

# MATERIALI CERAMICI

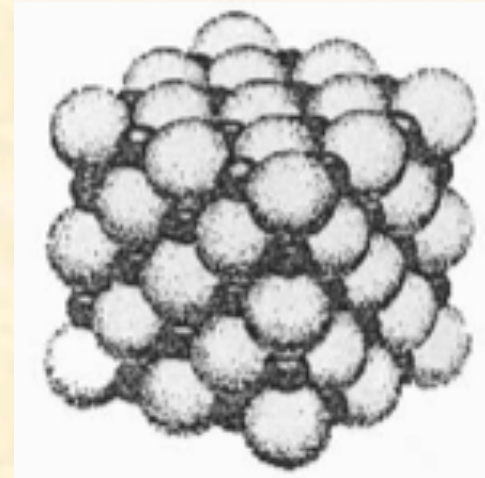
## Classificazione e caratteristiche generali

- I materiali **ceramici** sono materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro prevalentemente da legami ionici e/o covalenti.
- La disposizione degli atomi nello spazio sarà quindi ordinata, regolare e costante.
- La cristallografia sta alla base della comprensione della struttura e quindi delle proprietà di questi material

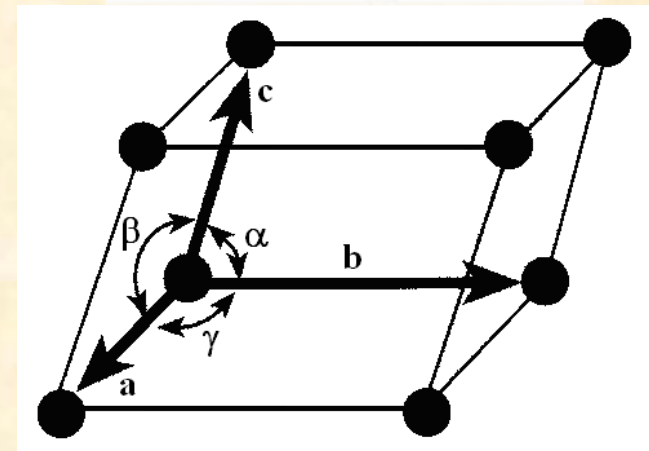
## STRUTTURA E GEOMETRIA CRISTALLINA

La struttura fisica dei materiali solidi dipende dalla **disposizione** degli atomi, ioni o molecole che compongono il solido e dalle **forze che li legano** fra loro.

Quando gli atomi o gli ioni di un solido sono disposti secondo una disposizione ripetitiva nelle tre dimensioni dello spazio, essi formano un solido chiamato solido cristallino.



Ogni reticolo spaziale può quindi essere descritto specificando le posizioni degli atomi nella unità elementare ripetitiva.

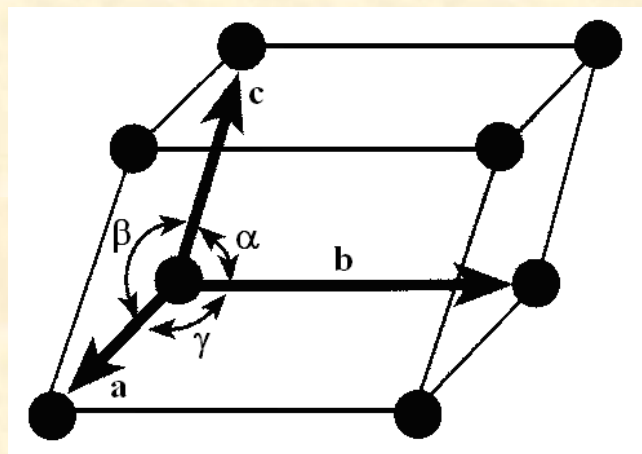


Assegnando dei valori specifici alla lunghezza degli assi e agli angoli compresi tra essi, possono essere costruite celle elementari di diverso tipo.

La cristallografia ha mostrato che sono necessari solamente **sette** diversi sistemi cristallini per dare origine a tutti i possibili tipi di reticolo.

Sistema cristallino	Lunghezza degli assi e angoli tra gli assi	Reticolo spaiale
<b>Cubico</b>	Tre lati uguali e tre angoli retti $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubico semplice C Cubico a corpo centrato CCC Cubico a facce centrate CFC
<b>Tetragonale</b>	Due lati uguali e tre angoli retti $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonale semplice T Tetragonale a corpo centrato TCC
<b>Ortorombico</b>	Tre lati disuguali e tre angoli retti $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorombico semplice O Ortorombico a corpo centrato OCC Ortorombico ad assi centrate OAC Ortorombico a facce centrate OFC
<b>Romboedrico</b>	Tre lati uguali ugualmente inclinati $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboedro semplice R
<b>Esagonale</b>	Due lati uguali a $120^\circ$ , terzo lato con angolo retto $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Esagonale semplice E Esagonale compatta EC
<b>Monoclino</b>	Tre lati disuguali e due angoli retti $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Monoclino semplice M Monoclino a basi centrate MBC
<b>Triclino</b>	Tre lati disuguali e diversamente inclinati $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclino semplice T

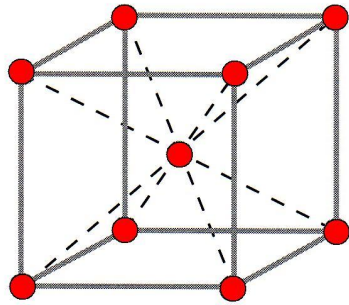
I 14 reticoli di Bravais raggruppati secondo il sistema cristallino. I punti in neretto indicano le posizioni reticolari che quando collocati sugli angoli o sulle facce, sono condivisi da altre identiche celle elementari del reticolo.



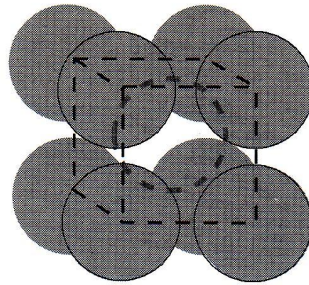
<https://www.youtube.com/watch?v=PWQ89UoxOK8>

Cubico	Tetragonale	Ortorombico	Monoclino
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$
	Romboedrico		
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		
	Esagonale		
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
			Triclino
			$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

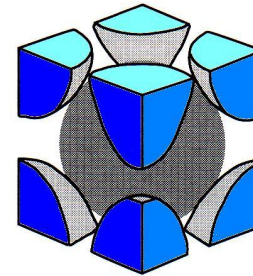
# Struttura Cubica a Corpo Centrato CCC



(a) Disposizione atomica nella cella elementar



(b) Cella elementare a sfere rigide



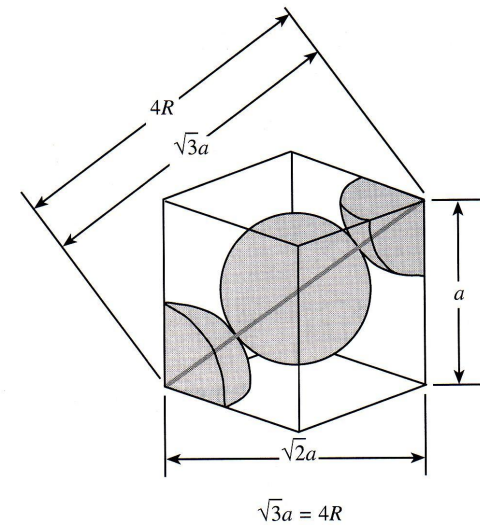
(c) Cella elementare isolata

Metallo	Costante reticolare a(nm)	Raggio atomico R* (nm)
Cromo	0.289	0.125
Ferro	0.287	0.124
Molibdeno	0.315	0.136
Potassio	0.533	0.231
Sodio	0.429	0.186
Tantalio	0.330	0.143
Tungsteno	0.316	0.137
Vanadio	0.304	0.132

\* Calcolato dalle costanti reticolari usando l' eq.  $R = \sqrt{3}a / 4$

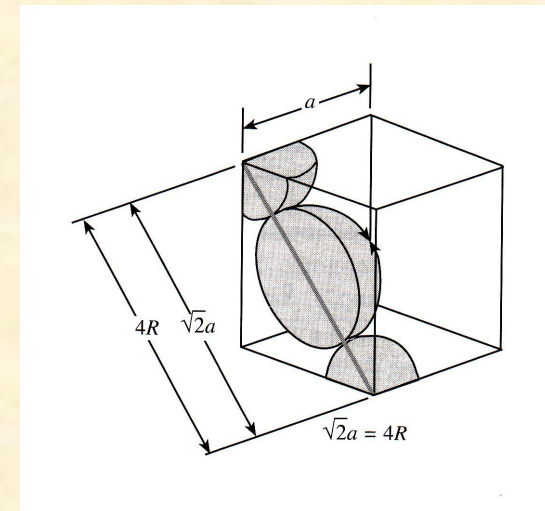
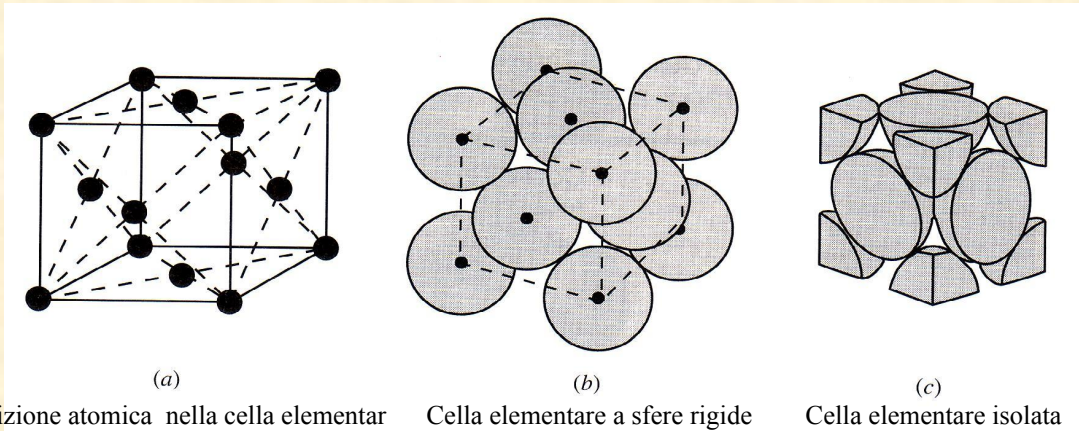
Fattore di Compattamento Atomico (FCA)

$$FCA_{ccc} = \frac{\text{Volume degli atomi nella cella elementare}}{\text{Volume della cella}} = \frac{2 \cdot \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right)}{\left( \frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3} = 0.68$$



Relazione tra il parametro della cella (lato del cubo) e il raggio atomico R

# Struttura Cubica a Faccie Centrate CFC



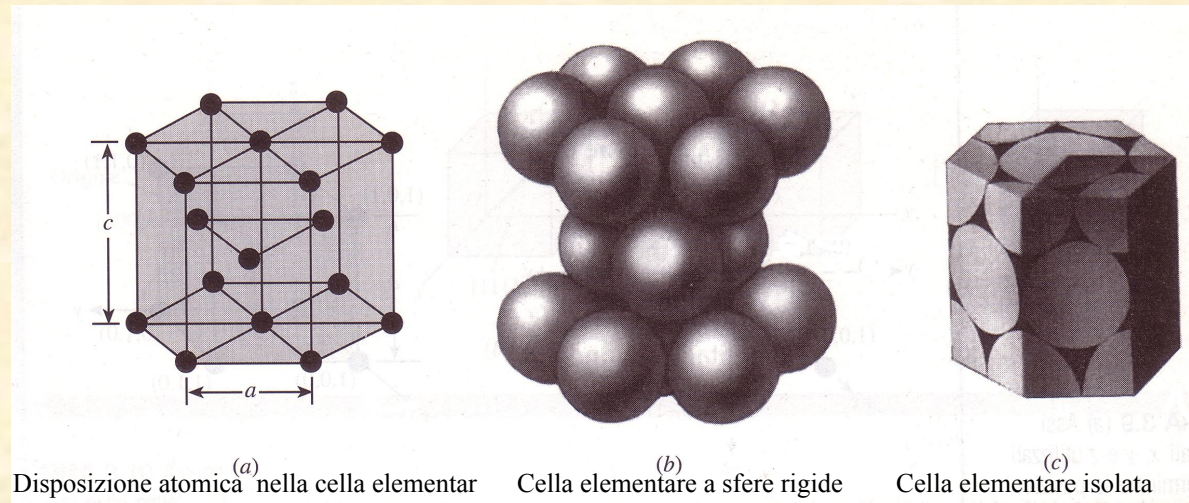
Relazione tra il parametro di cella a (lato del cubo) e il raggio atomico R

Metallo	Costante reticolare a(nm)	Raggio atomico R* (nm)
Alluminio	0.405	0.143
Rame	0.3615	0.128
Oro	0.408	0.144
Piombo	0.495	0.175
Nichel	0.352	0.125
Platino	0.393	0.139
Argento	0.409	0.144

\* Calcolato dalle costanti reticolari usando l' eq.  $R = \sqrt{2}a / 4$

Fattore di Compattamento Atomico (FCA) = 0.74 è il più elevato per gli atomi sferici

## Struttura Esagonale Compatta EC



Fattore di Compattamento Atomco (FCA) = 0.74 è il più elevato per gli atomi sferici

Metallo	Costanti reticolari (nm)		Raggio atomico R (nm)	Rapporto c/a	% di deviazione dall'EC ideale
	a	c			
Cadmio	0.2973	0.5618	0.149	1.890	+15.7
Zinco	0.2665	0.4947	0.133	1.856	+13.6
EC ideale				1.633	0
Magnesio	0.3209	0.5209	0.160	1.623	-0.66
Cobalto	0.2507	0.4069	0.125	1.623	-0.66
Zirconio	0.3231	0.5148	0.160	1.593	-2.45
Titanio	0.2950	0.4683	0.147	1.587	-2.81
Berilio	0.2286	0.3584	0.113	1.568	-3.98

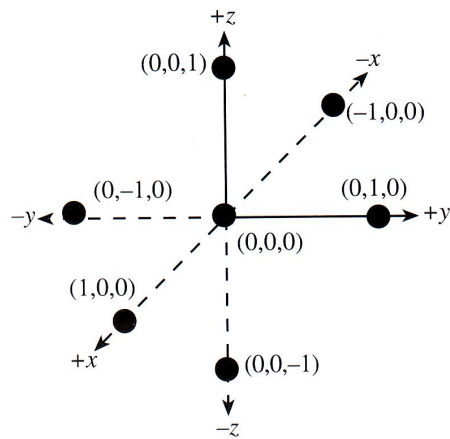
# Dimostrazione animata

- Lattice Structures Part 1

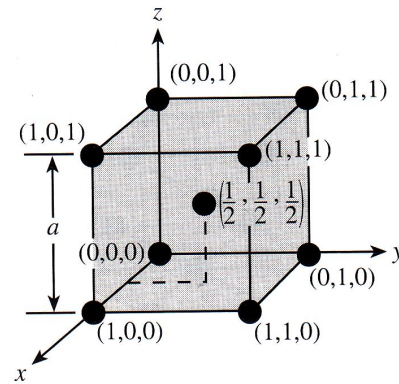
<https://www.youtube.com/watch?v=Rm-i1c7zr6Q>



# Posizioni degli atomi nelle celle elementari cubiche

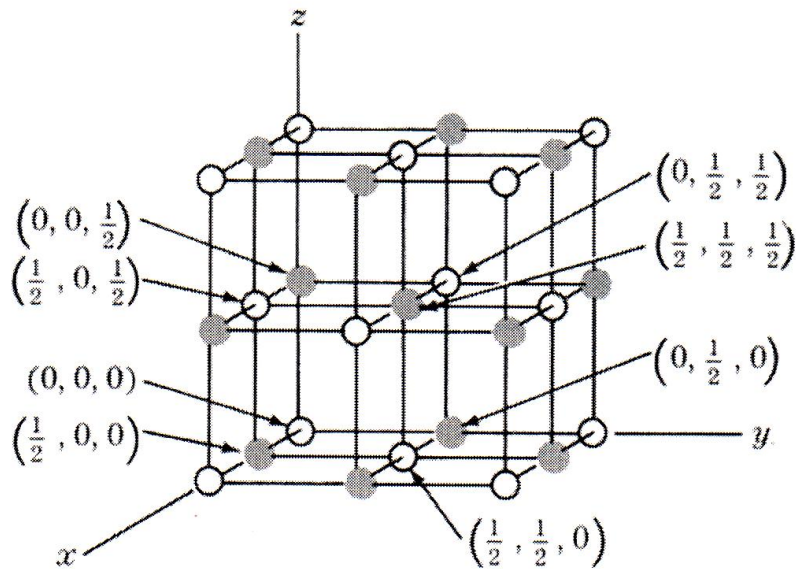


(a)



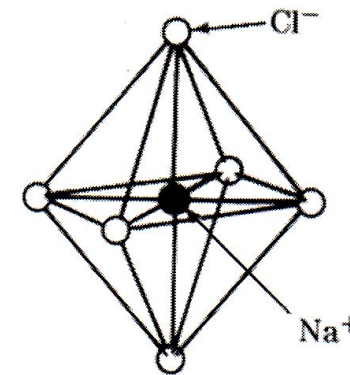
(b)

