

MATERIALI CERAMICI

Caratteristiche: • strutture cristalline o amorfe -

Amorfi: sono i vetri. È facile da ottenere queste strutture perché le strutture cristalline sono molto complicate. Silicati (silicio + ossigeno + cationi metallici).

- Materiali che hanno legami covalenti, altri con legami ionici, ma in generale sono presenti entrambi i legami. (Sono legami chimici primari). Conseguenza: ALTA TEMPERATURA di FUSIONE.

I materiali refrattari sono tutti ceramici.

- Conduttività termica bassa
- Conduttività elettrica bassa. Ottimi isolanti.
- Elevata durezza e resistenza all'usura. (ut.e. per la fabbricazione di utensili, o per la leggerezza). Es: carburo di titanio, carburo di tungsteno. per esportazione di materiali.
- Elevato modulo elastico
- Buona densità (Si, O, N, B, C, metall. alcalini o alcalino-terrosi).
- Deformazione plastica nulla.
- Fragilità
- Scarsa resistenza allo shock termico.

Il fatto che abbia alte T di fusione fa sì che l'unico materiale ceramico che si lavori

per fusione è il vetro, trichizionali. Tipicamente vengono lavorati con la tecnica dello intonazione (ovvero cottura). Anche la temperatura di cottura è molto elevata. Per questo i materiali ceramici non sono economici. A causa delle fragilità si ~~temo~~^{ha} fratture prima che possa deformarsi plasticamente. I fenomeni di frattura possono essere causati da shock termico: infatti l'energia termica impiega molto tempo a essere dissipata, dall'interno verso l'esterno. Si crea così un gradiente di temperature con stress di tensione che possono causare rottura.

FONTI: i materiali ceramici si trovano in natura.

I silicati sono i minerali più diffusi, vengono ~~cotti~~^{lavorati} ~~o fusi~~ per creare l'oggetto finito.

In natura cristallini vengono cotti.

I materiali amorfi (vetri) vengono fusi.

Materiali ceramici tecnici vengono ottenuti per sintesi: (allumina, bauxite, titanio). Compongono un composto chimico ben preciso. Il carbonio di silicio deve essere sintetizzato perché non si trova in natura.

legami chimici: o covalenti o ionici - I legami ionici sono legami covalenti polari.

$$\% \text{ carattere ionico} = \left(1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right) \cdot 100$$

X_A : elettronegatività di A

% carattere ionico non potrà mai essere al 100%.

→ Guardare su dati densità, durezza, temperatura fus.

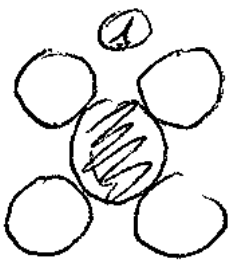
la durezza dei ceramici è un ordine di grandezza maggiore dei materiali metallici.

Microstruttura

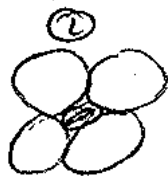
- ceramici covalenti: solo presente di legami covalenti;
es: diamante, SiC

Strutture cristalline

IONICO



stabile



stabile



instabile

ioni negativi > ioni positivi.

$\frac{\text{raggio catione}}{\text{raggio anione}}$ determina il n° di coordinazione

1) Configurazione stabile perché prevalgono le forze

attrattive.

2) situazione limite perché si rischia che aumenti il raggio del catione prevalgano le forze repulsive.

3) prevalgono forze repulsive.

In un solido ionico Ca come complessive dei cationi deve essere uguale a quella degli anioni.

no di coordinazione

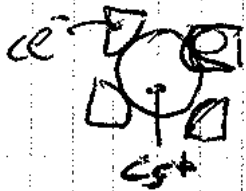
-8 : $\frac{r_c}{r_a} > 0,73$

-6 : $0,73 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 0,4$

-4 : $0,22 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 0,4$ ai vertici di un tetraedro

-3 : $0,16 \frac{r_c}{r_a} < 0,22$

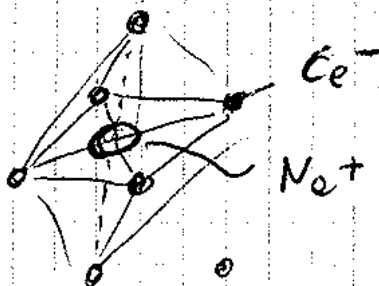
• Considera il caso di cesio (CsCl)



$$\frac{r_{Cs}}{r_{Cl}} = \frac{0,17}{0,18} = 0,94$$

• NaCl

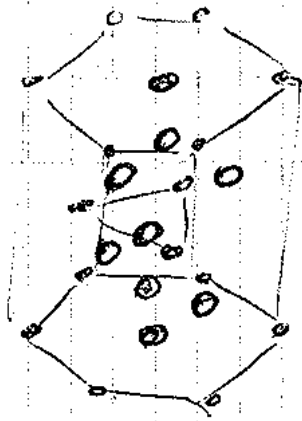
$$\frac{r_{Na}}{r_{Cl}} = \frac{0,102}{0,184} = 0,56$$



