

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. Le composizioni chimiche variano notevolmente: si passa da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse legate fra loro.

L'uomo scoprì i materiali ceramici circa 10000 anni fa; da allora fino ad oggi gli sviluppi sono stati scarsi e il termine materiali ceramici ha indicato prevalentemente i **materiali ottenuti per cottura di impasti di minerali argillosi** (sinterizzazione)

(**Ceramico** Dal gr. *keramikós argilla*). Più recentemente il significato si è esteso fino a comprendere buona parte dei materiali inorganici non metallici duri, caratterizzati da frattura fragile, e ottenuti con processi anche diversi dalla sinterizzazione, quindi anche i **materiali vetrosi, il cemento, i composti ionici (NaCl), il quarzo, i silicati, ecc..**sono materiali ceramici

Per molto tempo il problema maggiore per questi materiali è stato la **fragilità**, che ne ha fortemente limitato l'impiego come materiali strutturali.

Oggi con tecniche avanzate di preparazione, si è in grado in alcuni casi di ottenere ceramici con ottima resistenza alla frattura, quindi di estendere le applicazioni.

Sono materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro prevalentemente da legami ionici e/o covalenti.

Percentuale di carattere ionico e covalente nel legame di alcuni composti ceramici

Composto ceramico	Atomi di legame	Differenza di elettronegatività	% di legame ionico	% di legame covalente
Biossido di Zirconio ZrO_2	Zr—O	2.3	73	27
Ossido di Magnesio MgO	Mg—O	2.2	69	31
Ossido di Alluminio Al_2O_3	Al—O	2.0	63	37
Biossido di Silicio SiO_2	Si—O	1.7	51	49
Nitruro di Silicio Si_3N_4	Si—N	1.3	34.5	65.5
Carburo di Silicio SiC	Si—C	0.7	11	89

$$\%_{ionico} = 1 - e^{-\left(\frac{x_A - x_B}{2}\right)^2}$$

Composto ceramico	Sigla	Punto di fusione [°C]
Carburo d'afnio	HfC	4150
Carburo di titanio	TiC	3120
Carburo di tungsten tuntungsteno	WC	2850
Ossido di magnesio	MgO	2798
Carburo di silicio	SiC	2500
Carburo di boro	B ₄ C	2450
Ossido d'alluminio	Al ₂ O ₃	2050
Nitruro di silicio	Si ₃ N ₄	1900
Diossido di silicio	SiO ₂	1715
Diossido di titanio	TiO ₂	1605

❖ Buone proprietà fino a 1900-2300 °C

❖ Elevata durezza

❖ Fragilità → legami chimici a forte predominanza covalente che impediscono il movimento di dislocazioni.

Legame ionico, ionico - covalente

OSSIDI

- Gruppo M_2O , metalli monovalenti

Li_2O – ossido di litio
 Na_2O – ossido di sodio
 K_2O – ossido di potassio

- Gruppo MO , metalli bivalenti

MgO – ossido di magnesio
 CaO – ossido di calcio
 NiO – ossido di nickel
 ZnO – ossido di zinco

- Gruppo M_2O_3 , metalli trivalenti

B_2O_3 – ossido di boro
 Al_2O_3 – ossido di alluminio (allumina)
 Fe_2O_3 – ossido di ferro

- Gruppo MO_2 , metalli tetraivalenti

SiO_2 – biossido di silicio (silice)
 TiO_2 – biossido di titanio (titania)
 ZrO_2 – biossido di zirconia (zirconia)

- Gruppo M_2O_5 , metalli pentavaivalenti

As_2O_5 – ossido di arsenico
 Sb_2O_5 – ossido di antimonio

MISCELE DI OSSIDI

SILICATI

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ – silicato di alluminio idratato
 $MgO \cdot SiO_2$ – silicato di magnesio
 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - mullite

FERROMAGNETICI

$BaO \cdot TiO_2$ – titanato di bario
 $PbO \cdot ZrO_2$ – zirconato di piombo

FERROELETTRICI

$CuO \cdot Fe_2O_3$ – ferrite di rame
 $MnO \cdot Fe_2O_3$ – ferrite di manganese
 $ZnO \cdot Fe_2O_3$ – ferrite di zinco
 $NiO \cdot ZnO \cdot Fe_2O_3$ – ferrite di zinco nickel
 $MnO \cdot CuO \cdot Fe_2O_3$ – ferrite di manganese rame

NON OSSIDI

carburi, i nitruri, i boruri e i siliciuri.