- a) Assi ortogonali utilizzati per determinare la posizione degli atomi
- b) Posizione degli atomi nella cella elementare



○ Cl<sup>-</sup>    ● Na<sup>+</sup>

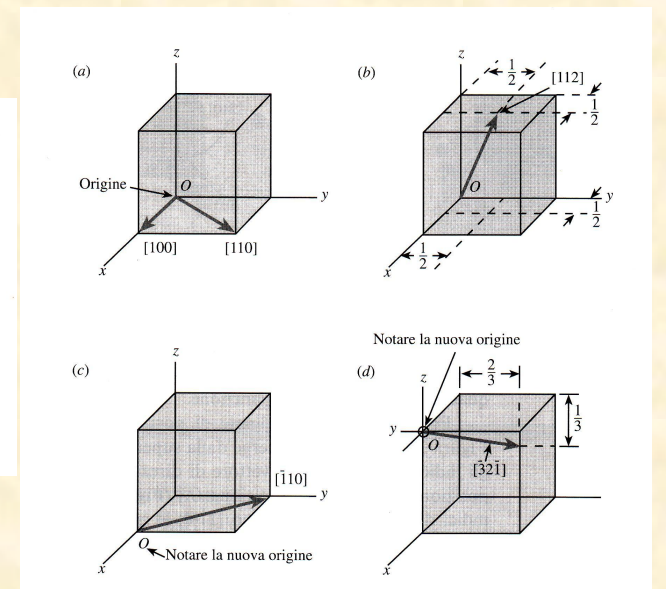
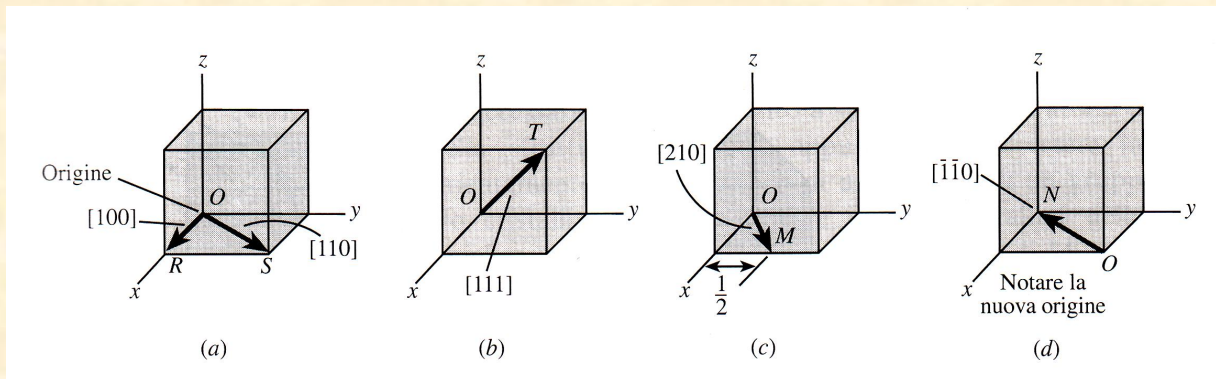
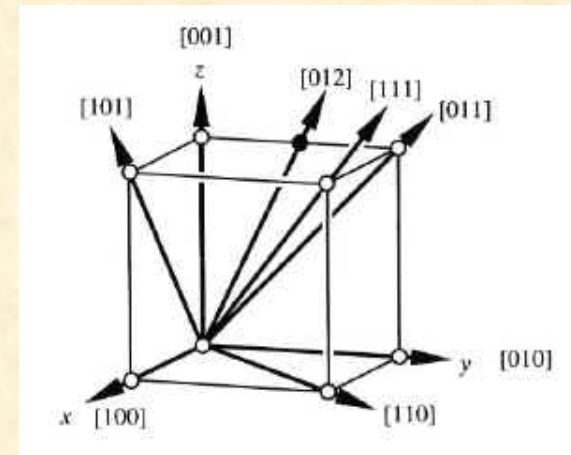
(a)



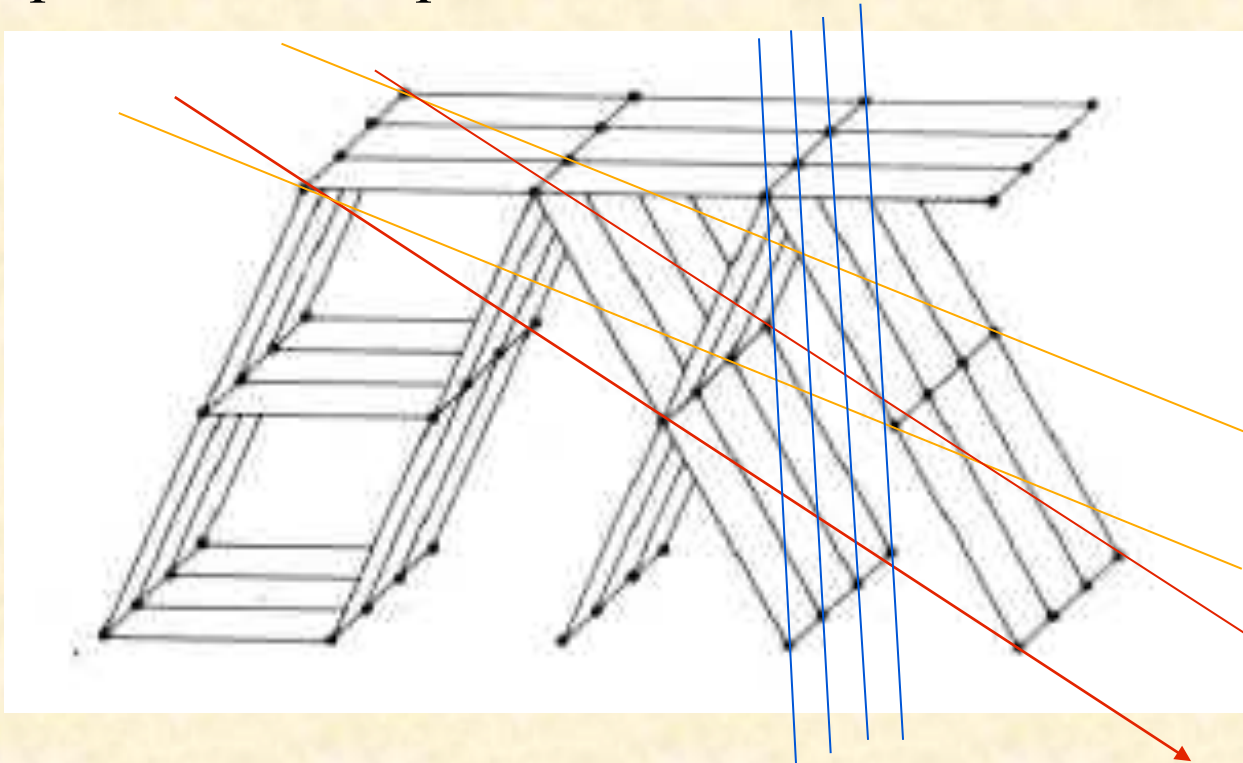
(b)

# Direzioni nelle celle elementari cubiche

Gli indici di una direzione cristallografica sono le componenti scomposte del vettore di direzione lungo ognuno degli assi coordinati, ridotte agli interi più piccoli. Si rappresentano come numeri tra parentesi quadrate



Più importanti sono i piani di atomi del reticolo

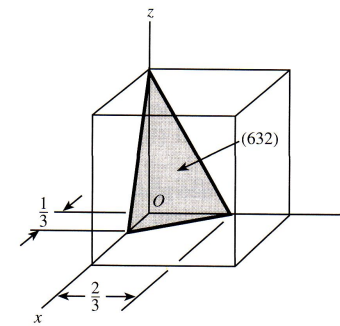
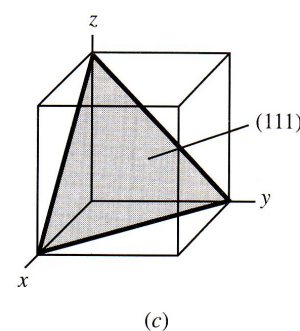
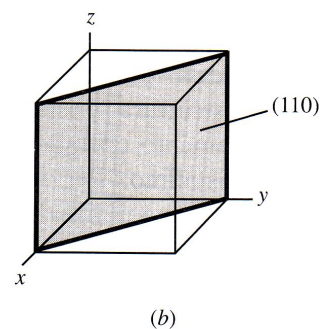
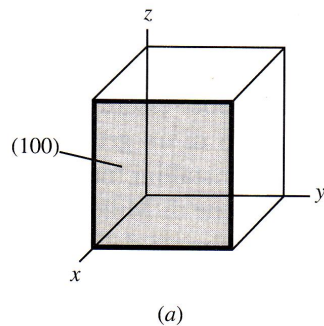


Sistema di notazione di Miller

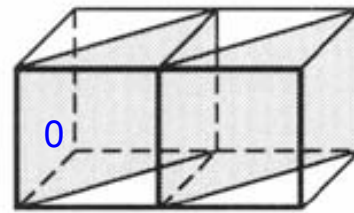
Gli indici di Miller di un piano cristallino sono definiti come i reciproci delle intersezioni frazionarie (con le frazioni normalizzate a numeri interi) del piano con gli assi cristallografici  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

## Procedura per la determinazione degli indici (hkl) di Miller

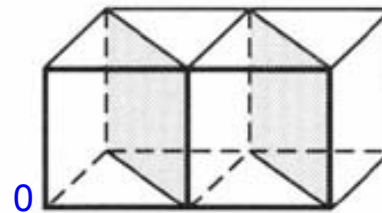
- 1) Scegliere un piano che non passa per l'origine (0,0,0)
- 2) Determinare le intersezioni del piano rispetto agli assi cristallografici, tali intersezioni potrebbero essere anche delle frazioni
- 3) Fare i reciproci di queste intersezioni
- 4) Normalizzare le frazioni agli interi e determinare gli interi più piccoli



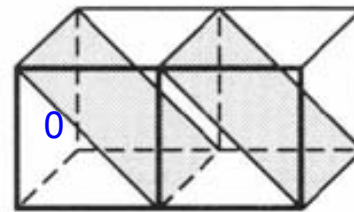
# Piani nelle celle elementari cubiche



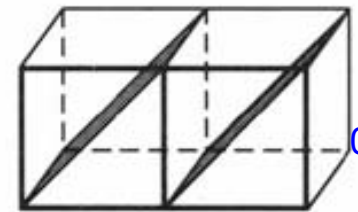
(110)



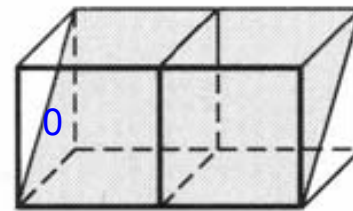
( $\bar{1}10$ )



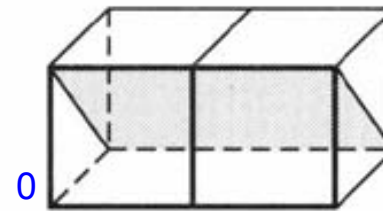
(011)



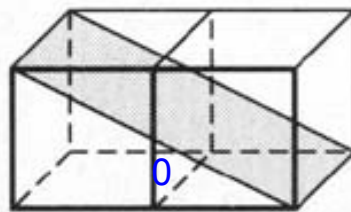
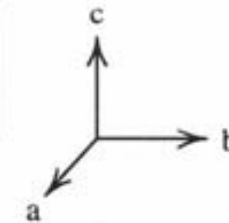
(0 $\bar{1}1$ )



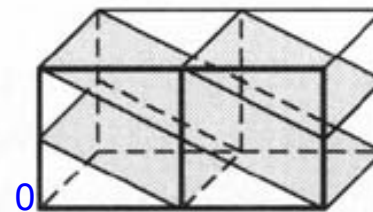
(101)



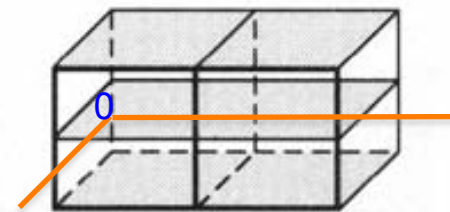
( $\bar{1}01$ )



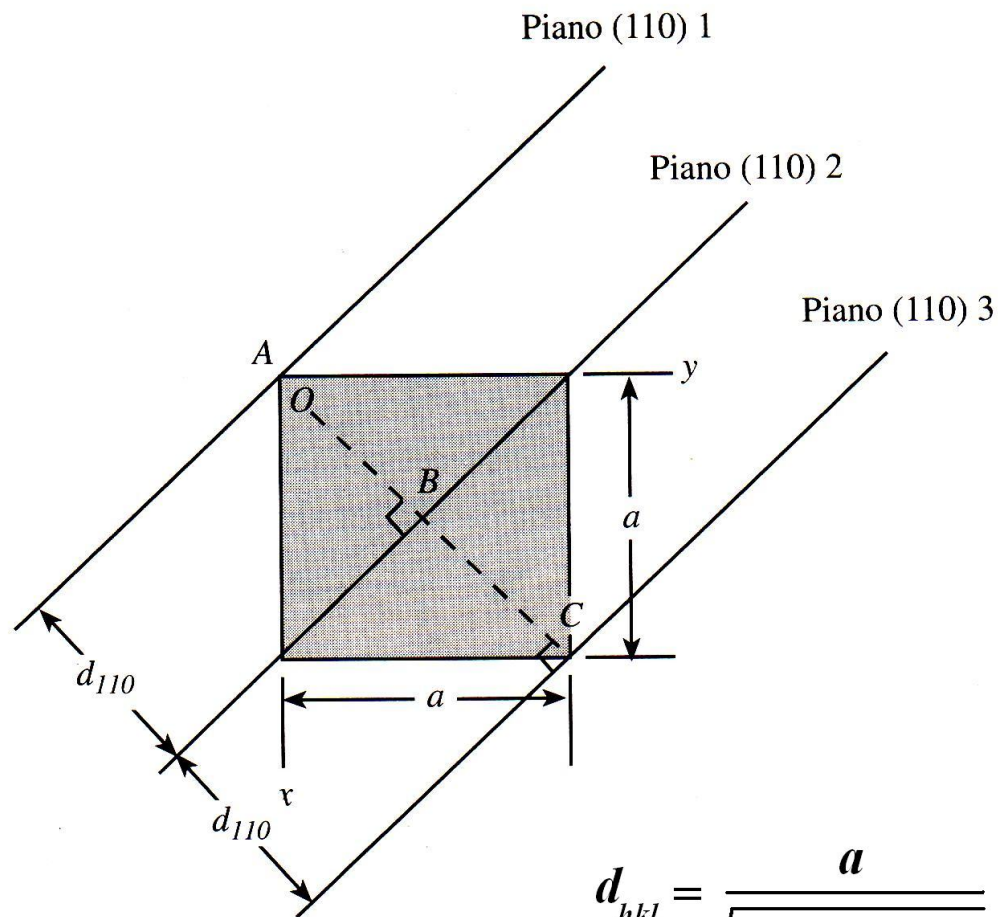
(012)



(012)



(002)



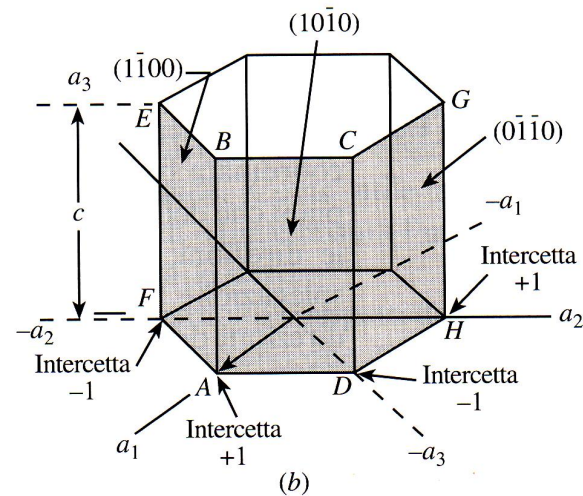
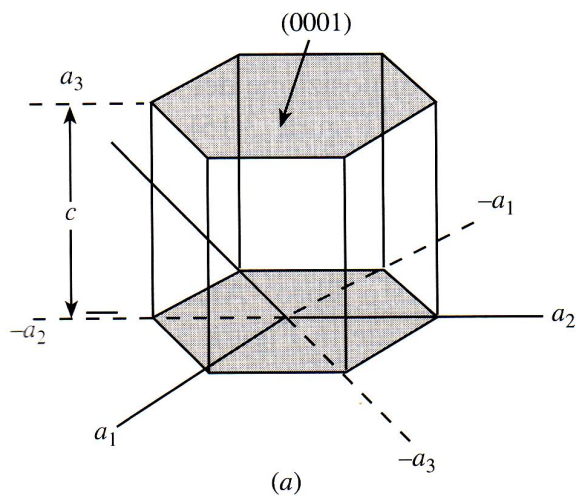
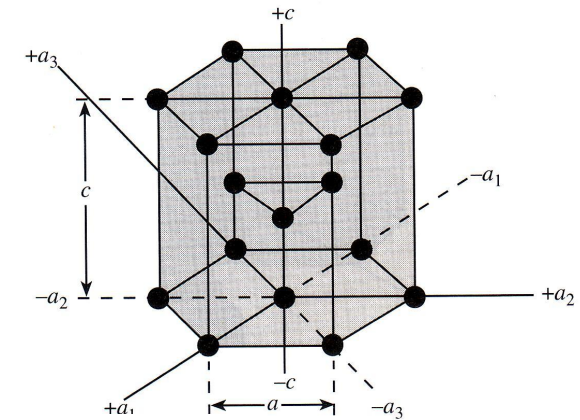
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

## Piani e direzioni nelle celle elementari Esagonali

Per determinare i piani cristallografici nelle celle elementari EC si utilizzano quattro indici detti

Indici di Miller-Bravais ( $hkil$ ). Questi indici a quattro cifre sono basati su un sistema di coordinate a quattro assi.