- Na⁺
- Cl⁻

◦ ZnS Solfuro di zinco - Reticolo cubico a
 faccia centrate
 atomi S 4
 atomi Zn 4 e occupano i vuoti
 tetraedrici

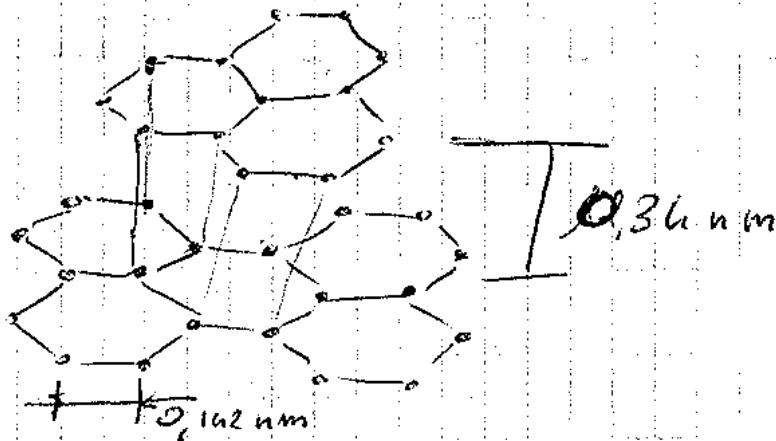
◦ Al_2O_3 allumina



◦ allumina, reagente ossidante
 ◦ ossigeno

◦ Solidi ionici covalenti

- Grafite



tra poco e penso utilizzare un reagente simile
 a quello metallico. La conduttività delle
 grafite. Legami fortissimi tra atomi della stessa
 lamella, ma legami tra varie lamelle deboli.
 Le fibre di carbonio sono molto resistenti
 perché i piani lamellari sono 11 all'interno della
 fibra.

Le fibre di carbonio posso essere immesse in resine polimeriche o in materiali ceramici, ottenendo materiali teneri.

La grafite è un materiale conduttore. Questo è dovuto al legame tra le lamelle.

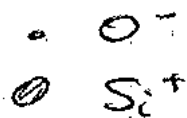
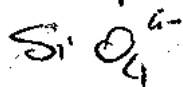
Silicati naturali

largamente utilizzati sin dall'antichità.

Silicati naturali:

- a isole
- a catene
- a strati

Si possono individuare le unità tetraedriche

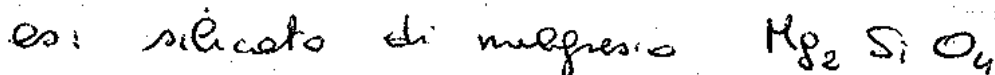


$$\frac{Z_{\text{Si}}}{Z_{\text{O}}} = 0,24$$

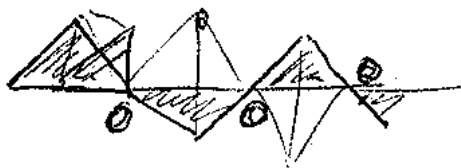
% ioniche :: 51% legame covalente polare.

L'ossigeno ha valenza 2. 4 legami ve con l'atomo di silicio, l'altro può essere covalente o ionico con altri atomi.

Silicato a isole nessuna unità tetraedrica è legata alle altre ed è legata a altri metalli. (es. alcalini o alcalino-terrosi).



Silicati a catena



2 atomi ossigeno in comune con
altri 2 tetraedri.

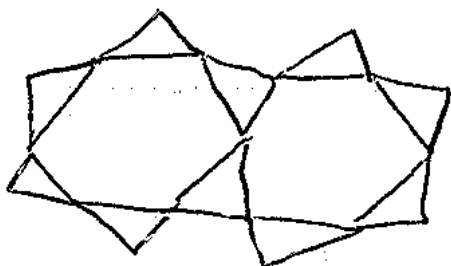
Gli altri 2 formano un legame
con metalli mono/bivalenti.

l'unità ripetitiva SiO_3^{2-}

es: MgSiO_3

la struttura è formata da una serie di catene con
atomi di magnesio tra esse.