SiC – carburo di silicio
 WC – carburo di tungsteno
 AlN – nitruro di alluminio
 BN – nitruro di boro
 TiB – boruro di titanio
 $MoSi_2$ – disiliciuro di molibdeno

Legame prevalent. covalente

Classificazione:

- ceramici tradizionali

Costituiti da:

argilla,
silice,
feldspati.

Mattoni, tegole, porcellana

- vetri
- refrattari
- cementi

- ceramici avanzati

Formati da composti puri (o quasi)

- ossido di alluminio (Al_2O_3)
- carburo di silicio (SiC)
- nitruro di silicio (Si_3N_4) e SiAlON.

Proprietà

Le proprietà dei materiali ceramici variano in modo marcato a causa delle differenze di legame.

Duri e fragili bassa tenacità e duttilità ma elevata resistenza all'usura

Buoni isolanti elettrici e termici assenza di elettroni di conduzione

Temperatura di fusione molto alta resistenza alle alte temperature e basso
coefficiente di espansione termica

Elevata stabilità chimica in molti ambienti aggressivi legami forti

Caratteristiche generali

- Carattere refrattario (temperature di fusione molto alte)
- Elevata durezza
- Alta resistività elettrica
- Bassissima conducibilità termica e dilatazioni contenute
- Buona resistenza chimica
- Bassi costi delle materie prime e fabbricazione (soltanto per alcuni ceramici)
- Possibilità di manipolare l'aspetto attraverso trattamenti superficiali
- Fragilità
- Elevato modulo elastico
- Densità medio-bassa

Usi dei materiali ceramici avanzati

- Lavorazione dei minerali
- Guarnizioni
- Valvole
- Scambiatori di calore
- Matrici per l' estrusione di materiali metallici
- Motori diesel adiabatici
- Turbine a gas
- Prodotti biomedicali
- Utensili per taglio

Lavorazione dei materiali ceramici

Molti prodotti ceramici tradizionali e tecnici sono fabbricati compattando polveri o particelle in forme che vengono poi scaldate a temperatura sufficientemente elevata da legare insieme le particelle.

La sequenza base nella lavorazione dei materiali ceramici mediante agglomerazione è:

1. Preparazione del materiale
2. Formatura
3. Trattamento termico con essiccamento e cottura

Preparazione del materiale

La maggior parte dei prodotti ceramici vengono realizzati mediante la consolidazione di particelle.

Si fa un mescolamento intimo delle materie prime a seconda delle proprietà richieste per il prodotto ceramico finale.

A questi si aggiungono leganti e lubrificanti e possono essere miscelati ad umido o a secco.

Talvolta sono combinate insieme le lavorazioni a secco e a umido, in questo caso le particelle vengono macinate con acqua e legante fino ad ottenere un impasto fluido che viene successivamente essiccato a spruzzo per formare così dei piccoli agglomerati sferici che passano infine alla formatura.

Formatura

I prodotti ceramici realizzati con particelle agglomerate possono essere formati con vari metodi sia a secco che nelle condizioni plastica o liquida

Pressatura	Pressatura a secco	(Si producono tanti pezzi in poco tempo)
	Pressatura isostatica	
	Pressatura a caldo	
Colaggio	Si prepara una barbottina di opportuna consistenza e viene colata in uno stampo poroso	(Si ottengono pezzi di elevata precisione)
	Colata per drenaggio e colata solida	
Estrusione	Il materiale ceramico plastico viene estruso attraverso una matrice	(Mattoni refrattari, Tubazioni fognarie, ceramiche tecnologiche e isolanti elettrici)

Trattamenti Termici

Il trattamento termico è un passo essenziale nella fabbricazione della maggior parte dei prodotti ceramici.

Essiccamento	Scopo è la rimozione dell'acqua dalla massa ceramica plastica	Essiccamento lento a bassa temperatura
Sinterizzazione	E il processo mediante il quale piccole particelle di un materiale vengono consolidate attraverso diffusione allo stato solido.	Temperature molto elevate.
Vetrificazione	La polvere ceramica contiene una fase vetrosa che funge da mezzo di reazione attraverso il quale avviene la diffusione ad una temperatura inferiore.	

L' Argilla



- L'argilla è il termine che definisce un sedimento estremamente fine (inferiori a $2 \mu\text{m}$) costituito principalmente da silicati di alluminio (caolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silicati di magnesio (montmorillonite) o, in misura molto minore, di ferro (nontronite).