I reciproci delle intersezioni del piano cristallino con  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  fornisce gli indici  $h$ ,  $k$  e  $i$  mentre il reciproco dell'intersezione con l'asse  $c$  fornisce l'indice  $l$ .

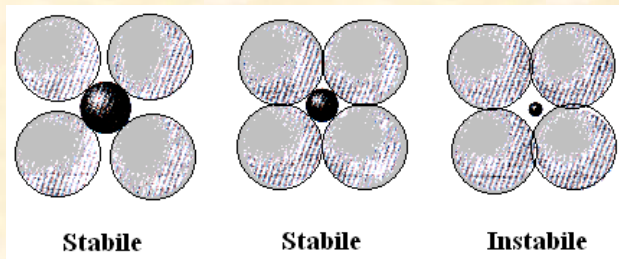


## Strutture cristalline per i solidi ionici

Come è stato già detto la disposizione degli ioni è determinata principalmente dai seguenti fattori:

1. la dimensione relativa degli ioni nel solido ionico (si assume che gli ioni siano assimilabili a sfere rigide di raggio definito);
2. la necessità di bilanciare le cariche elettrostatiche per mantenere la neutralità elettrica nei solidi ionici.

Il numero di anioni che circondano un catione centrale in un solido ionico viene chiamato numero di coordinazione (CN)



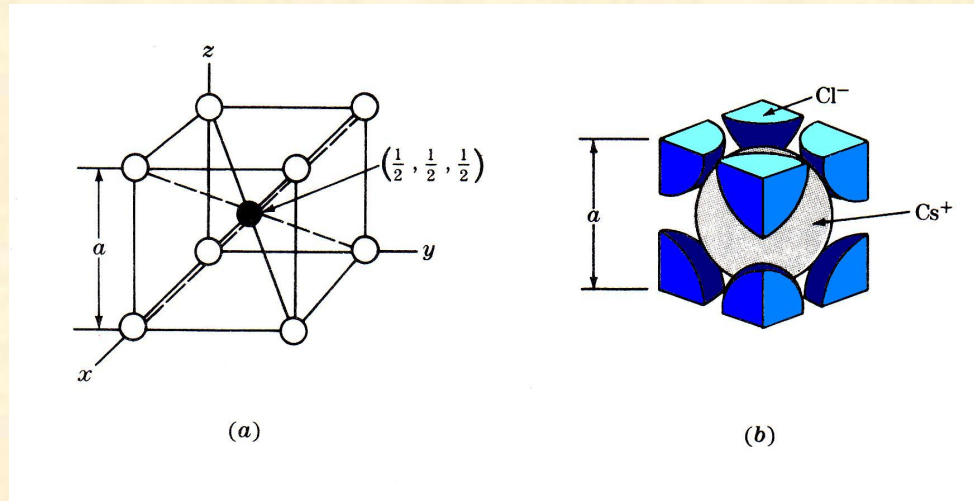
$$R_{ri} = \frac{r_{\text{catione}}}{r_{\text{anione}}}$$

$R_{ri}$	CN	Disposizione degli anioni rispetto al catione centrale
$\geq 0.738$	8	Spigoli del cubo
$\geq 0.414$	6	Spigoli dell'ottaedro
$\geq 0.225$	4	Spigoli del tetraedro
$\geq 0.155$	3	Spigoli del triangolo

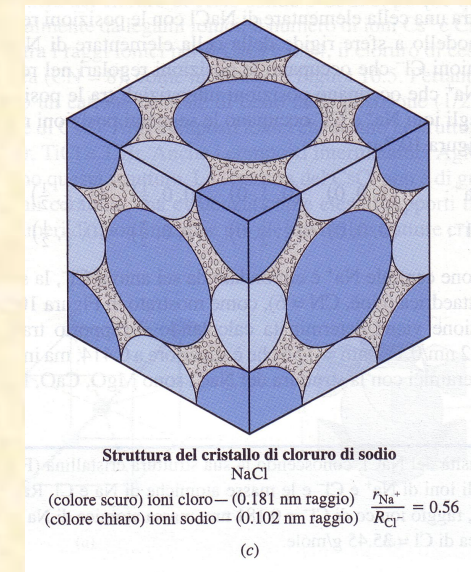
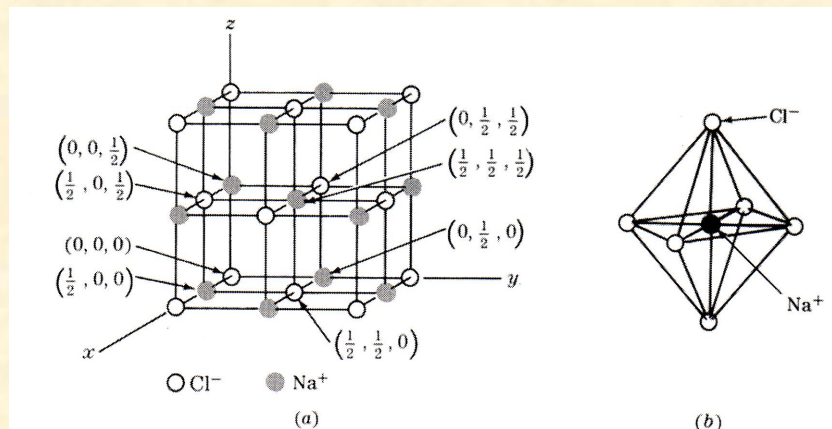


## Struttura cristallina del cloruro di cesio CsCl

Poiché il rapporto tra i raggi ionici per il CsCl è 0.94 il numero di coordinazione CN = 8

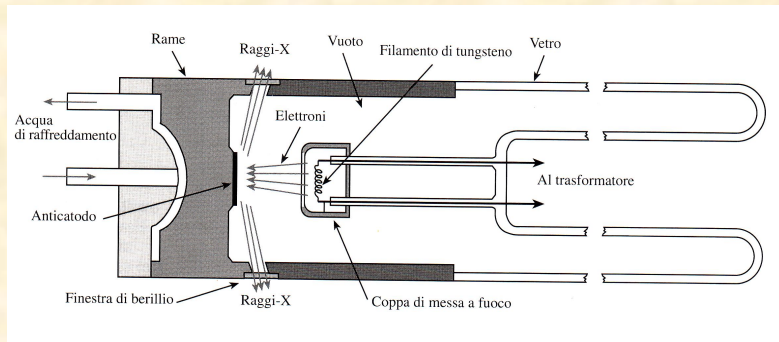


## Struttura cristallina del cloruro di sodio NaCl

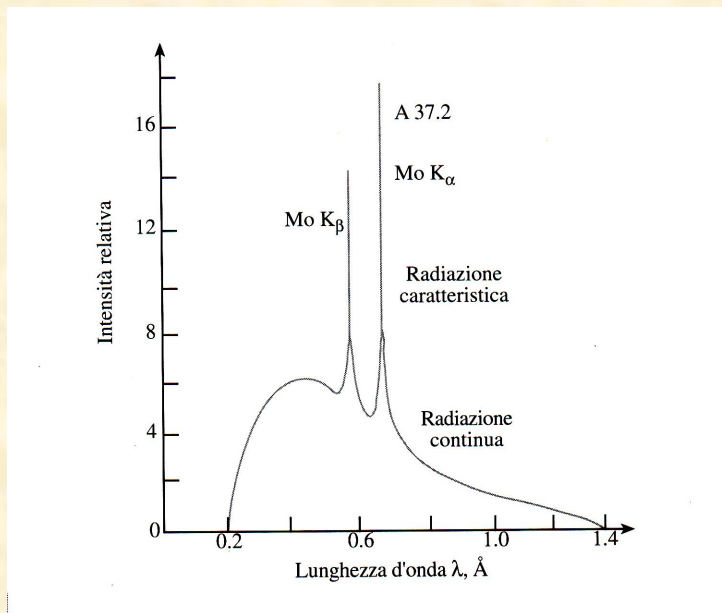


# Analisi della struttura cristallina mediante raggi X

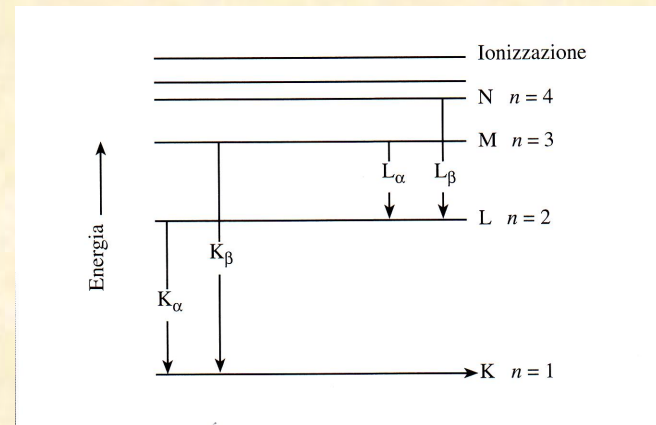
I raggi X utilizzati per la diffrazione sono onde elettromagnetiche generate da una opportuna lampada  $0.05\text{nm} \leq \lambda \leq 0.25\text{nm}$



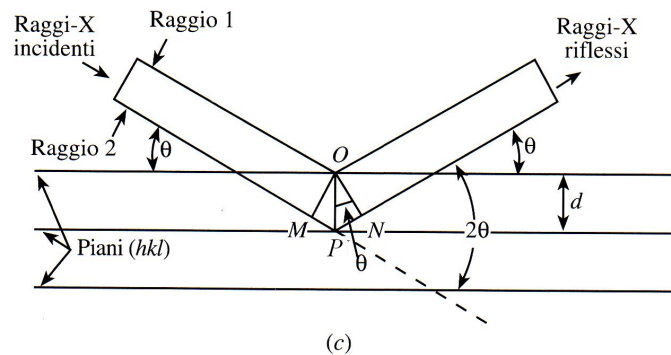
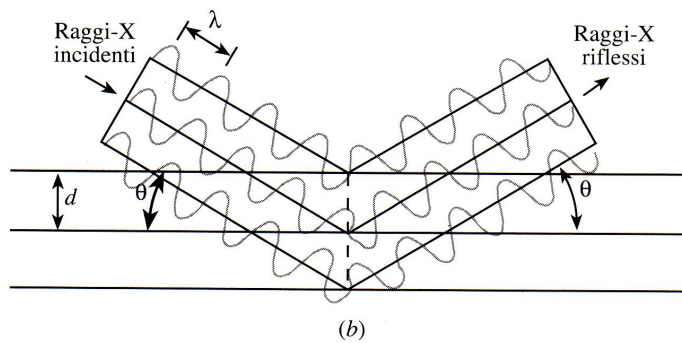
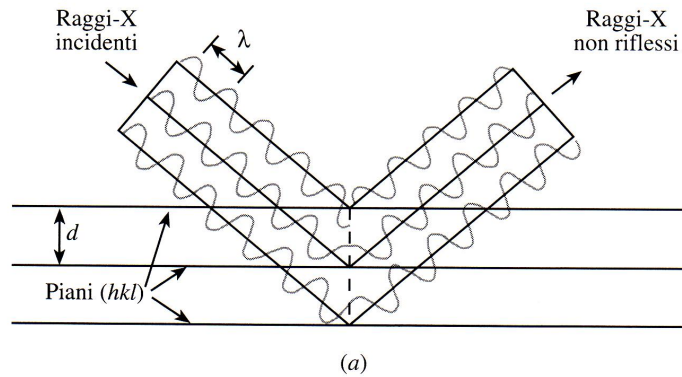
Gli elettroni prodotti per effetto termoionico dal filamento di tungsteno e accelerati da una differenza di potenziale di 35 kV colpiscono l'anticatodo il quale emette raggi X.



Spettro di emissione di raggi X prodotti quando si utilizza Mo



Livelli energetici degli elettroni nel molibdeno che mostrano la natura delle radiazioni  $K_\alpha$  e  $K_\beta$ .



Interferenza distruttiva

Interferenza costruttiva

$$MP + PN = n\lambda$$

in cui  $n = 1, 2, 3, \dots$  (ordine della diffrazione)

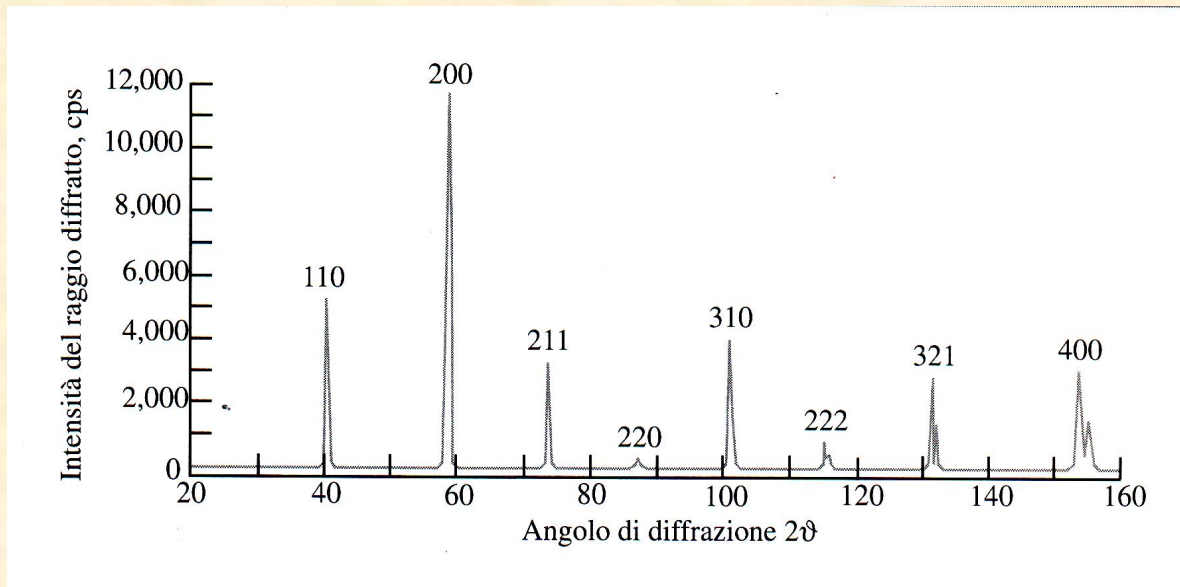
$$MP = PN = d_{hkl} \sin\theta$$

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Legge di Bragg}$$

Per il 1° ordine di diffrazione si ha

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

## Analisi delle strutture cristalline



**Posizione angolare** ( $2\tau\epsilon\tau\alpha$ ) dei picchi dipende dalle distanze interatomiche;

**Intensità** dei picchi (area) dipende dagli atomi presenti nella cella elementare e dalle loro posizioni;

**Allargamento** (Broadening) dei picchi dipende dalla microstruttura e dalle imperfezioni del materiale;

**Rumore di fondo** (background) dipende dalle interazioni casuali della radiazione con l'aria, il diffrattometro, ecc...;

## Posizione angolare dei picchi

Relazioni per il sistema cubico

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$
$$n = 1$$
$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

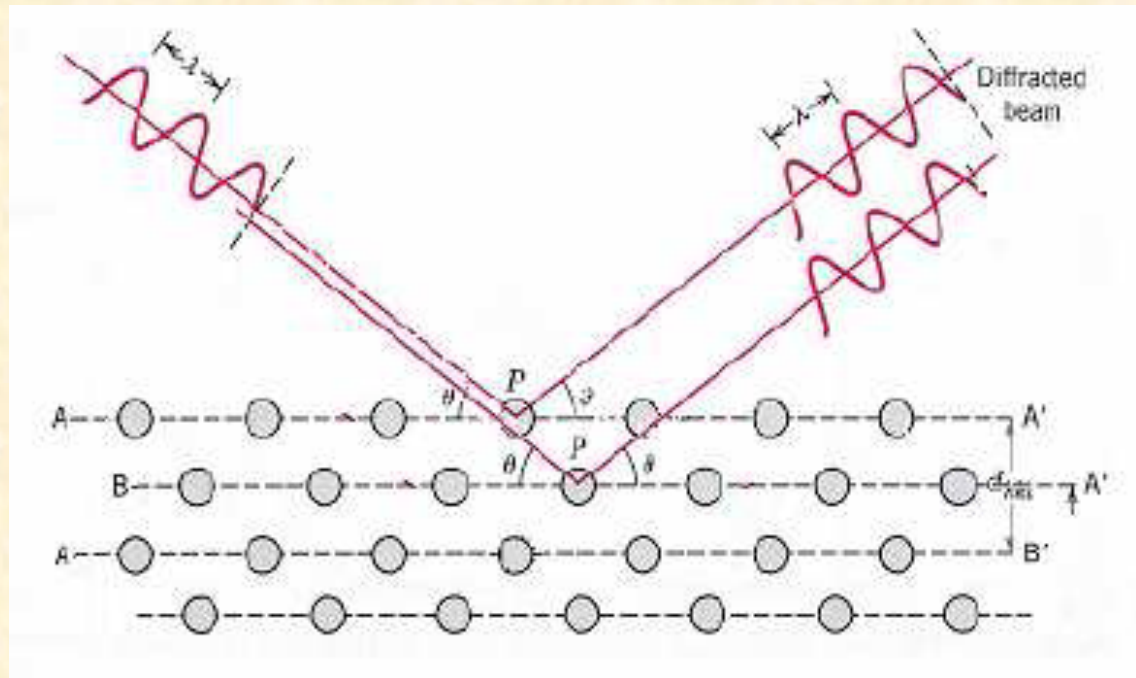
Dipende dalle distanze interatomiche

**Intensità** dei picchi (area) dipende dagli atomi presenti nella cella elementare e dalle loro posizioni;

Fenomeno delle **estinzioni sistematiche**.