Silicati a strati



3 atomi O condivisi con altri
tetraedri.

1 atomo ossigeno usato per
fare legame con metalli
monovalenti.

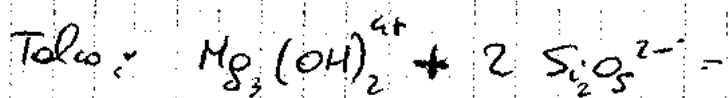
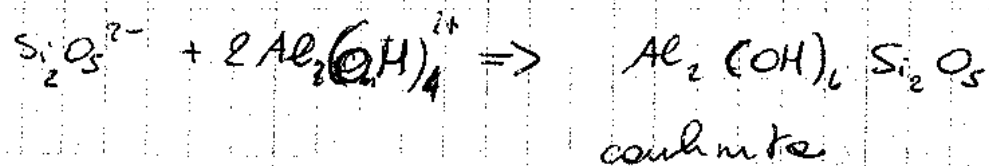
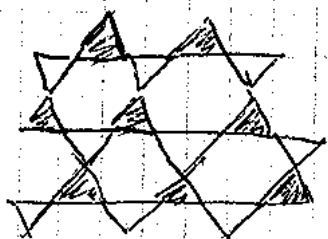
Unità ripetitiva $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$

Nei silicati di questo genere le lamelle tendono
a sovrapporsi facilmente. Un esempio di struttura
del genere è il talco.

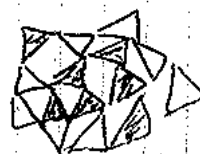
- Silicati in cui tutti i tetraedri sono collegati con
altri

Silice: SiO_2

Solo legami covalenti Si-O è molto duro e
fonde ad alte temperature. Struttura compatta.

Esempio silicati lamellari:Vetri:

struttura ordinata
è complessa

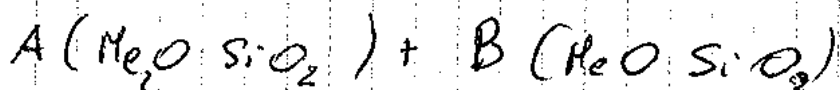


struttura disordinata
vetro.

Il vetro ha struttura congelata come si trovano nello stato liquido.

elementi: il vetro è fabbricato miscelando silice, carbonato di calcio e carbonato di sodio.

Il vetro comune è miscela di silicati di calcio e di sodio. Meno e meno che il vetro si raffredda aumenta la viscosità.



Nel vetro ci sono almeno 2 tipi di silicati. La proporzione è rappresentata da A e B che di solito sono 1. Il vetro della finestra di solito è sodico-calcico. Tuttavia esistono tantissimi

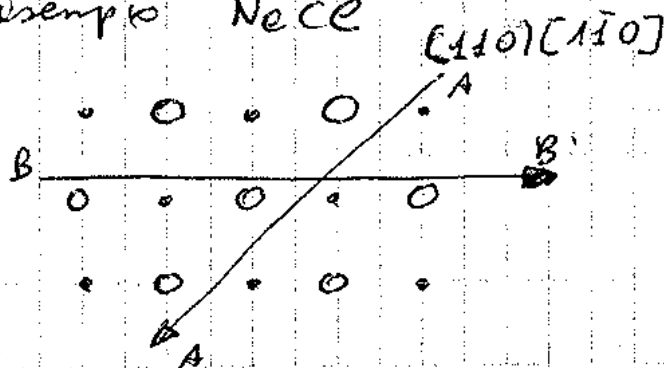
tipi di Netri:

Comportamento meccanico

- Mono-cristallino: se ha solo legami covalenti, si hanno solo deformazioni in campo elastico. Se applico una forza per rompere i legami covalenti si rompe tutto il reticolo. Se il vero cristallo ha ^{solo} legami ionici, posso ottenere lo scorrimento di un piano rispetto all'altro. In teoria anche i monocristalli ionici sono deformabili.
- Policristallini: covalenti non deformabili. ionici: teoricamente se si può deformare il monocristallo si può deformare anche il policristallino. Praticamente è impossibile. Perché prima di raggiungere le forze per la deform. plastica si rompono le macchine.

MONO CRISTALLINO IONICO

esempio NaCl



BB' sistema di scorrimento
(100) [0, 10]

Il angolo α della scorrimento BB' fa sì che si effettuino vari spost. con vari sp. e vari pos con ioni pos. - Quei

slittamento non è consentito.