L'argilla è malleabile quando idratata e quindi può essere facilmente lavorata con le mani. Quando è asciutta diventa rigida e quando è sottoposta a un intenso riscaldamento, subisce una trasformazione irreversibile diventando permanentemente solida e compatta. Queste proprietà rendono l'argilla uno dei materiali più economici e largamente usati nella produzione ceramica fin dall'antichità.

Già nell'antichità gli uomini avevano imparato ad aggiungere una polvere silicea al prodotto argilloso prima di effettuare una seconda cottura, allo scopo di migliorarne l'aspetto e la robustezza. Per ottenere questi capolavori è stato necessario provare a variare sia la potenza del fuoco sia l'atmosfera in cui si realizzava la cottura.

Formazione dell'argilla

Da un punto di vista granulometrico le argille sono costituite da due frazioni, una grossolana e una fine. A seconda che prevalga la frazione grossolana o quella fine vengono chiamate:

Argille magre (ricche di scheletro sabbioso);

Argille grasse (povere di scheletro sabbioso).

La maggior parte delle argille ha origine sedimentaria, derivando dal deposito e dall'accumulo delle torbide più fini trasportate in sospensione dalle acque superficiali.

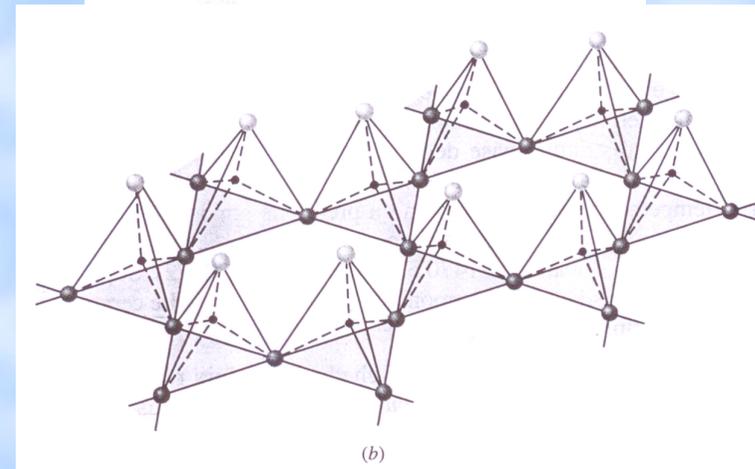
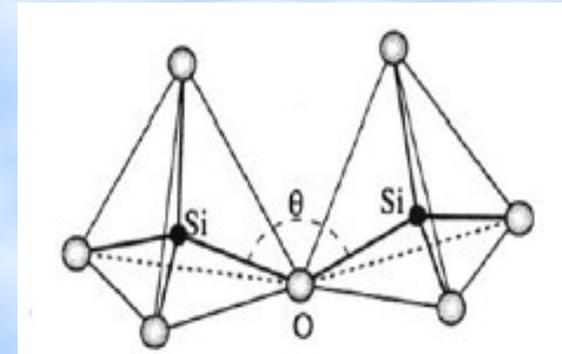
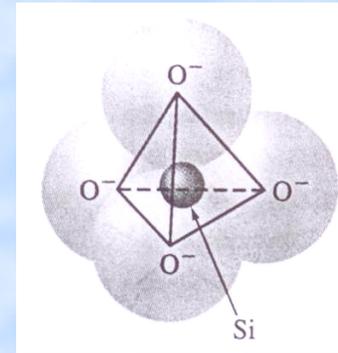
L'ambiente di sedimentazione è generalmente marino, di zone dei delta dei fiumi o poco lontane da esse. Meno frequente l'ambiente sedimentario è di natura continentale.

Nella sedimentazione delle argille fini hanno grande importanza i fenomeni di flocculazione, regolati dalle condizioni chimico-fisiche delle acque e particolarmente dalla presenza di elettroliti.

I Minerali argillosi

Questi minerali, componenti fondamentali delle argille, sono idrofillosilicati, generalmente di alluminio o magnesio, talora di ferro, caratterizzati da un reticolo cristallino costituito da strati di tetraedri $[\text{SiO}_4]^{4-}$, in cui ciascun atomo di silicio è al centro del tetraedro ed equidistante da quattro atomi di ossigeno disposti sui vertici del tetraedro stesso, e da strati di ottaedri, al centro dei quali si trovano atomi di alluminio, magnesio o ferro, coordinati da sei atomi di ossigeno occupanti i vertici.

Ogni tetraedro SiO_4 mette in comune tre atomi di ossigeno con altrettanti tetraedri, formando strati esagonali di tetraedri infinitamente estesi e planari.



Modellazione plastica dell'argilla

Questa caratteristica è legata alle sue proprietà di superficie.