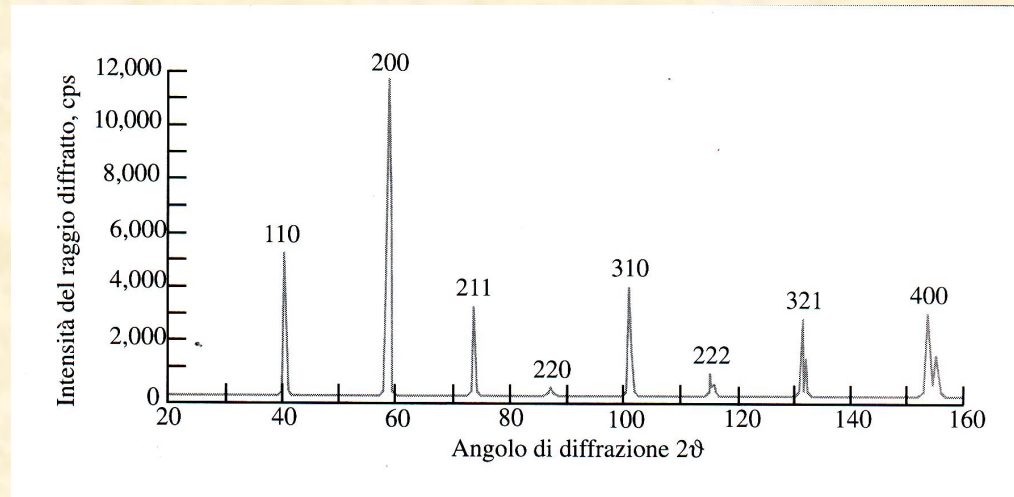
Esempio della diffrazione dai piani (100) nella struttura CCC.

Piani A e piani B danno raggi diffratti in opposizione di fase.



# Analisi delle strutture cristalline

## Condizioni di diffrazione per celle elementari cubiche



Per il sistema cubico si ha:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Dalla legge di Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418$$

Per il reticolo cubico semplice sono possibili riflessioni da tutti i piani (hkl) nessuna estinzione

CCC la diffrazione avviene solo sui piani per i quali gli indici di Miller (h + k + l) sommati danno un numero pari.

Per il CFC quando gli indici di Miller (hkl) o sono tutti pari o sono tutti dispari (zero è considerato pari)

EC estinzione per h + 2k = 3n e l dispari

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$$

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2}$$

Dove  $\theta_A$  e  $\theta_B$  sono gli angoli di diffrazione associati ai piani  $(h_A k_A l_A)$  e  $(h_B k_B l_B)$

Reticolati Bravais	Riflessioni presenti	Riflessioni assenti
CCC CFC	$(h + k + l) = \text{pari}$ $(h, k, l)$ tutti dispari o tutti pari	$(h + k + l) = \text{dispari}$ $(h, k, l)$ non tutti dispari o tutti pari

$\{hkl\}$	$h^2 + k^2 + l^2$	Somma $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	Piani cubici di diffrazione $\{hkl\}$	
			CFC	CCC
{100}	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
{110}	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	...	110
{111}	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	111	
{200}	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200	200
{210}	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
{211}	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	...	211
...		7		
{220}	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220	220
{221}	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
{310}	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	...	310

Per la CCC

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.5$$

Per la CFC

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2} = 0.75$$

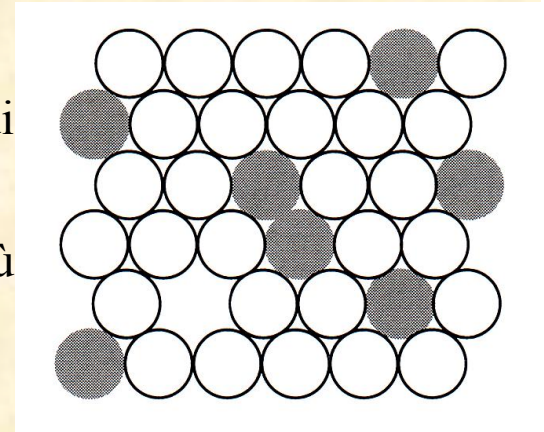


# Soluzioni Solide

## Soluzioni solide sostituzionali

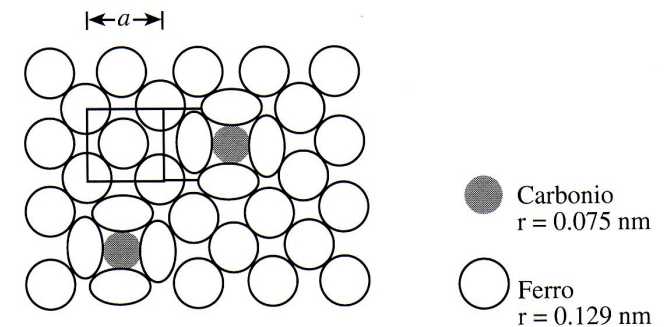
Condizioni che favoriscono un'ampia solubilità allo stato solido di un elemento in un altro:

- 1) I diametri degli atomi degli elementi non devono differire di più del 15%.
- 2) Le strutture cristalline dei due elementi devono essere le stesse.
- 3) Non dovrebbero esserci differenze apprezzabili nella elettronegatività dei due elementi, in modo che non si formino composti.
- 4) I due elementi dovrebbero avere la stessa valenza.



## Soluzioni solide interstiziali

Nelle soluzioni solide interstiziali gli atomi del soluto si collocano negli interstizi degli atomi del solvente e per questo le loro dimensioni devono essere molto più piccole (H, Li, C, N, O).



## Difetti cristallini

I cristalli non sono mai perfetti e contengono vari tipi di imperfezioni e di difetti che influenzano alcune delle loro proprietà fisiche e meccaniche e che a loro volta influenzano alcune importanti proprietà tecnologiche

Deformabilità a freddo delle leghe

La conduttività elettrica dei semiconduttori

La velocità di diffusione degli atomi nelle leghe

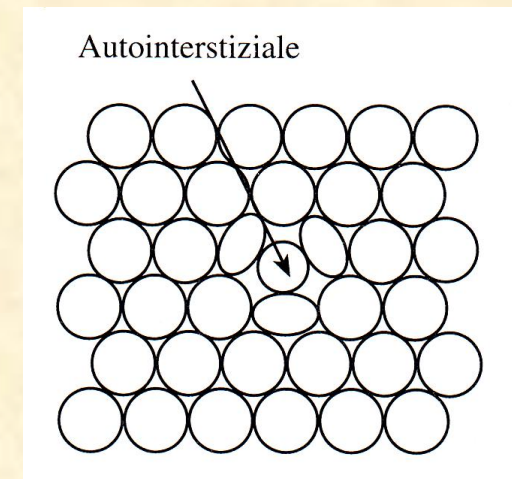
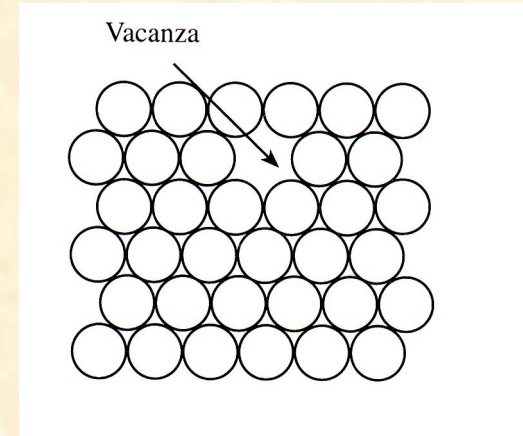
La corrosione dei metalli

Il difetto di punto più semplice è la vacanza (~1 ogni 10000)

Il difetto di punto autointerstiziale

Un atomo viene a trovarsi in una posizione interstiziale tra atomi che lo circondano nelle normali posizioni atomiche,

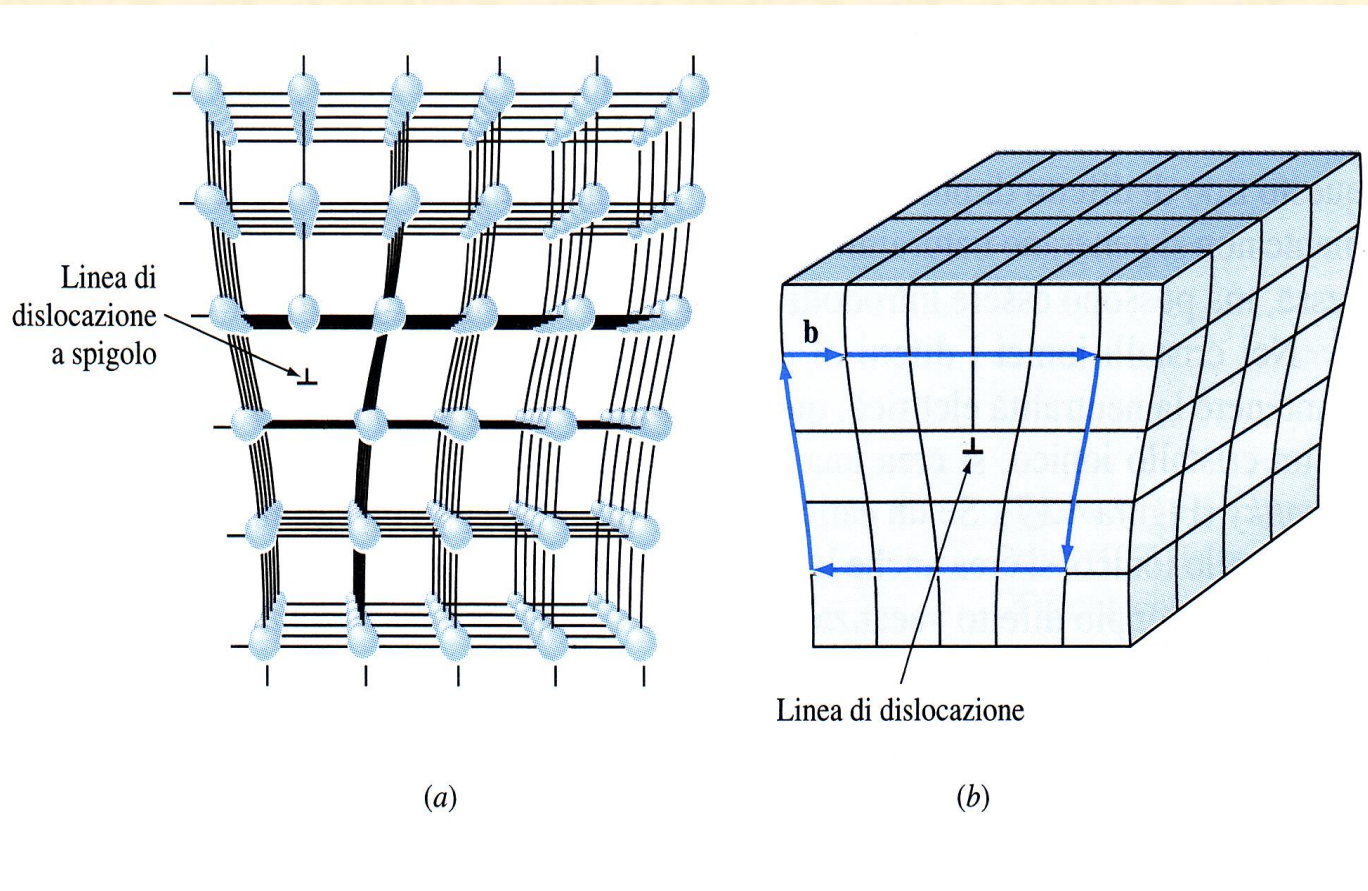
Questo comporta una deformazione degli atomi e una elevata densità locale.



Atomi di impurezza di tipo sostituzionale o interstiziale sono anch'essi difetti di punto

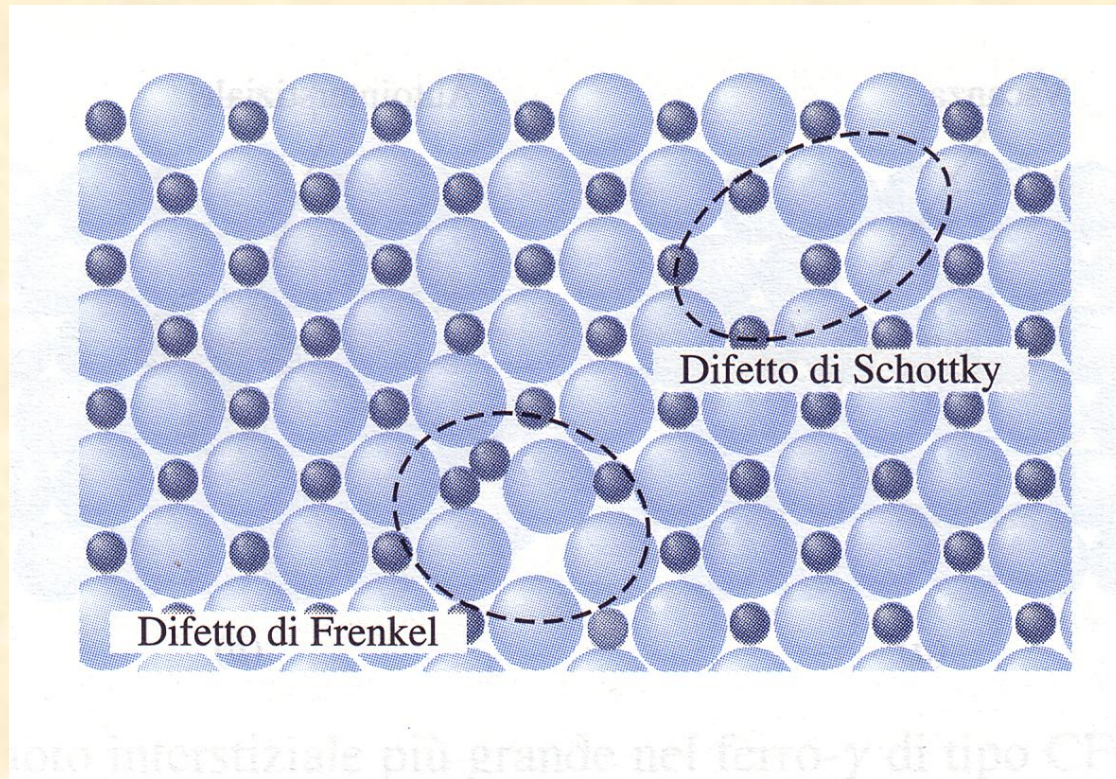
## Difetti cristallini di linea

I difetti di linea o Dislocazioni sono difetti che causano distorsioni del reticolo



## Difetti Cristallini in solidi ionici

Nei cristalli ionici i difetti di punto sono più complessi per la necessità di mantenere l'elettroneutralità del cristallo



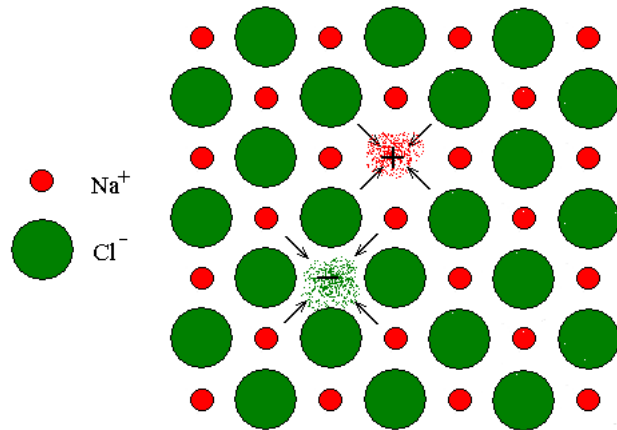
# Difetti intrinseci

Si definiscono difetti intrinseci quelli che derivano dallo stato termodinamico del sistema preso in considerazione