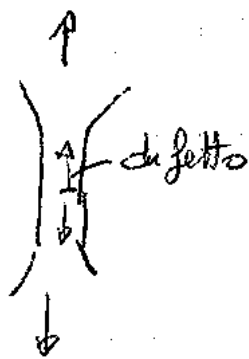
Invece lo scivolo di scorrimento AA' (piano di scorrimento (110) , direzione $[110]$) è possibile perché durante lo scivolo sono sempre offerti una serie di piani positivi ed una serie di piani negativi.

Nei monocristalli singoli è possibile lo scivolo. Se nei policristallini non ci fossero difetti allora sarebbe possibile lo scivolo.

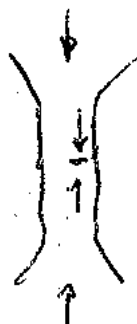
Un materiale resiste di più alle compressioni che alle trazioni.

Alluminio	res. a tens.:	280 MPa
	res. a comp.:	2100 MPa

Questo è dovuto alla presenza di vuoti



Se si ha un difetto e forze di trazione tendono ad aprire il difetto, formerà una cricca di frattura che può causare la rottura del pezzo.



Invece in compressione il ^{compress.} difetto tende a chiudersi.

In genere i materiali metallici non vengono mai testati in condizioni di trazione.

I materiali ceramici sono testati in compressione o flessione.

Il comportamento meccanico è controllato dai difetti (che non possono essere eliminati).

Metodi di fabbricazione:

M. CRISTALLINI

si parte da polveri ceramiche che possono essere:

- pressate } formatura
- colate } formatura
- estruse } formatura

o Poi si procede con l'emiciconto (e nero che non si usi la penetrazione e secco).

o Si eliminano gli additivi (eliminati dai leganti, plastificanti). In generale sono dei composti organici. Vengono allontanati con un trattamento termico (si provoca la decomposizione termica degli additivi). @

o Si fa la sinterizzazione (cotture). Il materiale subisce una diminuzione delle porosità.

M. AMORFI

Si usa un processo di formatura a caldo.

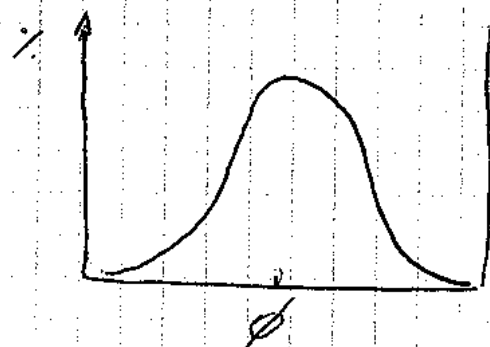
È sufficiente superare la T di transizione vetrosa.

N.B.: il processo fusorio non è percorribile.

FORMATORA dell' oggetto (CRIST.)

Si pressano le polveri per fare edence quel tanto che basta che una volta tolto lo stampo l'oggetto mantenga la forma.

Possono utilizzare polveri ceramiche di diverse dimensioni. Si avrà una distribuzione del genere:



Oppure possono utilizzare ~~una~~ particelle con dimensioni molto simili tra loro. (Posso cedere le particelle partendo da una distribuzione più estesa oppure sintetica).

In generale ^{sembra} è meglio avere una distribuzione granulometrica (diametri \neq). In modo da avere le particelle più vicine. In realtà le condizioni migliori si hanno quando le particelle hanno tutte le stesse dimensioni. Ovviamente c'è differenza di costo.

Un altro metodo è di usare la pressatura a freddo. Con pressatura anidra si verifica che la pressatura non è uniforme. Di conseguenza l'oggetto non risulta compatto in modo

uniforme. Per far sì che un oggetto venga compenso uniformemente posso ricorrere alle penetrate isostatica a freddo.

Inserisco la polvere in un contenitore di ^{gomma.} ~~plastica.~~

Viene chiuso con un tappo di gomma. Lo stampo viene inserito nella pressa isostatica a freddo.

All'interno delle presse viene pompato del liquido (emulsione di acqua e olio), si ha una pressione di qualche decina di MPa. Il liquido ~~irradia~~ ^{irradia} l'oggetto ed esercita una pressione in ogni direzione. Finite la penetrate viene usata il liquido. Viene estratto lo stampo che ha ripreso la forma. Si ha all'interno un materiale ceramico + piccolo dello stampo.