Le particelle elementari hanno carica superficiale negativa quindi interagiscono con l'acqua, la quale come dipolo, si dispone sulla superficie delle particelle neutralizzando la carica negativa e facendo così parte della struttura stessa.

1 Altri legami si hanno tra l'acqua che ora fa parte della struttura e acqua esterna. E' così che dalla polvere di argilla si ottiene una pasta modellabile.

Proprietà tecniche delle argille

Plasticità: dipende dalla finezza dei granuli e dalla facilità ad impregnarsi d'acqua e consente di classificare le argille a secondo della loro durezza (paste secche, dure, semidure, normali, molli, semiliquide);

Indurimento: si ottiene eliminando mediante riscaldamento l'acqua dall'argilla;

Ritiro: durante la cottura è conseguenza dell'eliminazione dell'acqua;

Porosità: è l'opposto del ritiro, per avere manufatti porosi si aggiungono all'impasto sostanze come polvere di carbone che vengono eliminate durante la cottura;

Colore: generalmente grigio, verde, azzurro, bruno, nero, varia sensibilmente durante la cottura.

Refrattarietà: fonde oltre i 1000°C;

Utilizzi particolari delle argille

Proprietà terapeutiche

Principali proprietà terapeutiche dell'argilla:

Potere assorbente: detta anche Capacità di Imbibizione è dovuta al fatto che le particelle che la compongono sono talmente piccole che la superficie totale a contatto con liquidi e gas è di dimensioni eccezionali;

Capacità di fissazione: è la capacità di fissare chimicamente sulle superfici libere molecole o ioni contenuti nel mezzo con cui viene a contatto;

Proprietà radioattive: ha la capacità di assorbire gli eccessi di radioattività di corpi con cui viene a contatto;

Proprietà rimineralizzante: dovuta ai numerosi oligoelementi in essa contenuti e al processo osmotico che permette lo scambio di ioni con le cellule dei tessuti attraverso la membrana cellulare semipermeabile;

Antibatterico naturale: l'argilla pura, seccata al sole e non contaminata è priva di microrganismi nocivi, questo la rende perfetta nell'isolare ferite aperte, impedendo la proliferazione batterica.

L'argilla espansa

L'argilla viene estratta da cave a cielo aperto e lasciata stagionare per mesi; poi viene macinata ad una granulometria proporzionata a quella richiesta e immessa in forni rotatori nei quali subisce un processo di “espansione”; infatti all'aumentare della temperatura subisce, in conseguenza dello sviluppo di CO_2 (per la presenza di CaCO_3) e di H_2O (per la presenza di caolinite e similari), un aumento di volume. La cottura vetrifica la superficie delle sferette conferendo loro elevata resistenza a pressione nonostante il suo interno sia poroso. Il materiale incandescente viene poi fatto raffreddare. L'insieme di queste sferette è proprio l'argilla espansa.

Caratteristiche

Elevata resistenza a compressione: dipende dalla resistenza a frantumazione dei granuli;

Leggerezza;

potere assorbente, potere di isolamento acustico;

Utilizzi

Pannelli fono assorbenti;

Nella produzione di calcestruzzi alleggeriti

termo-fonoisolanti

In campo vivaistico.

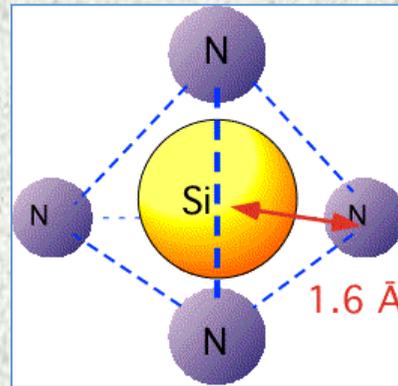


Cemento

Dal punto di vista chimico si tratta di una **miscela di silicati di calcio e alluminati di calcio**, ottenuti dalla cottura ad alta temperatura (1450 °C) di calcare e argilla oppure di marna (in questo caso si parla di cementi naturali).

Il materiale ottenuto denominato **clinker di Portland**, viene finemente macinato e addizionato con gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nella misura del 4-6% con la funzione di ritardante di presa.

Tale miscela è commercializzata col nome di **cemento Portland**; questo una volta miscelato con acqua si idrata e solidifica progressivamente.