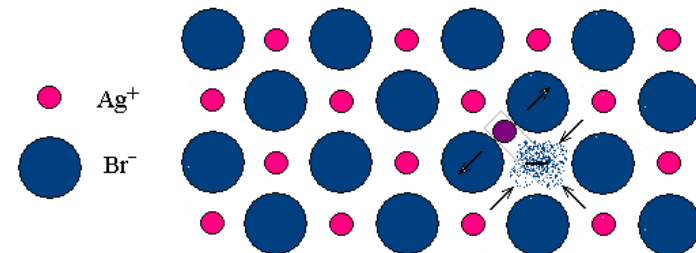
- ▶ Sono in relazione con il disordine reticolare gradualmente indotto dall'aumento di  $T$
- ▶ Possono essere costituiti da vacanze e da difetti interstiziali

L'elettroneutralità può risultare dall'accoppiamento di:

- ▶ vacanze anioniche e di vacanze cationiche (difetti Schottky)
- ▶ una vacanza e di un difetto interstiziale di uno stesso ione (difetto Frenkel)



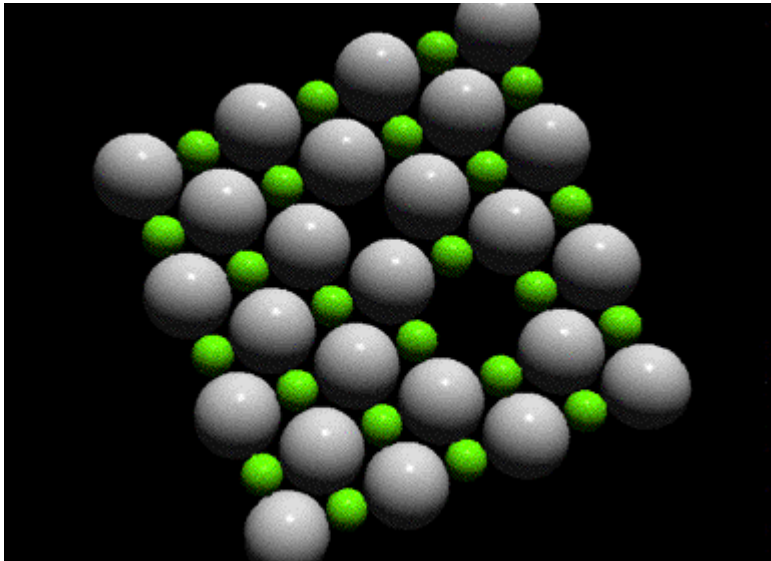
difetti Schottky



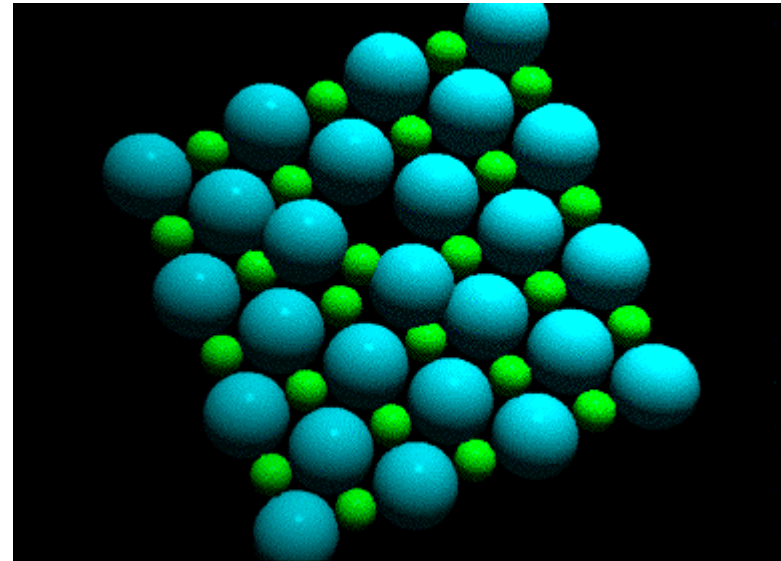
difetto Frenkel

# Difetti intrinseci (concentrazione dei difetti)

difetti Schottky



difetto Frenkel



Le vacanze permettono il movimento degli ioni da un nodo reticolare ad un altro (diffusione)

Il numero di difetti per unità di volume (concentrazione volumetrica) varia esponenzialmente con la temperatura

$$n_S = N e^{\left(-\frac{W_S}{2RT}\right)}$$

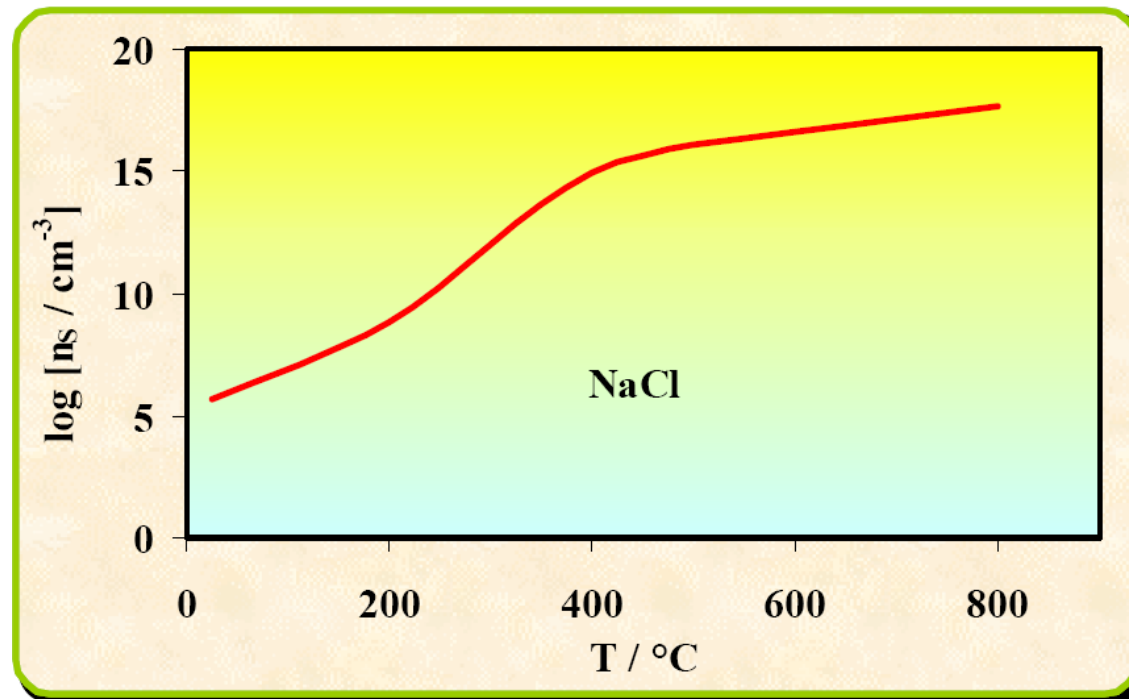
$$n_F = \sqrt{N \times N_i} e^{\left(-\frac{W_F}{2RT}\right)}$$

$W_S$ =energia per la formazione di un difetto di Schottky;  $W_F$ =energia per la formazione di un difetto di Frenkel;  $N$ =concentrazione volumetrica di coppie di ioni nel cristallo;  $N_i$ =numero di posizioni interstiziali disponibili per unità di volume

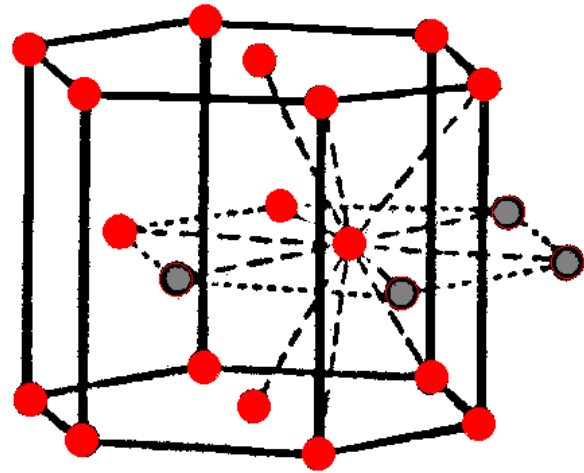
Tabella - Concentrazione dei difetti di Schottky in un cristallo di NaCl, calcolata per diverse temperature.

T °C	N <sub>S</sub> (per cm <sup>3</sup> )
-273	0
25	5*10 <sup>5</sup>
200	6*10 <sup>8</sup>
400	8*10 <sup>14</sup>
600	4*10 <sup>16</sup>
800 (*)	4*10 <sup>17</sup>

(\*) 1 °C sotto la temperatura di fusione.

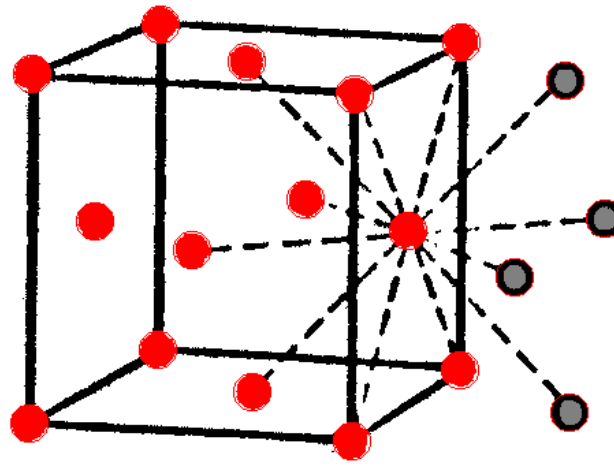


# Celle elementari dei tre tipi più comuni di reticoli cristallini



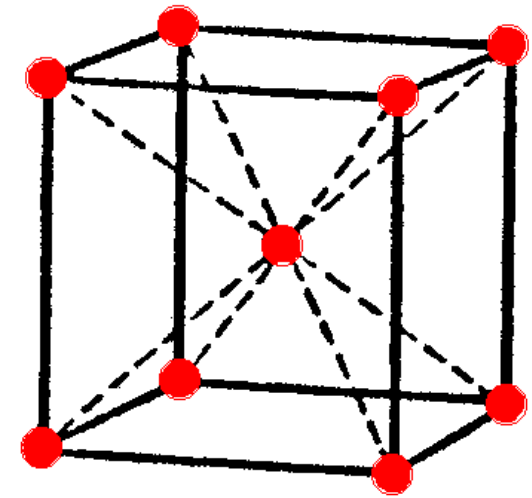
a

Cella esagonale compatta (n° di coordinazione 12)



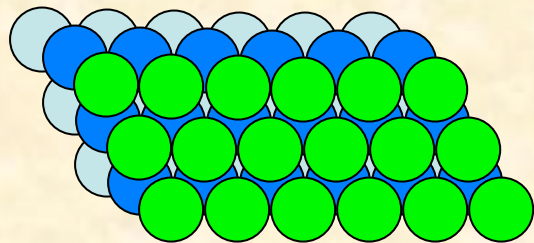
b

Cella cubica a facce centrate (n° di coordinazione 12)

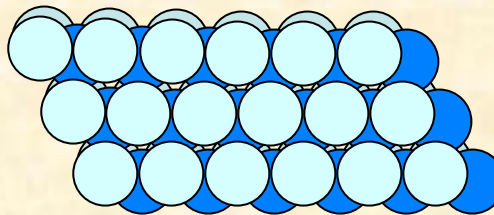


c

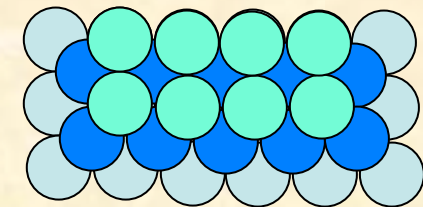
Cella cubica a corpo centrato (n° di coordinazione 8)



ABCABCABC



ABABABAB





# Dimostrazione animata

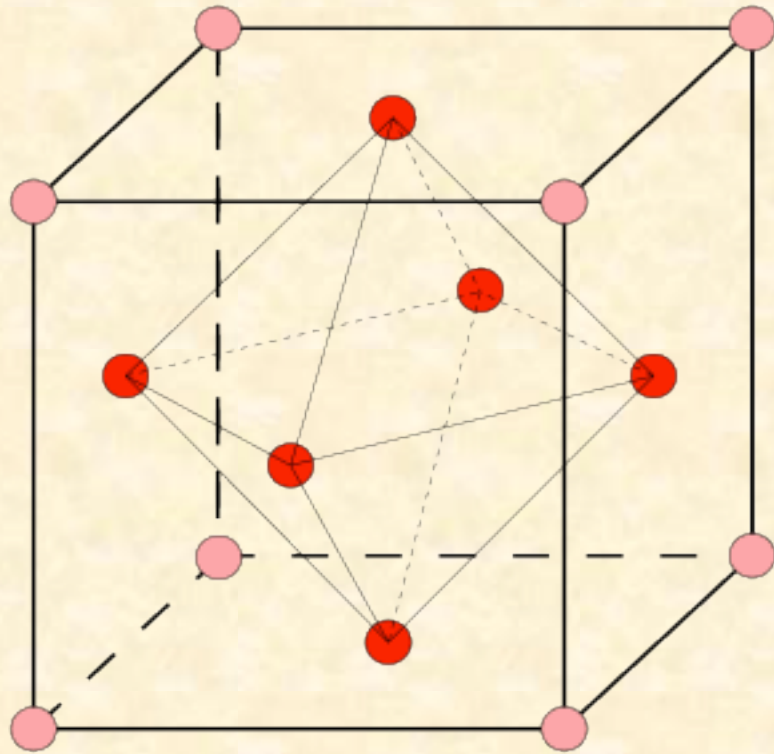
Lattice Structures Part 2

<https://www.youtube.com/watch?v=F4Du4zI4GJ0>

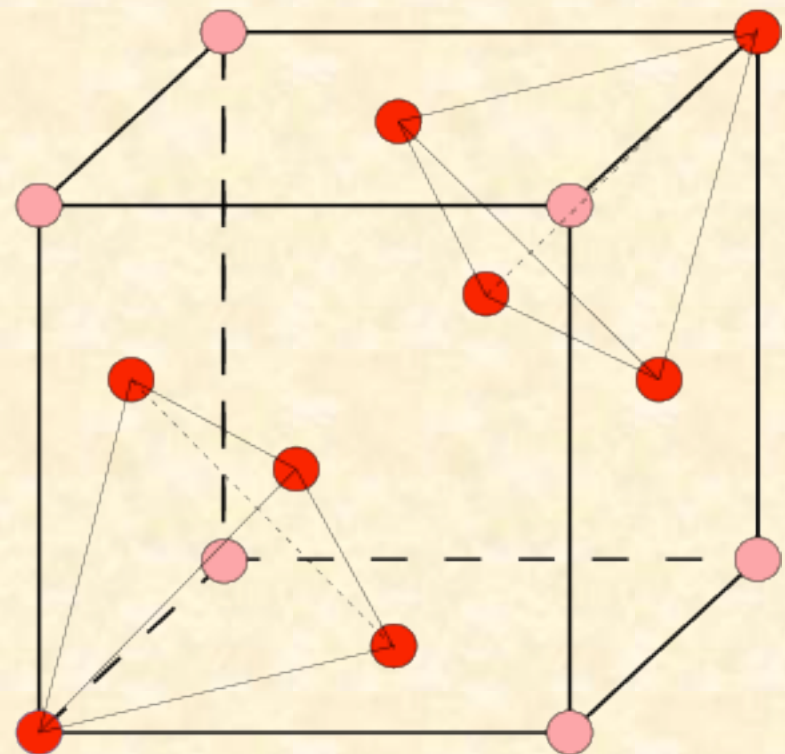
<https://www.youtube.com/watch?v=KNgRBqj9FS8>

<https://www.youtube.com/watch?v=vYkyUqUa6vU>

## Posizioni interstiziali nei reticoli cristallini CFC e EC



Cavit  ottaedrica



Cavit  tetraedriche

## Struttura tipo NaCl

### Alogenuri:

LiF, LiCl, LiBr, LiI.

NaF, NaCl, NaBr, NaI.

KF, KCl, KBr, KI.