Fornitura ad umido: COLAGGIO.

Si ha una sospensione di particelle ceramiche in H_2O (barbottine). Viene colata in uno stampo di gesso (il gesso decade, liquidi).

Le particelle ceramiche vengono portate ad aderire alle pareti dello stampo. Viene poi fatto uscire il liquido in eccesso. Posso eseguire questa operazione più volte. Posso quindi ottenere oggetti pieni o cavi. L'oggetto deve subire un processo di essiccazione e poi si può togliere dallo stampo -

Estensione: è molto simile a quella dei materiali polimerici (vedi slide).

Gli oggetti devono poi essere cotti. Cioè messi in forno. In alcuni casi si può effettuare penetrazione e sinterizzazione in unico passaggio. Si usa la pressa a caldo. Si pune lo stampo, si aumenta la temperatura. Si fa cottura sottopressione. Si velocizza la cottura. Tuttavia si hanno i difetti della penetrazione uniaxiale. Cioè pressione non omogenea con difetti residui. Si può anche effettuare la penetrazione isostatica a caldo. Si sono 2 metodi:

- 1) Si usa stampo in gomma, e olio ($T_{max} = 80-120^{\circ}C$)
- 2) Si usa ^{trianette} ~~trianette~~ pressa all'oggetto prefuso HIP, ($T_{max} < 2000^{\circ}C$ $P = 60-70 MPa$), il fluido è un gas.

SINTERIZZAZIONE

All'interno dell'oggetto si hanno spazi vuoti. Si ha quindi una superficie di separazione tra solido e aria. Più sono estese le superfici di separazione più ^{è grande} ~~è~~ energia totale del sistema. Il sistema tende a evolvere verso minore energia, se vengono attivate le forze di spostamento. Il risultato è che si ha una riduzione della

porosità. Contemporaneamente si ha una uscite dei grani cristallini. È la uscite del grano che rende impossibile l'eliminazione totale delle porosità.

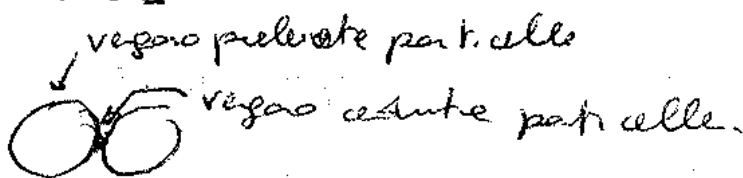
A livello macroscopico l'oggetto diminuisce di dimensioni. Aumenta la densità, la durezza e la resistenza.

I meccanismi per la movimentazione delle particelle sono legati ad un processo di fusione delle particelle nel reticolo cristallino.



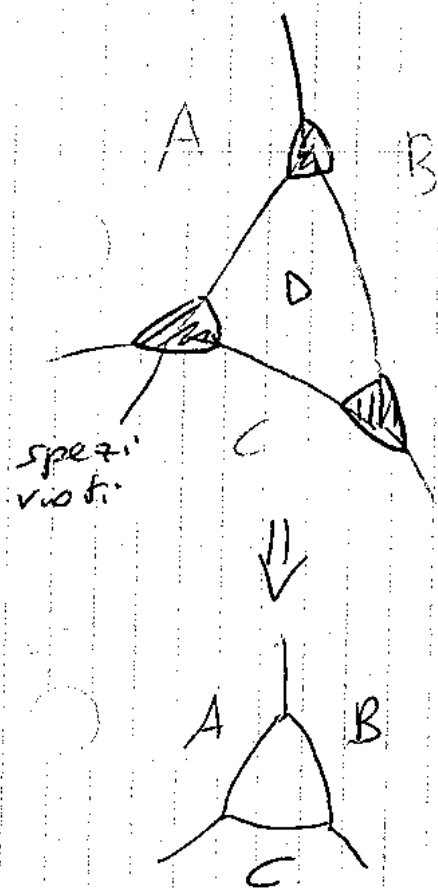
↑
le particelle
vanno ad unire
la sup. di contatto

Può succedere che alcune particelle evengano in corrispondenza delle superfici (dovuto alle pressioni di vapore). La tensione di vapore è $>$ in corrisp. di superficie convessa ed è $<$ in corrisp. di superficie concave.