NITRURO DI SILICIO



Il nitrato di silicio (Si_3N_4) è considerato il materiale ceramico più promettente per applicazioni strutturali ad alta temperatura. Infatti ha:

- una buona resistenza al creep e all'ossidazione,
- bassa densità ($3,2 \text{ g/cm}^3$),
- basso coefficiente di espansione termica che garantisce un'ottima resistenza agli shock termici,
- alta durezza e resistenza all'usura.

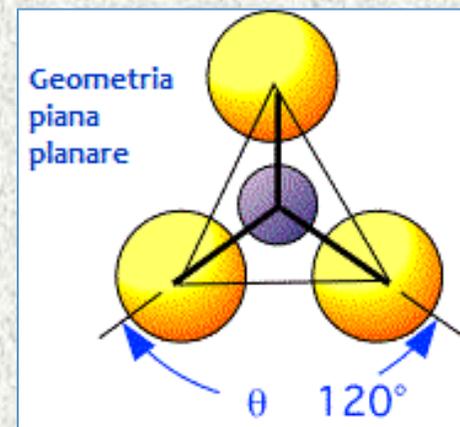
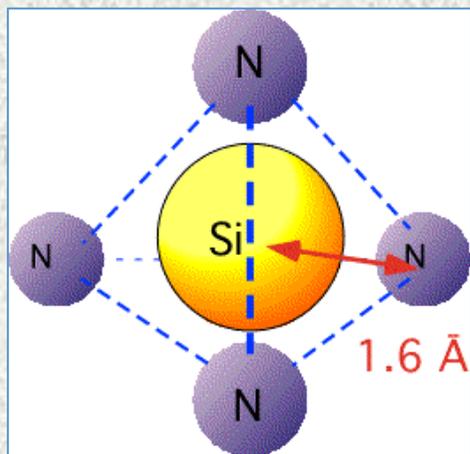
L'unico aspetto negativo sembra essere la bassa tenacità, propria dei materiali ceramici, questo aspetto può essere migliorato.



ASPETTI CHIMICI del Si_3N_4

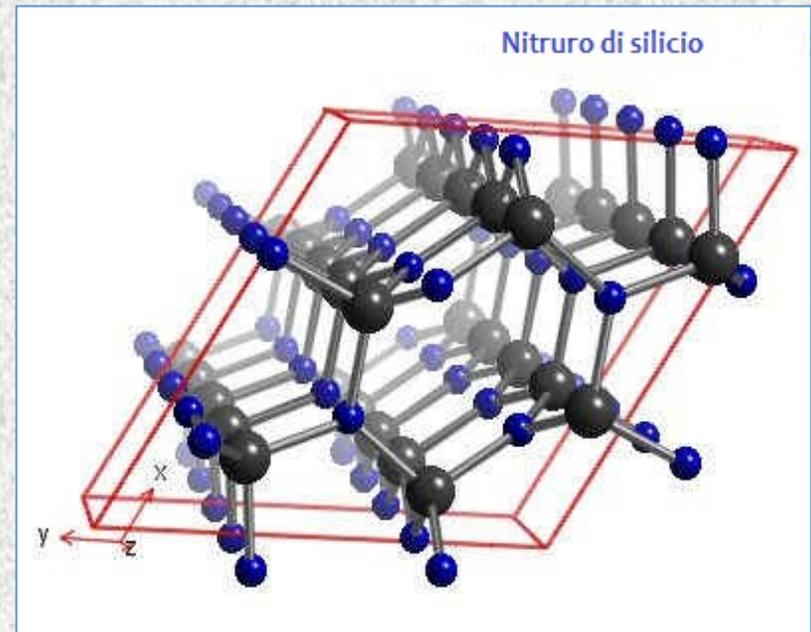
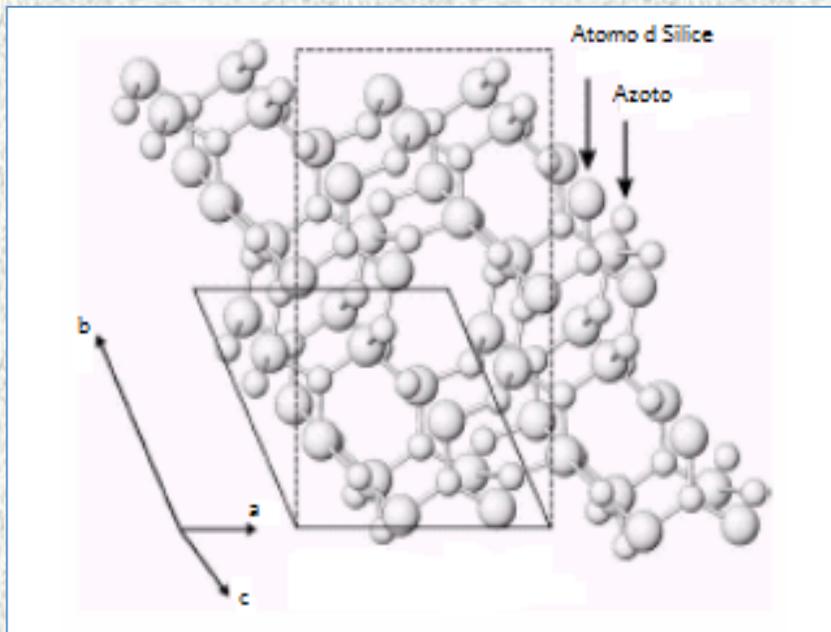
L'atomo di silicio è circondato da quattro atomi di azoto ed il legame è prevalentemente covalente.