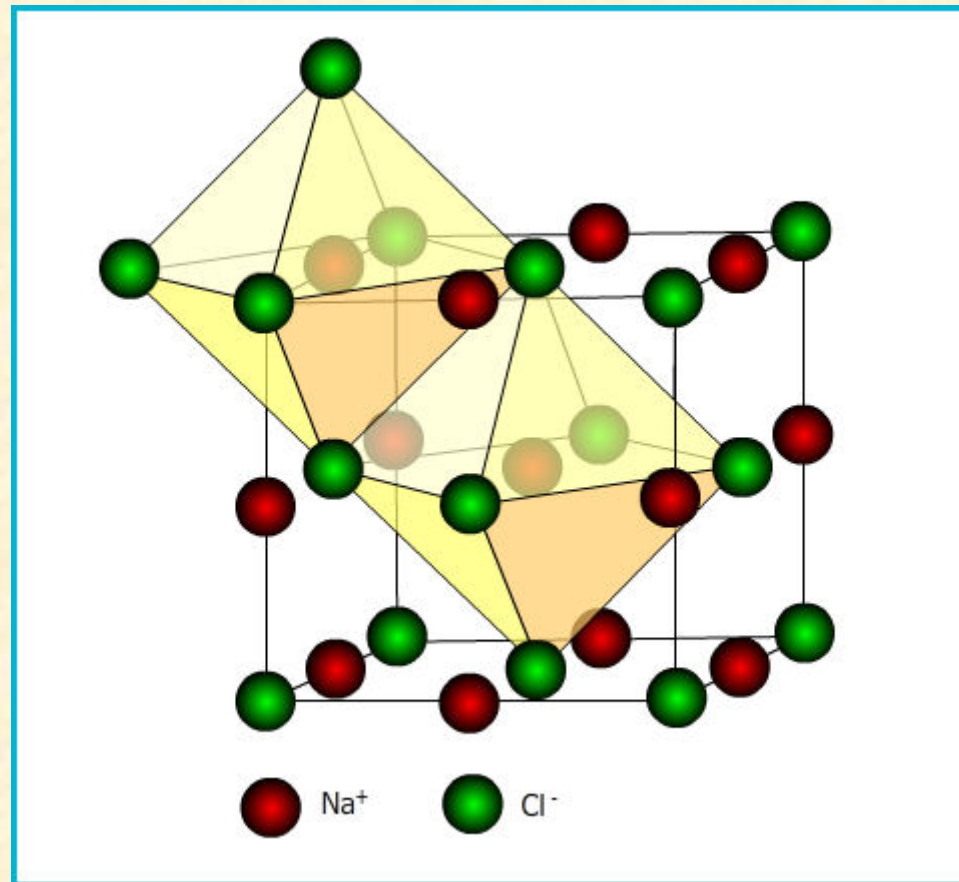
RbF, RbCl, RbBr, RbI

### Ossidi:

MgO, CaO, SrO, BaO, NiO.

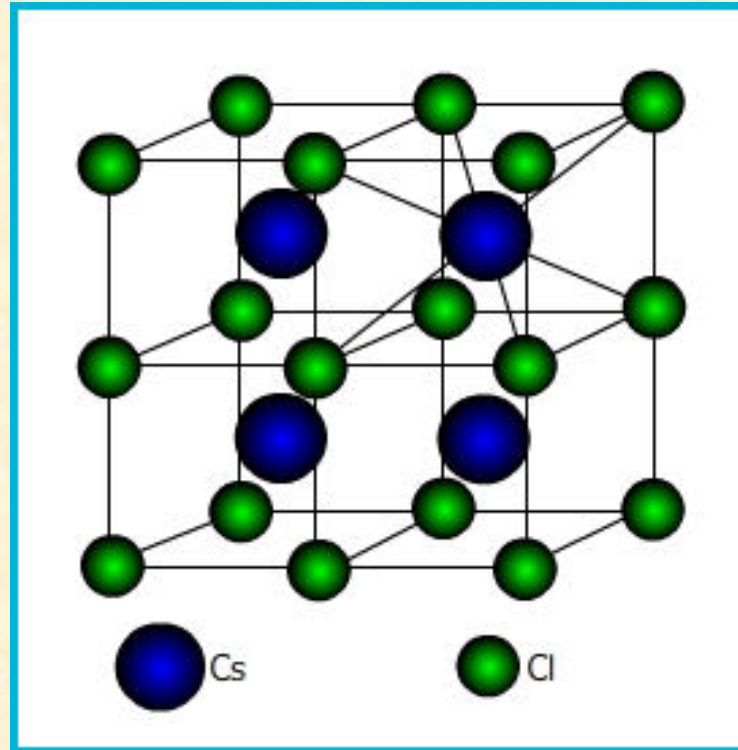
### Solfuri:

MgS, CaS, MnS, PbS



La struttura della pirite ( $\text{FeS}_2$ ) si può considerare come derivata da quella dell' $\text{NaCl}$  con  $\text{Fe}^{4+}$  che occupa la posizione del Na e gli  $\text{S}_2$  uniti tramite un legame covalente (a formare una coppia strettamente legata) che occupano la posizione del Cl.

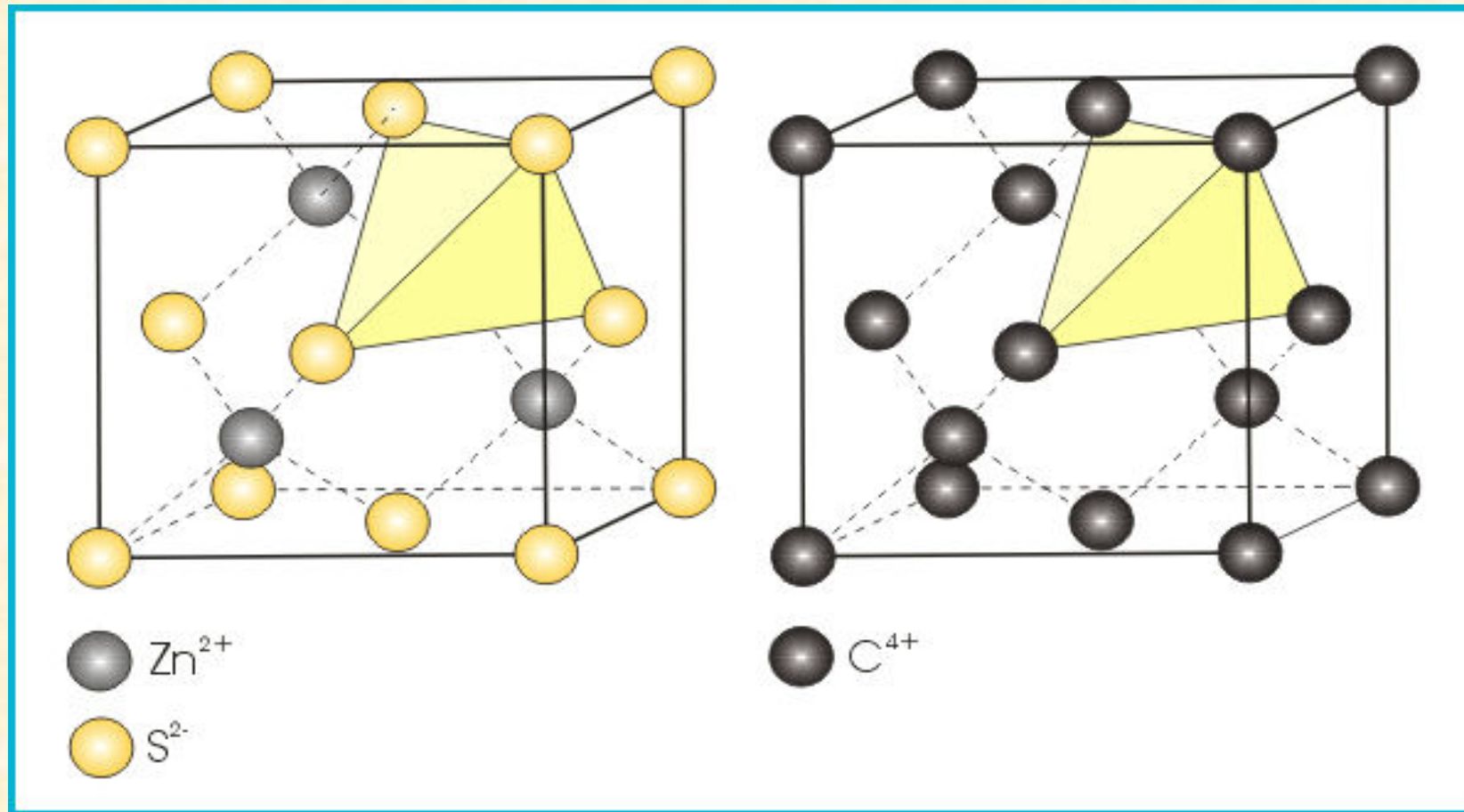
## La struttura tipo CsCl o cubica a corpo centrato



Esempi di composti AX con questa struttura sono i seguenti:

CsCl, CsBr, CsI,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Br}$

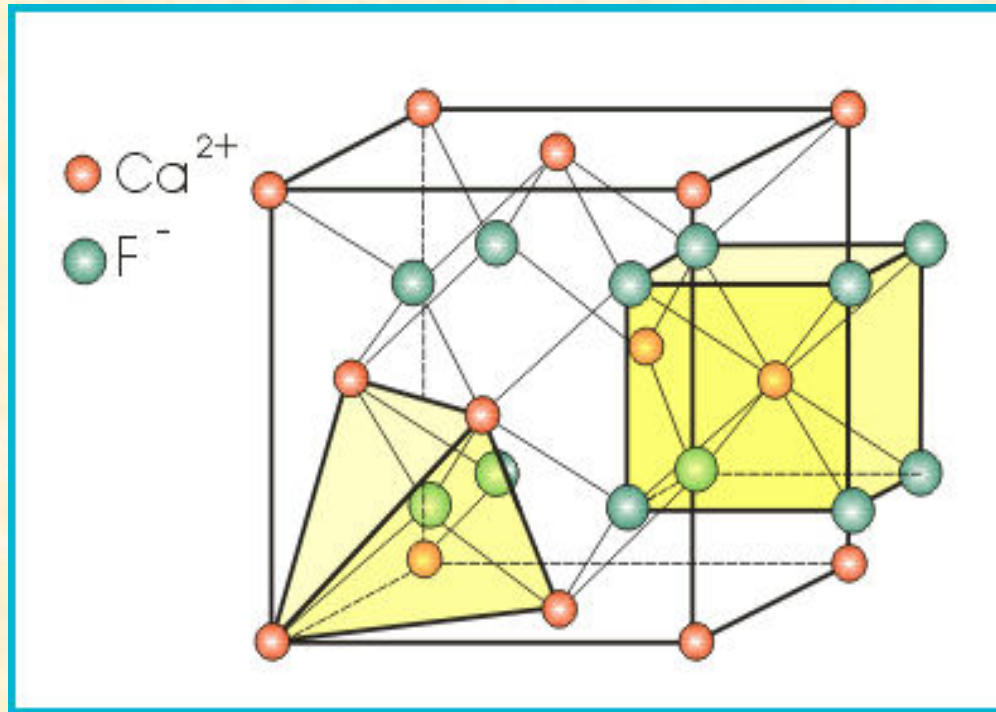
## La struttura tipo blenda, ZnS



La struttura della blenda può essere pensata come derivata da quella del diamante, C in cui metà degli atomi di carbonio nella struttura del diamante sono sostituiti da Zn e l'altra metà da S. Il composto SiC (carburo di silicio o carborundum) è isostrutturale con la blenda.

Altri composti che hanno questa struttura sono: CdS, InAs, InSb, ZnSe

## La struttura tipo fluorite, $\text{CaF}_2$



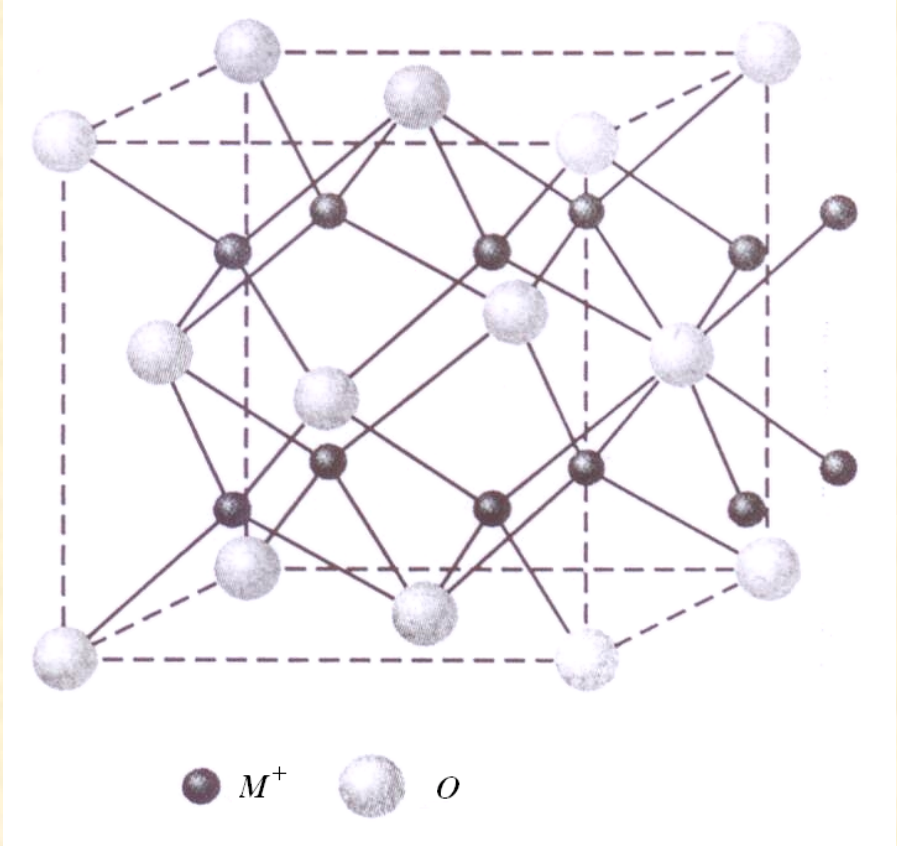
Alogenuri:

$\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$

Ossidi:

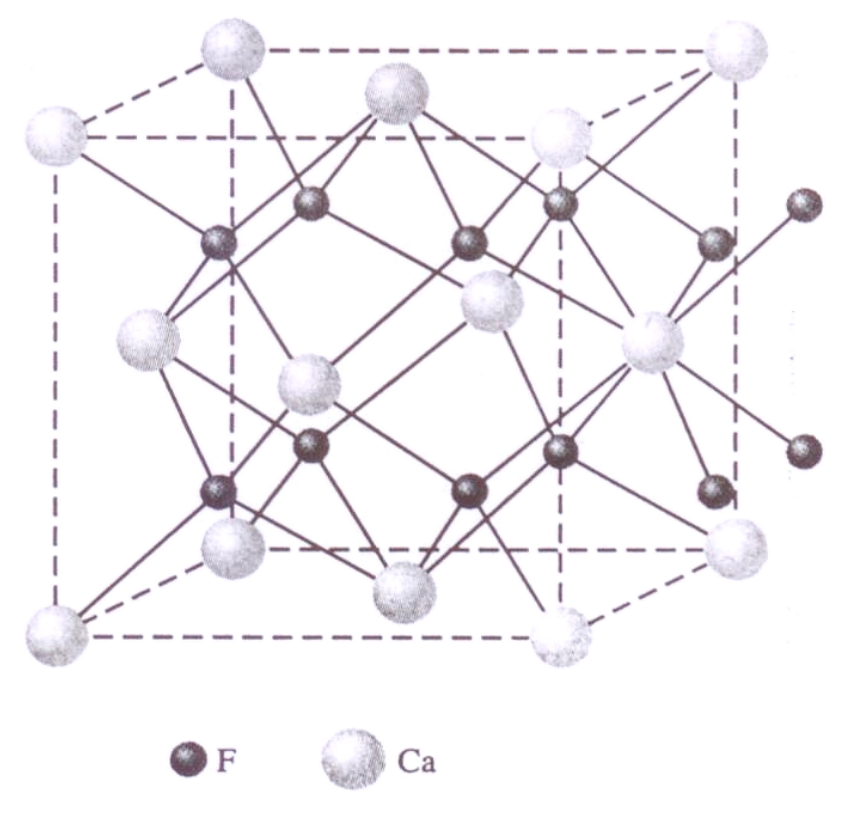
$\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{UO}_2$

# Struttura Antifluorite



$Li_2O, Na_2O, K_2O, Mg_2Si$

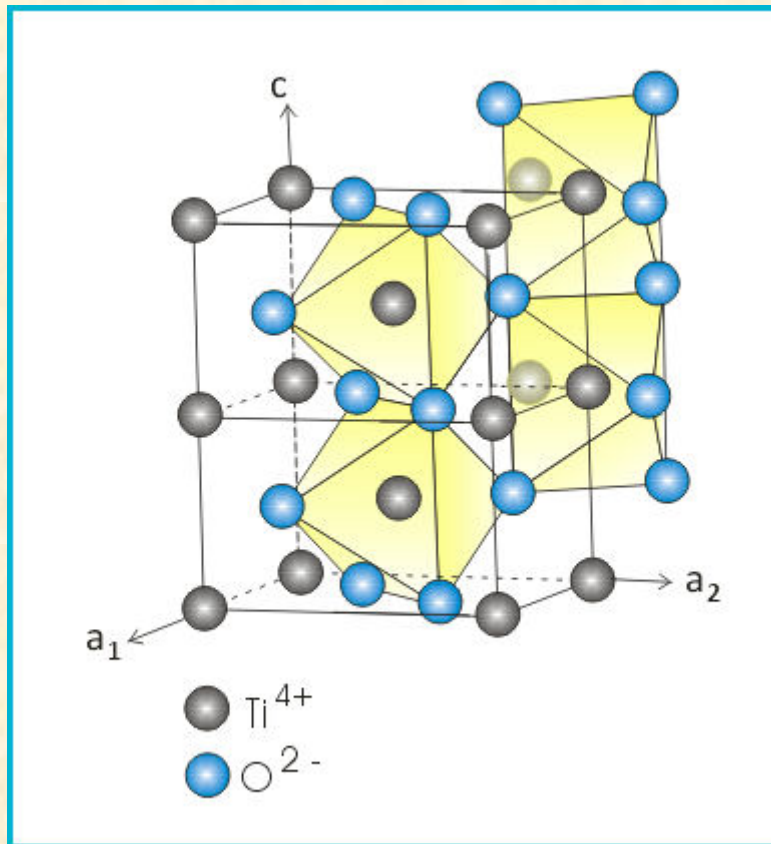
# Struttura del $CaF_2$ struttura Fluorite



