diluente non porta altro inconveniente se non quello di dover ancora procedere ad una diluizione, invece l'aumento di viscosità dovuto a polimerizzazione è irreversibile e costituisce « l'invecchiamento » della vernice. Impiegando vernici con elevata viscosità si ottengono strati di maggiore spessore, ma si ha uno scarso potere penetrante. Se la viscosità è eccessiva si ha per conseguenza un inutile spreco di vernice, in quanto, pur avendosi spessori di pellicola elevati si ottengono impregnazioni incomplete e quindi isolamenti meno sicuri e meno duraturi.

Alcune vernici presentano il fenomeno della tixotropia, per il quale la viscosità diminuisce anche notevolmente, se il liquido viene fortemente agitato. Dopo l'agitazione, lasciando il liquido in riposo, la viscosità ritorna a crescere, assumendo, in un tempo più o meno lungo, il suo valore normale. In certi casi

questo fenomeno può essere utile, in quanto una elevata viscosità può impedire il depositarsi dei pigmenti nell'intervallo di tempo che precede l'impiego dello smalto mentre al momento dell'uso, dopo una conveniente agitazione, esso può riprendere la viscosità adatta.

Suddivisione delle vernici

Le vernici si possono suddividere a seconda dei componenti e delle proporzioni in cui essi entrano a far parte nella combinazione usata, oppure a seconda delle modalità di impiego, o a seconda del trattamento necessario per l'essiccamento. Per quanto si riferisce all'essiccamento si possono suddividere in vernici: a) essiccanti all'aria; b) reattive al calore. Per le vernici che seccano all'aria in rari casi si tratta solo dell'evaporazione del solvente il più delle volte, dopo l'evaporazione del solvente; avvengono ossidazioni provocate dall'ossigeno dell'aria. Nel secondo caso invece si tratta quasi sempre di una polimerizzazione accompagnata o meno da una rapida ossidazione. Le vernici di quest'ultimo tipo vengono usate nelle applicazioni più importanti quando oltre ad una elevata resistenza d'isolamento, si desidera anche la massima resistenza chimica agli olii e ai vari solventi. Le vernici che essiccano all'aria servono per impregnazione di elementi che non si possono trattare in forno o come vernici di protezione contro gli agenti chimici e l'umidità.

Proprietà delle vernici.

Perché una vernice isolante, all'aria o al forno, possa assicurare un isolamento completo e duraturo essa deve soddisfare molti requisiti:

- 1) essere anidra ed esente da impurità solide di qualsiasi specie
- 2) essere chimicamente neutra, inerte rispetto al rame e agli altri isolanti ai quali essa è incorporata; essere inattaccabile dagli acidi e dagli alcali
- 3) avere un invecchiamento lentissimo e la massima possibile elasticità unita a buone qualità di collegamento
- 4) avere grande penetrazione ed un alto potere ricoprente
- 5) essere resistente all'olio da trasformatori e all'olio lubrificante anche se caldi
- 6) essere impermeabile all'acqua
- 7) essiccare rapidamente
- 8) avere un alto potere isolante; una elevata rigidità dielettrica, piccole perdite elettriche.

Inoltre il peso specifico della vernice, come viene consegnato all'acquirente dal fornitore, deve essere notevolmente elevato per evidenti ragioni economiche essendo ciò indice di elevata concentrazione. Quanto al diluente da adoperare conviene che esso sia pur senza abbassare la qualità della vernice, il più economico e il più facile a trovarsi.

Poiché non si possono trovare riunite in una stessa vernice tutte le qualità al massimo grado il più delle volte bisognerà accontentarsi, come al solito, di un compromesso, sacrificando quelle qualità che, nel caso specifico, interessano meno, per assicurare la presenza di quelle che invece siano indispensabili.

Impiego delle vernici.

Quasi tutti i materiali migliorano o conservano meglio le loro caratteristiche elettriche quando sono protetti da uno strato di vernice. I materiali non compatti, quali la carta, il cotone, il vetro tessile, che presentano in condizioni normali all'incirca la stessa rigidità dielettrica dell'aria, possono dopo impregnamento con adatte vernici che riempiono i loro interstizi, presentare rigidità dielettriche notevolmente più elevate. Il trattamento con vernici assume poi particolare importanza se l'elemento deve lavorare in ambienti con elevata umidità, o se è sottoposto all'azione della polvere dell'olio o di gas corrosivi, in quanto la pellicola di vernice può costituire una sicura protezione.

Naturalmente i risultati dei trattamenti con vernici isolanti dipendono dal tipo e dalla qualità della vernice usata; ma sono anche molto legati alla corretta applicazione della vernice stessa. In particolare è molto importante controllare frequentemente il grado di viscosità della vernice perché ad un aumento della viscosità dovuta all'evaporazione del diluente, corrisponde una diminuzione del potere penetrante. Inoltre

l'elemento da verniciare deve essere accuratamente pulito ed essiccato. L'umidità deve essere eliminata riscaldando l'elemento a temperature tali da non danneggiarlo, operando a pressione normale o meglio, se è possibile, a pressione ridotta. E' evidente come sarebbe poco razionale proteggere l'elemento dall'umidità dell'ambiente senza averlo prima essiccato.

Applicazioni delle vernici.

Il procedimento di verniciatura che fu usato per primo è quello distendere la vernice mediante un pennello, oggi è solo riservato alle vernici di protezione o di finitura essiccanti all'aria e quando non è possibile usare i procedimenti di immersione o di impregnazione nel vuoto.

E' evidente che tale sistema è ben lungi dall'essere il migliore, in quanto non permette la penetrazione della vernice nell'interno delle bobine o degli avvolgimenti in genere. Anche l'applicazione a spruzzo, come nel caso, precedente viene limitata alle vernici di finitura e solo eccezionalmente a quelle di impregnazione. E' preferibile all'applicazione a pennello in quanto, per la elevata suddivisione in cui si trova la vernice e per la pressione con cui arriva alla superficie da verniciare, può più facilmente penetrare nelle cavità e negli spazi inaccessibili al pennello. Il sistema più diffuso e che permette di ottenere i migliori risultati, è il procedimento per immersione. Dopo l'essiccamento i pezzi vengono immersi in autoclave dove è fatto il vuoto, arriva la vernice nella quale i pezzi risultano alla fine completamente immersi. Tale immersione può avvenire sia alla pressione atmosferica, sia a pressione superiore per tempi variabili da pochi minuti a qualche ora. Col procedimento ad immersione si ottiene un buon impregnamento e si ottengono strati di spessore uniforme se si utilizzano vernici aventi una consistenza adatta.