Questo tipo di legame è molto forte ed estremamente direzionale e determina le caratteristiche di durezza e resistenza all'usura nonché il basso coefficiente di espansione termica. Infatti nei ceramici covalenti le vibrazioni atomiche sono assorbite dallo spazio nella struttura, a differenza di quello che accade nei ceramici ionici caratterizzati da un'alta densità di impacchettamento.



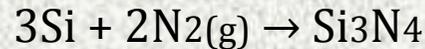
Il nitrato di silicio presenta due modificazioni cristalline, α e β , entrambe esagonali, che differiscono soltanto lungo l'asse z nella sequenza di impilamento dei piani.

La fase α è instabile ed alle alte temperature si assiste alla trasformazione irreversibile $\alpha \rightarrow \beta$.



SINTESI DEL NITRURO DI SILICIO

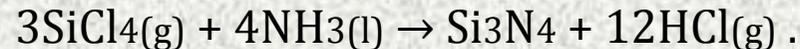
Il metodo più vecchio per sinterizzare le polveri di nitruro di silicio è la nitrurazione diretta di polveri di silicio secondo la reazione:



condotta a temperatura relativamente bassa (1350°C).



Altro metodo è la reazione in fase-vapore ad alte temperature secondo:



Si ottiene nitruro di silicio amorfo che viene poi cristallizzato tramite trattamento termico.

Il metodo più usato è la carbo-riduzione in atmosfera di azoto. I materiali di partenza sono silice e carbone che vengono fatti reagire a 1500°C in presenza di azoto; si ha prima la riduzione della silice e poi la nitrurazione. La reazione totale è:



Si ottengono polveri molto fini della fase reattiva $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,che è la più reattiva in fase di sinterizzazione proprio perché instabile.

APPLICAZIONI del Si_3N_4

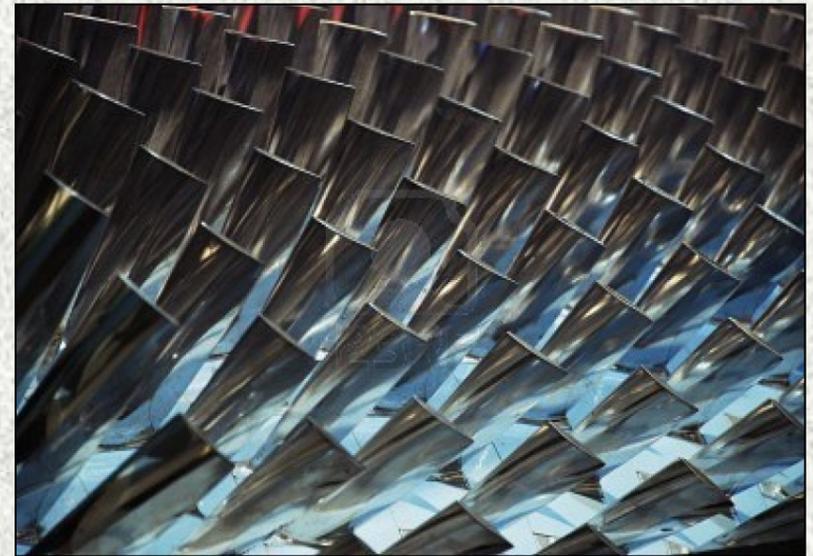
Il nitruro di silicio si presta a tutte quelle applicazioni strutturali che richiedono elevate prestazioni ad alta temperatura e resistenza all'usura. E' in genere utilizzato per anelli di tenuta, cuscinetti e sfere, bronzine.