Fasi: - fusione di colli.
- fusione porosità aperte

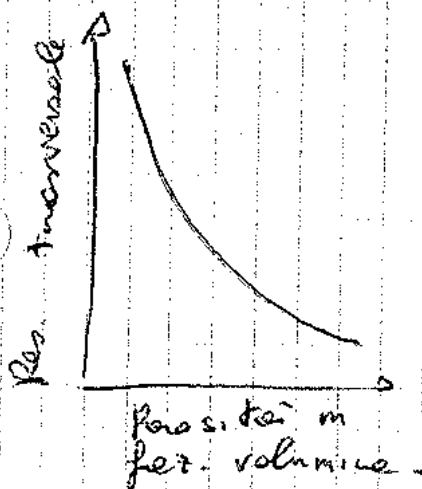




A, B, C sono 3
 grandi cristallini frastri.
 D è il vuoto centrale.
 A, B, C crescono e
 disaccipito di D, che tende a
 indurirsi, fino a quando D
 scompare. Le porosità ellena
 e si miscono. È diminuito
 il no di pori, ma ne
 è unaste 1. Come si può
 limitare la crescita utilizzando

polveri ceramiche
 la porosità ha un
 meccaniche

con particelle delle stesse dimensioni.
 effetto marcatissimo sulle proprietà



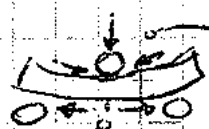
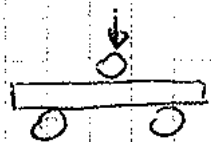
All'aumentare delle porosità
 diminuisce la resistenza
 meccanica.

Formazione dei materiali vetrosi

Soffietta. si soffiava con l'aria all'interno della
 stampo. Il vetro tende a espandersi alle
 superfici dello stampo. Si fanno raffreddare
 lo stampo e si estrae l'oggetto.

- **Processo float:** si ha un forno fusorio dove il vetro è quasi liquido. Viene colato il vetro fuso in un forno centrale - la parte inferiore del forno è costituita da step fuso. Il vetro si deposita sulle superficie della step. Man a mano che il vetro si sposta nel forno la temperatura del vetro diminuisce (con l'aumento della viscosità) - il vetro che esce dal forno viene tirato da dei rulli. Processo continuo.

Resistente a trazione bene, resistente a compressione per via della resistenza a trazione dei mylon acciai. Resistenza a flessione:



sollentaz. di compressione

sollentaz. di trazione

la resistenza a flessione è ancora alta ed è maggiore rispetto a quella a trazione.

Tenacità a frattura è molto bassa e decisamente inferiore rispetto a quelle dei materiali metallici.

K_{Ic} [MPa \sqrt{m}] è la misura della tenacità.

Sono stati fatti sforzi per migliorare le tecniche di lavorazione. Una strada è quella di realizzare materiali compositi -

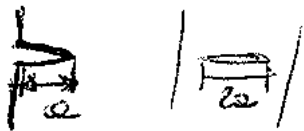
Netve del parametro K_{Ic} , è stato definito in una tecnica di materiali propri. "Quando in un materiale sono presenti difetti, lo sforzo che il materiale sente è diverso da quello che applico realmente". Lo sforzo viene amplificato in corrispondenza dei difetti.

$$K_{Ic} = Y \sigma_f \sqrt{\pi a} \quad \text{dimensione del difetto}$$

$\rightarrow \text{cost.} \approx 1$ (valore numerico).

$$\sigma_{II} = 2\sigma \sqrt{\frac{c}{p}} \quad \text{semiasse dell'ellisse della cricca.}$$

$$K_{Ic} = [MPa \sqrt{m}]$$



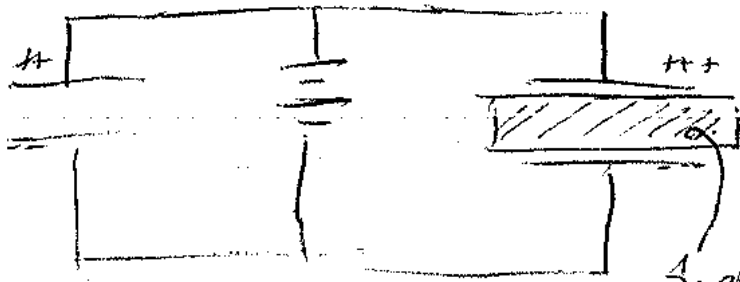
Lo sforzo di prova frattura è se sono presenti il difetto più grande

Resistenza elettrica

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \text{in generale per i ceramici}$$

$$\rho > 10^6 \Omega m.$$

Capacità dielettrica



$$C = \frac{Q}{V}$$

$$C = k \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

In elettrica
costante ϵ_0 nell'aria