## La struttura tipo rutilo, $\text{TiO}_2$

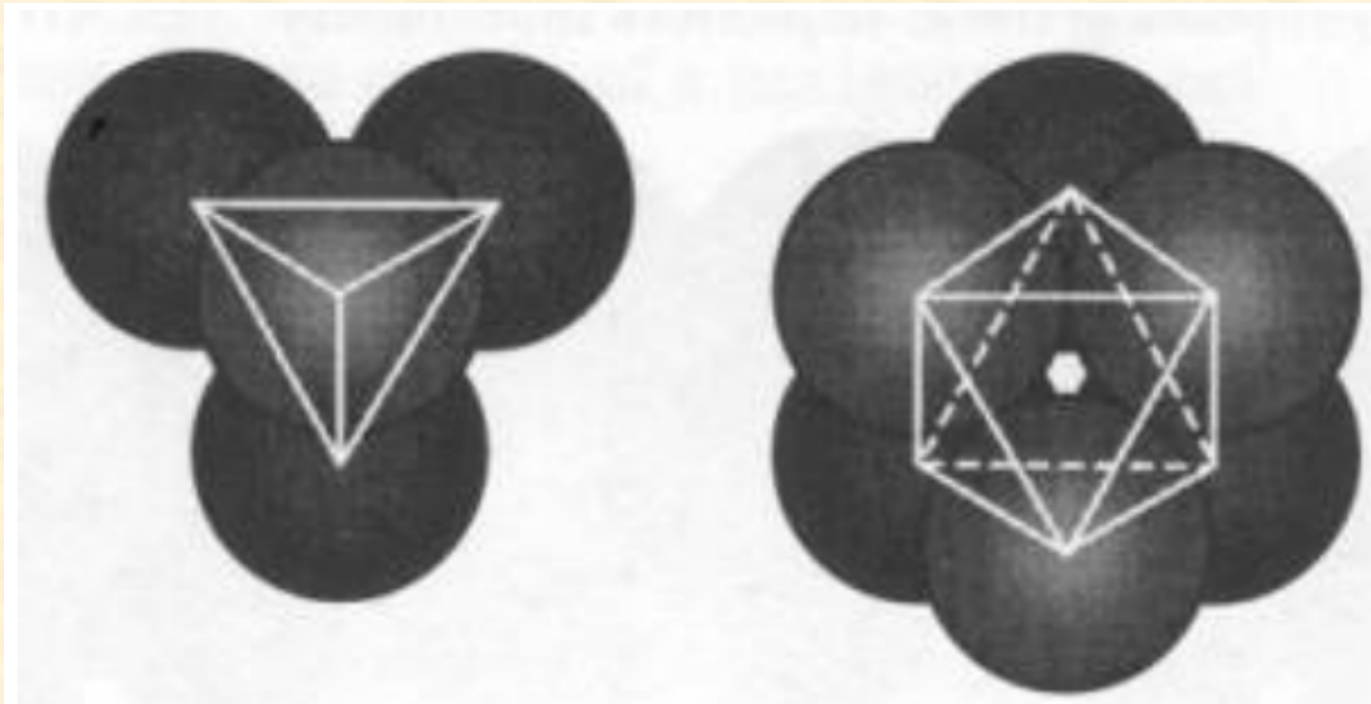
$\text{MgF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ;  $\text{CoF}_2$ ;  $\text{FeF}_2$ ;  $\text{MnF}_2$ ;  
 $\text{ZnF}_2$ ;

$\text{TiO}_2$ ;  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{WO}_2$ ;  
 $\text{PbO}_2$ ;  $\text{SiO}_2$  (stishovite, un  
polimorfo ad alta pressione del  
quarzo)



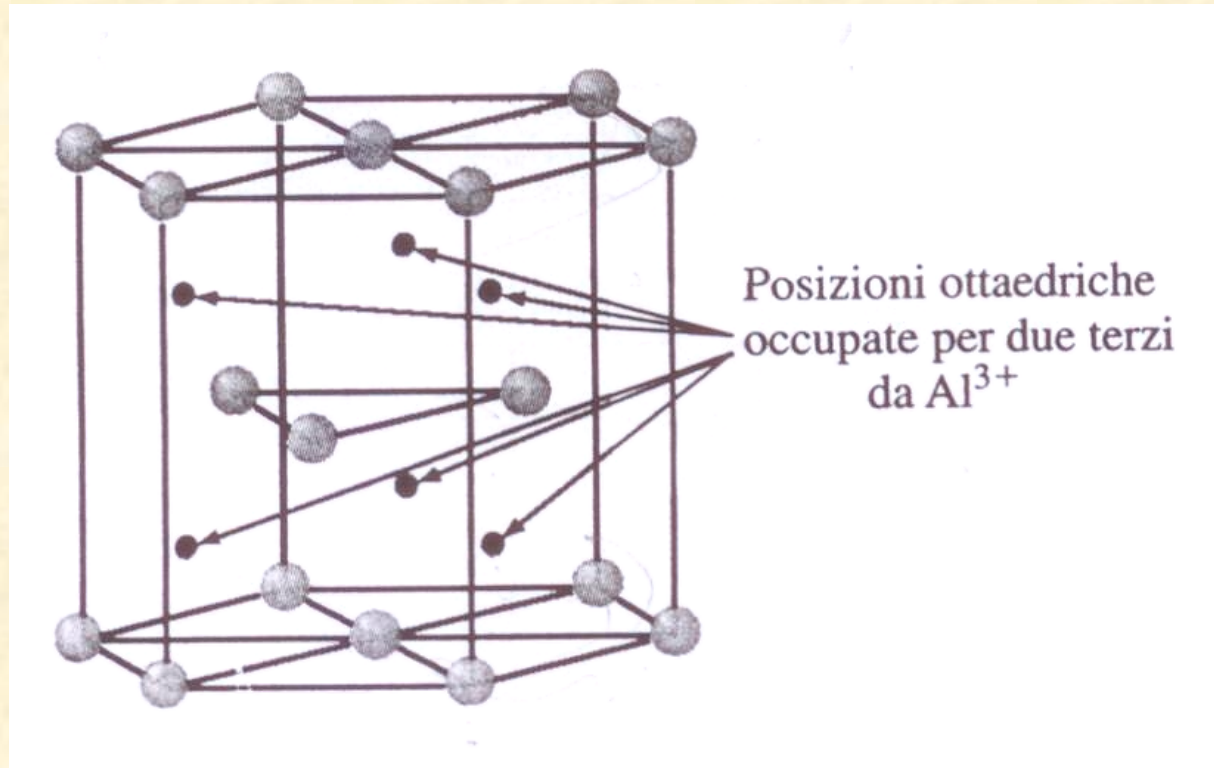


## La struttura tipo rutilo, $\text{TiO}_2$

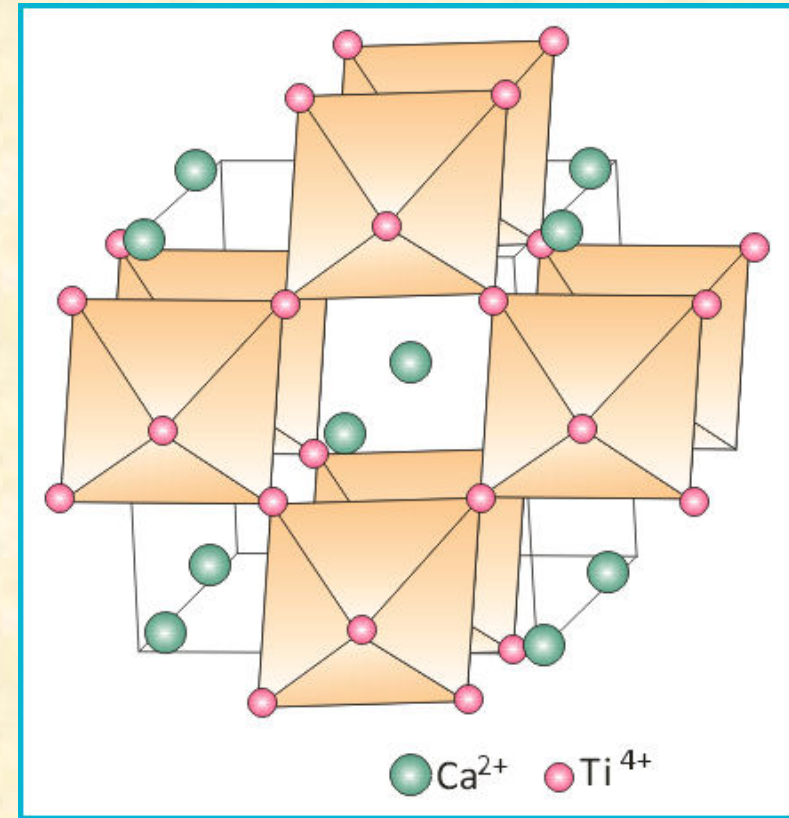
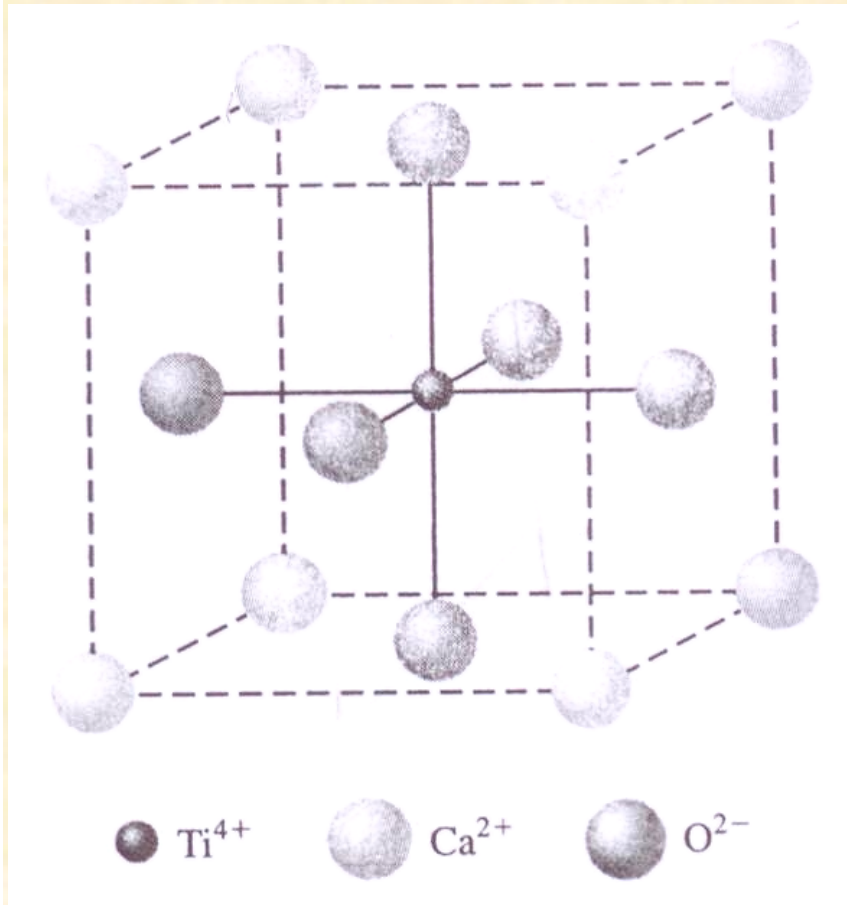


Questa struttura si basa su di un impacchettamento esagonale compatto, con gli ioni Ti che occupano la metà delle posizioni interstiziali ottaedriche. I composti con formula generale  $\text{AX}_2$  che presentano rapporti  $R_A : R_X$  compresi fra circa 0.73 e 0.41 possono adottare la struttura del rutilo nella quale il catione A è coordinato ottaedricamente (N.C.6) con l'anione X. Gli anioni ossigeno sono coordinati da tre cationi secondo una disposizione triangolare (N.C.3).

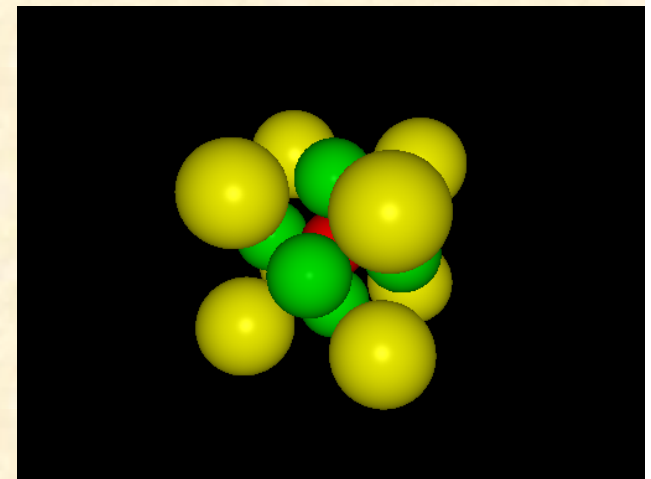
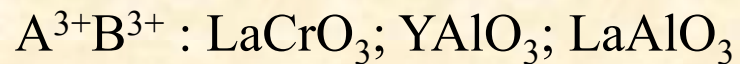
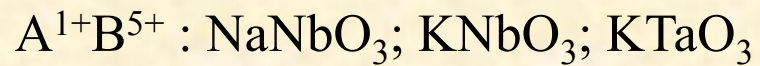
## Struttura cristallina del Corindone $\text{Al}_2\text{O}_3$



## La struttura tipo perovskite, $ABO_3$ ( $CaTiO_3$ )

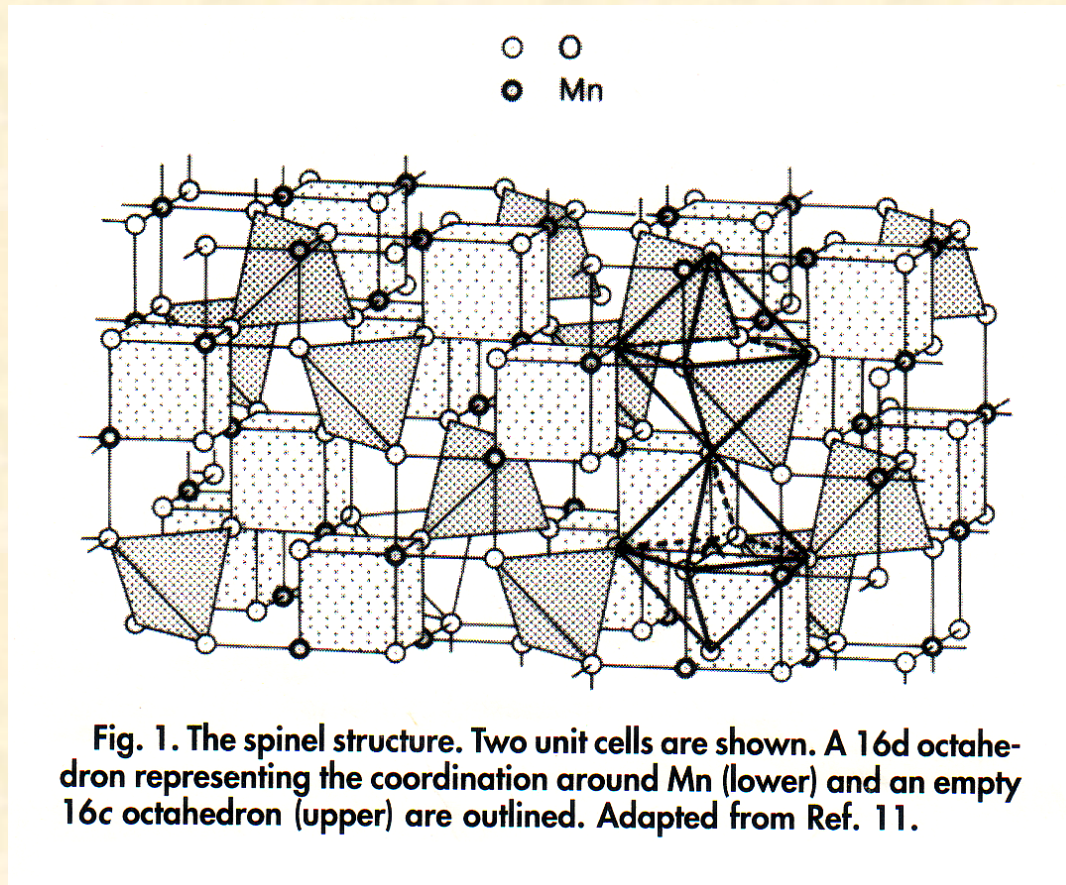


La struttura della perovskite viene adottata da molti composti:



## La struttura tipo spinello, $AB_2O_4$

La struttura dello spinello consiste di una disposizione secondo un reticolo cubico compatto di ossigeni nella quale un ottavo degli interstizi tetraedrici (A) e metà di quelli ottaedrici (B) sono occupati da cationi. Tutti gli spinelli contengono due diversi tipi di cationi, o almeno 2 diverse valenze dello stesso tipo di catione, nel rapporto 2:1.