UTILIZZO NELLE PALE DELLE TURBINE

La turbina deve resistere ad una serie di sollecitazioni:

- Temperature dei gas superiori a 1200°C per migliaia di ore
- Elevati carichi termici
- Elevati stress meccanici
- Impatti puntuali
- Carichi vibrazionali
- Reazioni chimiche
- Corrosione
- Creep e cicli a fatica



Il nitruro di silicio (Si_3N_4) sembra vincere anche il confronto con altri ceramici avanzati, come il carburo di silicio (SiC) che possiede, comunque, alte qualità.

PERCHÉ USARE IL NITRURO DI SILICIO

Il nitrato di silicio è il principale candidato a sostituire le superleghe al nichel.

Esso ha infatti

- una minore tendenza ad ossidare sopra i 1000°C,
- migliore resistenza al creep (scorrimento viscoso), in parte dovuto al fatto che le leghe di Ni hanno punto di fusione a 1450°C mentre il Si_3N_4 si dissocia (e non fonde) in Si e N_2 a 1900°C.
- Il suo coefficiente di espansione termica è di $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contro i $10 \cdot 10^{-6}$ delle leghe.

Alle precedenti qualità il nitrato di silicio associa una densità di $3,2 \text{ g/cm}^3$ mentre per le leghe al Ni la densità è di $8,5 \text{ g/cm}^3$.

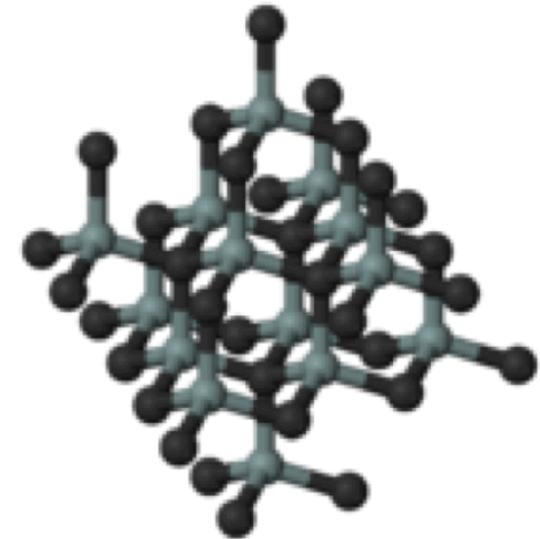
APPLICAZIONI: CUSCINETTO A SFERE CERAMICO AL NITRURO DI SILICIO

Le sfere in Si_3N_4 sono largamente impiegate in cuscinetti di precisione nel settore aerospaziale, per macchine utensili, strumenti di misura, centrifughe meccaniche, radar e missili, pompe, compressori.

Possiede un basso coefficiente di espansione termica (il 25% di quello della sfera di acciaio) ed un peso del 60% inferiore a quello dell'acciaio. Non richiede lubrificazione, resistente alla corrosione, continua ad essere efficiente a temperature che possono raggiungere 1400 °C. Offre inoltre una durezza estremamente elevata unitamente ad una finitura di eccellente precisione.



Carburo di silicio SiC



Il carburo di silicio è un materiale sintetico composto da silicio e carbonio (70% di silicio e 30% di carbonio) che si ottiene da carbone e sabbia di quarzo (ad una temperatura di 2500° C) legati insieme per formare un materiale ceramico classificato tra i materiali superduri.



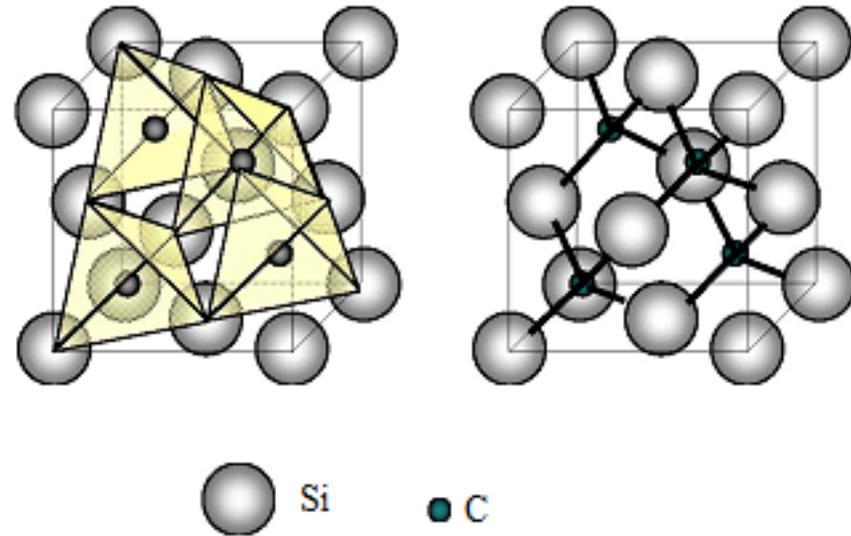
Un altro metodo di produzione consiste nella sinterizzazione reattiva, in cui il compatto di polveri acquista coesione mediante reazioni chimiche con fasi gassose o liquide:



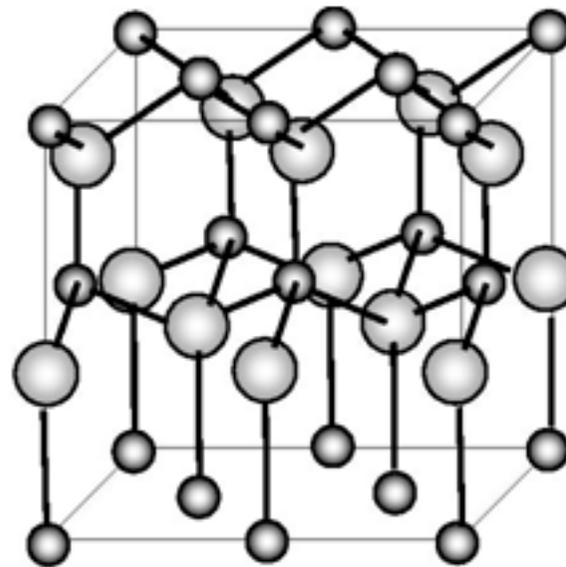
Il vantaggio di questo processo è il limitato ritiro dimensionale

(L' anione è $\text{Si}^{4-} \rightarrow r_a = 0.271$) ed il catione è il carbonio ($\text{C}^{4+} \rightarrow r_c = 0.015$)

Struttura del carburo di silicio tipo zincoblenda o del diamante. Sono evidenziati, a sinistra, i tetraedri formati dal silicio intorno al carbonio, che risultano legati attraverso i vertici.



Struttura tipo la wurtzite



PROPRIETA' & CARATTERISTICHE

Il carburo di silicio è caratterizzato da:

- Bassa densità: (3.13-3.21 g/cm³);
- Basso coefficiente di dilatazione termica lineare;
- Buona conducibilità termica;
- Buona tenacità a frattura: 3.7 MPa;
- Elevata durezza superficiale;
- Elevata resistenza a flessione: 550-850 MPa;
- Elevata resistenza a compressione: 1000-3400 MPa;
- Elevata resistenza a trazione: 310-400 Mpa;
- Modulo di Young: 430 GPa;
- Temperatura di sublimazione: 2500-2700 °C.

Tutte queste caratteristiche, unitamente alla sua struttura chimica, lo portano ad avere le seguenti proprietà:

- è inerte verso l' acqua;
- fino ai 1500°C non ossida; a temperatura superiore a 1000°C, in ambiente ossidante e/o in presenza di vapor acqueo, tende a rivestirsi di uno strato di silice che può preservarlo da ulteriori ossidazioni;
- alla pressione atmosferica non fonde ma a 2500-2700°C si decompone in vapori di silicio e grafite;
- è atossico;
- ha una conducibilità termica dieci volte superiore al valore medio dei ceramici;
- ha un' elevata conducibilità elettrica;
- ha una buona resistenza agli shock termici.

APPLICAZIONI

Semiconduttori per applicazioni nei dispositivi ad alta potenza, alta frequenza e alte temperature. Ad esempio, l'alfa SiC puro è un semiconduttore intrinseco con band gap di 3,28 eV (struttura 4H) e 3,03 eV (struttura 6H), rispettivamente.

Questo materiale si presta a sostituire leghe di nichel usate nelle pale delle turbine o negli ugelli, grazie alla loro incredibile proprietà di non deformarsi con l' aumento delle temperature.

E' anche utilizzato per la produzione di membrane ceramiche per processi industriali ed è spesso usato negli impianti nucleari, come uno degli strati per il rivestimento degli elementi di combustibile, sia nei reattori raffreddati a gas che nei reattori ad alta temperatura

I componenti realizzati in carburo di silicio trovano applicazione in svariati settori industriali, come ad esempio:

- Alberi per pompe;
- Appoggi scorrevoli utilizzati in pompe industriali ed in agitatori e miscelatori per l' industria chimica, farmaceutica ed alimentare;
- Pistoni per pompe ad alta pressione;

Anelli di tenuta meccanica, particolarmente indicati per il trattamento di fluidi abrasivi;