Alcuni esempi di composizioni di spinelli sono i seguenti:

Spinello:  $MgAl_2O_4$

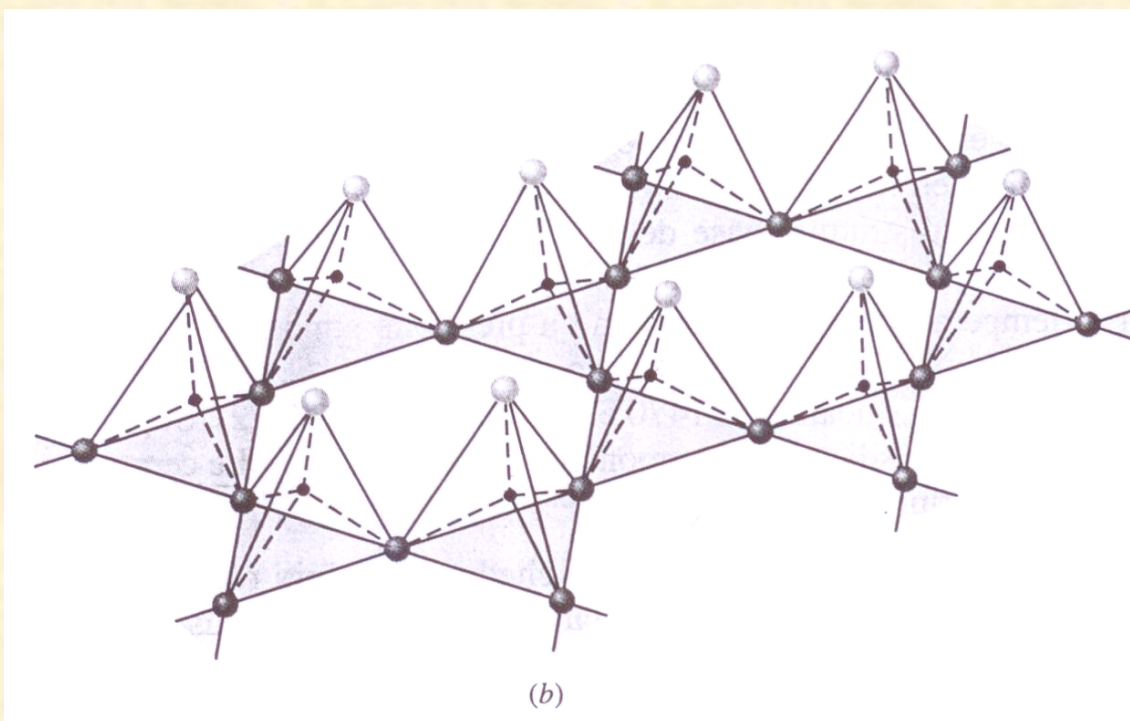
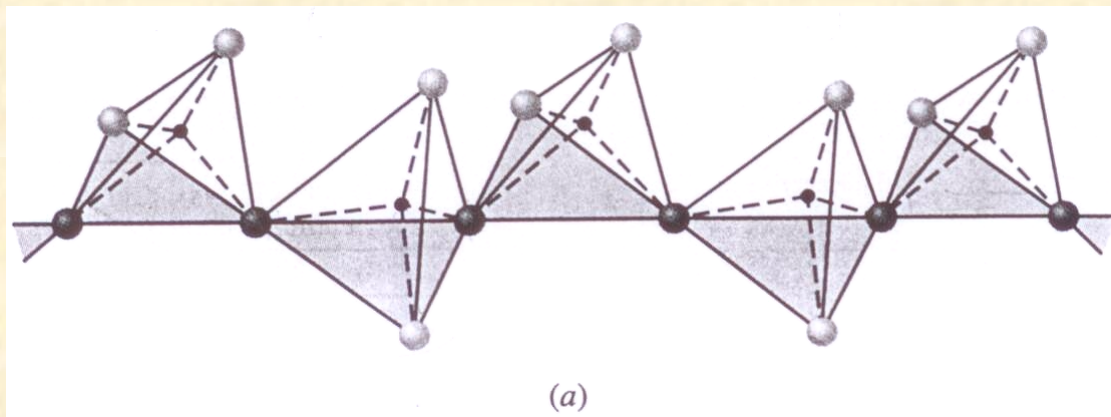
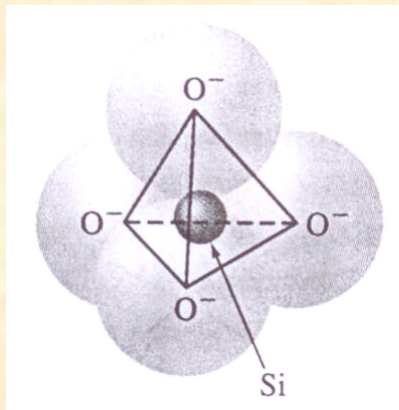
Ercinite:  $FeAl_2O_4$

Gahnite:  $ZnAl_2O_4$

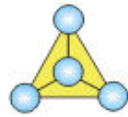
Cromite:  $Fe^{2+}Cr^{3+}_2O_4$

Magnesiocromite:  $Mg^{2+}Cr^{3+}_2O_4$

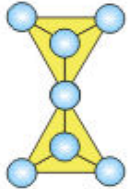
## Struttura dei Silicati (argilla, feldspato, mica)



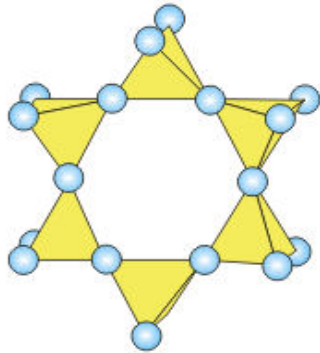
Quarzo  
Tridimite  
Cristobalite



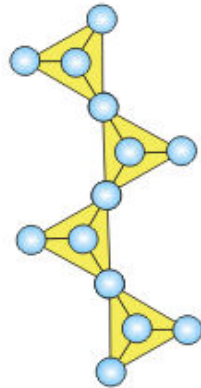
Tetraedro  
indipendente  
( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>



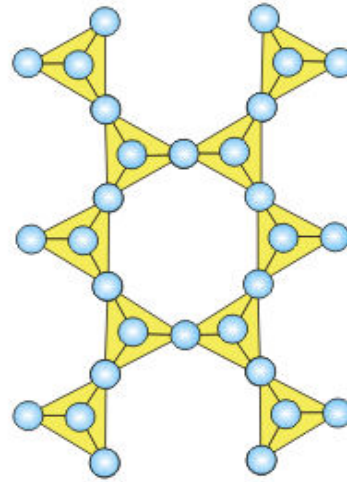
Unità  
di due tetraedri:  
( $\text{Si}_2\text{O}_7$ )<sup>6-</sup>



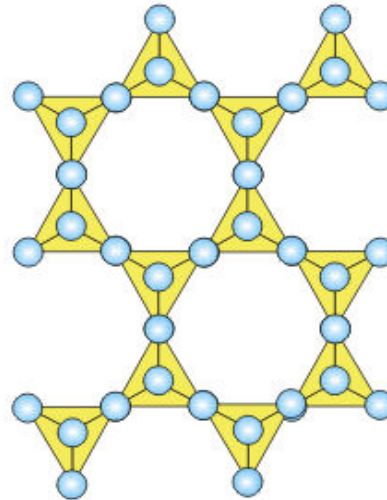
Anello di  
6 tetraedri  
( $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )<sup>12-</sup>



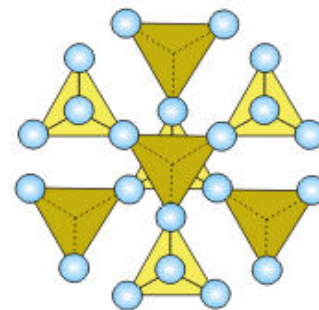
Catena infinita  
semplice di  
tetraedri:  
( $\text{Si}_2\text{O}_6$ )<sup>4-</sup>



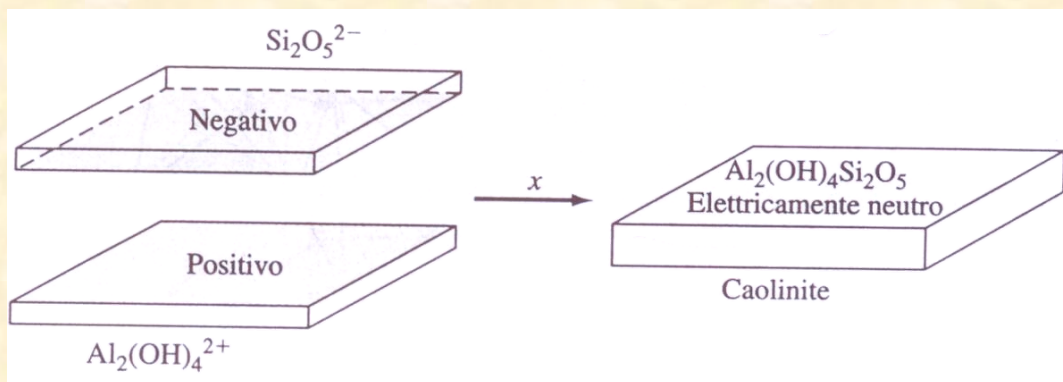
Catena infinita  
doppia  
di tetraedri:  
( $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ )<sup>6-</sup>



Foglio di  
tetraedri esteso  
infinitamente:  
( $\text{Si}_2\text{O}_5$ )<sup>2-</sup>



Rete di tetraedri  
estesa nelle  
3 dimensioni  
( $\text{SiO}_2$ )<sup>0</sup>



### Composizioni ideali di minerali silicati

#### Silice:

Quarzo  
 Tridimite  
 Cristobalite

#### Fasi cristalline comuni di $\text{SiO}_2$

#### Silicato di alluminio:

Caolinite (caolino)  
 Pirofillite  
 Metacaolinite  
 Sillimanite  
 Mullite

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$   
 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

#### Silicato di alluminio alcalino:

Feldspato potassico  
 Feldspato sodico  
 Muscovite (mica)  
 Montmorillonite  
 Leucite

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$   
 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot (6$   
 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$

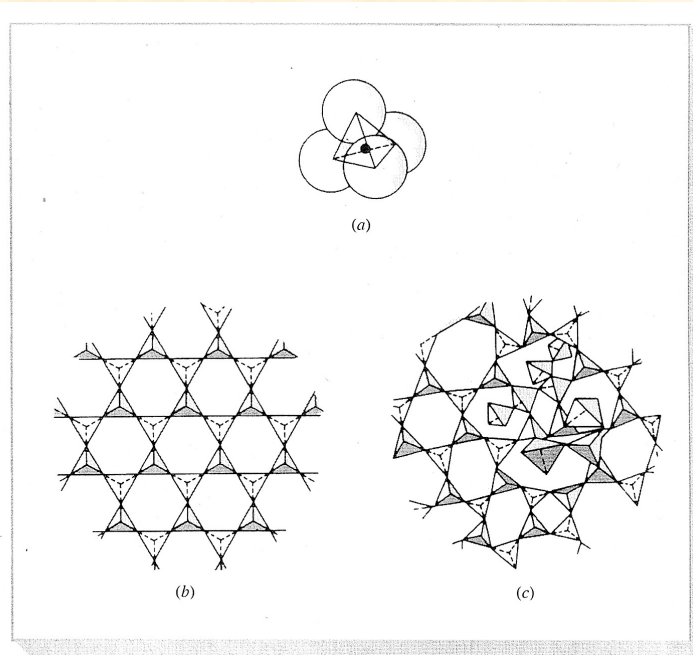
#### Silicato di magnesio:

Cordierite  
 Steatite  
 Talco  
 Crisofilo (amianto)

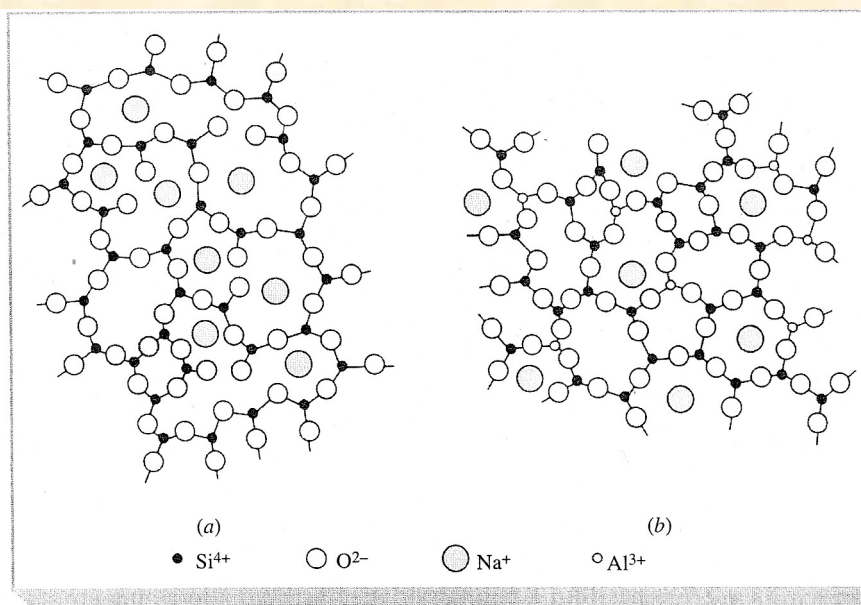
$2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$   
 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**FIGURA 10.49**

Rappresentazione schematica di (a) un tetraedro di silicio-ossigeno, (b) silice cristallina (cristobalite) ideale, nella quale i tetraedri hanno un ordine ad ampio raggio, e (c) un vetro di silice semplice nel quale i tetraedri non hanno un ordine ad ampio raggio. [Per concessione della Corning Glass Works].



**FIGURA 10.50** (a) Vetro con reticolo modificato (vetro sodico-calcico); si noti che gli ioni metallici ( $\text{Na}^+$ ) non fanno parte del reticolo. (b) vetro con ossidi intermediari (allumina-silice); si noti che i piccoli ioni metallici ( $\text{Al}^{3+}$ ) fanno parte del reticolo. [Da O. H. Wyatt e D. Dew-Hughes, "Metals, Ceramics, and Polymers", Cambridge, 1974, p.263].





**TABELLA 10.11** Composizione di alcuni tipi di vetri

Vetro	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Altri	Commenti
1. Silicico	99.5+							Difficile da fondere e fabbricare ma utilizzabile fino a 1000°C. Bassissima espansione e alta resistenza agli shock termici.
2. 96% silice	96.3	<0.2	<0.2		2.9	0.4		Prodotto da vetri al borosilicato relativamente teneri; riscaldato per separare le fasi SiO <sub>2</sub> e B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la fase B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> viene rimossa per attacco acido, riscaldato per consolidare i pori.
3. Sodico-calcico	71 – 73	12 – 14		10 – 12		0.5 – 1.5	MgO, 1 – 4	Fabbricato facilmente. Molto usato in gradi con piccole differenze per finestre, contenitori e lampadine.
4. Silicato di piombo: elettrico	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO, 21 MgO, 0.2	Facile da fondere e fabbricare, con buone proprietà elettriche. L'alto piombo assorbe i raggi-X; altamente rifrattivo è usato per lenti acromatiche. Usato per cristalli decorativi.
5. Alto piombo	35		7.2				PbO, 58	
6. Borosilicato: bassa espansione	80.5	3.8	0.4		12.9	2.2		Dotato di bassa espansione, buona resistenza agli shock termici e stabilità chimica. Molto usato nell'industria chimica.
7. Bassa perdita elettrica	70.0		0.5		28.0	1.1	PbO, 1.2	Bassa perdita dielettrica.
8. Alluminoborosilicato tipo normale	74.7	6.4	0.5	0.9	9.6	5.6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.2	Con allumina aumentata, la minor presenza di ossido di boro aumenta la durabilità chimica.
9. Bassi alcali: vetro E	54.5	0.5		22	8.5	14.5		Molto usato per fibre in compositi con fibra di vetro.
10. Alluminosilicato	57	1.0		5.5	4	20.5	MgO, 12	Alte temperature, basse espansioni.
11. Vetro-ceramica	40 – 70					10 – 35	MgO, 10 – 30 TiO <sub>2</sub> , 7 – 15	Ceramica cristallina realizzata devetrificando il vetro. Facile fabbricazione (come il vetro), buone proprietà. Con vari vetri e catalizzatori.

Fonte: O. H. Wyatt and D. Dew-Hughes, "Metals, Ceramics, and Polymers", Cambridge, 1974, p. 261.