



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1483A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa

MATERIA: Ceramici Avanzati. Prof.Salvo

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

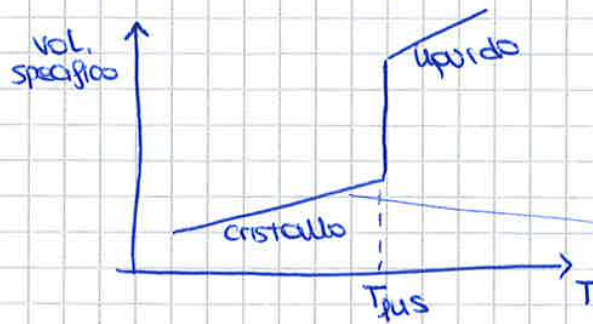
**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

INTRODUZIONE

- Applicazioni:
- aerospaziali (protezione termica e al fuoco, componenti per motori, cuscinetti)
 - ambientali (supporto per catalizzatori, filtri, membrane, sensori, tubi radiali)
 - meccaniche (cuffie, cuscinetti, tenute, valvole, guide)
 - per produzione e uso di energia (celle a combustibile, ignitori, scambiatori di calore, isolanti termici, dispositivi fotovoltaici)
 - elettiche ed elettroniche (isolanti, superconduttori, sensori, attuatori, magneti, ...)
 - telecomunicazioni (fibre ottiche, substrati, magneti, ...)
 - biomediche (protesi, valvole cardiache)
 - automobilistiche (conole, supporto per catalizzatori, dischi freno, valvole, ...)

T_g: Temperatura caratteristica dei vetri che cambia a seconda della loro composizione.

In un solido cristallino il passaggio dallo stato liquido a quello solido avviene in modo discontinuo in corrispondenza di una temperatura ben precisa (T solidificazione)

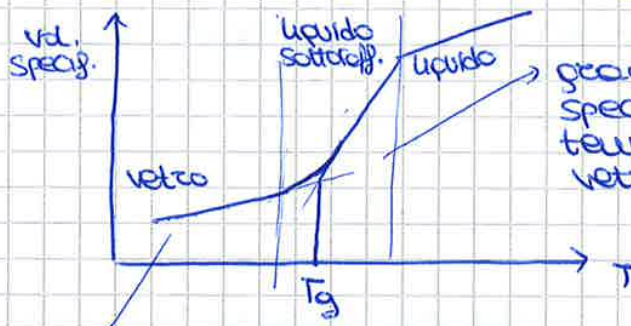


la pendenza della curva dipende dal coefficiente di dilatazione termica.

dilatazione

alla T_{gus} ho un aumento del volume perché si passa a una struttura disordinata.

In un solido amorfo il passaggio allo stato solido avviene per progressivo e continuo aumento di viscosità durante il raffreddamento, fino a completa rigidità.



graduale aumento del volume specifico centrato sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g)

dilatazione simile a quella della fase cristallina

→ parte però da un volume specifico maggiore perché i costituenti non sono ordinati

La T_g si misura all'incontro del proseguimento delle due rette.

Se misuriamo le proprietà meccaniche del materiale a T < T_g il vetro si comporta come un materiale fragile, ha un ~~modulo a T > T_g otteniamo prima un comportamento solo~~ elastico, sopra la T_g invece misuriamo uno scorrimento viscoso perché legami a forza minore si rompono e la viscosità diminuisce. (- legami = maggior movimento)

inibendo la cristallizzazione (no bordi di grano).

- COMPOSTI ORGANICI : (es... cationello)
- POLIMERI
- zolfo, selenio, fosforo

Non tutti i liquidi, se raffreddati velocemente, possono dare origine a uno stato amorfo.

La velocità di raffreddamento per ottenere un vetro dipende dalla sostanza in esame e deve essere maggiore della velocità di cristallizzazione. Bisogna poi vedere la viscosità allo stato fuso, ^{o più} deve essere molto alta (es... SiO_2 $T_f = 1720^\circ\text{C}$ $\eta = 10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$
 H_2O $T = 20^\circ\text{C}$ $\eta = 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$)

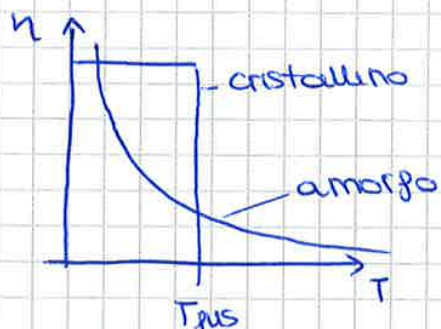
Con un liquido molto viscoso i costituenti del reticolo si muovono con estrema difficoltà e quindi difficilmente riescono a posizionarsi in un reticolo cristallino, anche se danno sufficiente tempo.

Per poter ottenere un vetro di acqua infatti dovremmo operare con una velocità estremamente alta, con la silice invece anche operando un lento raffreddamento otteniamo una struttura amorfa.

Gli ossidi formatori del vetro hanno valori di viscosità di circa $10^5 \div 10^7$ Pa·s. Gli ossidi formatori sono quegli ossidi che da soli possono formare un vetro e poi ci sono gli ossidi modificatori che influiscono sulle temperature caratteristiche del vetro, da soli questi ossidi non formano un vetro, ma possono entrare nel reticolo amorfo degli ossidi formatori. Vi sono poi degli ossidi intermedi con proprietà particolari.

I vetri ossidici seguono le regole di Zachariasen che provengono da osservazioni empiriche e danno un'idea di come miscelare gli ossidi per ottenere un vetro. Secondo questa teoria il vetro presenta una struttura tridimensionale disordinata.

Occorre conoscere la VISCOSITÀ in funzione della temperatura perché in un materiale amorfo non abbiamo un passaggio netto tra solido e liquido. Per lo stato cristallino si ha una viscosità propria dello stato solido e dello stato liquido.



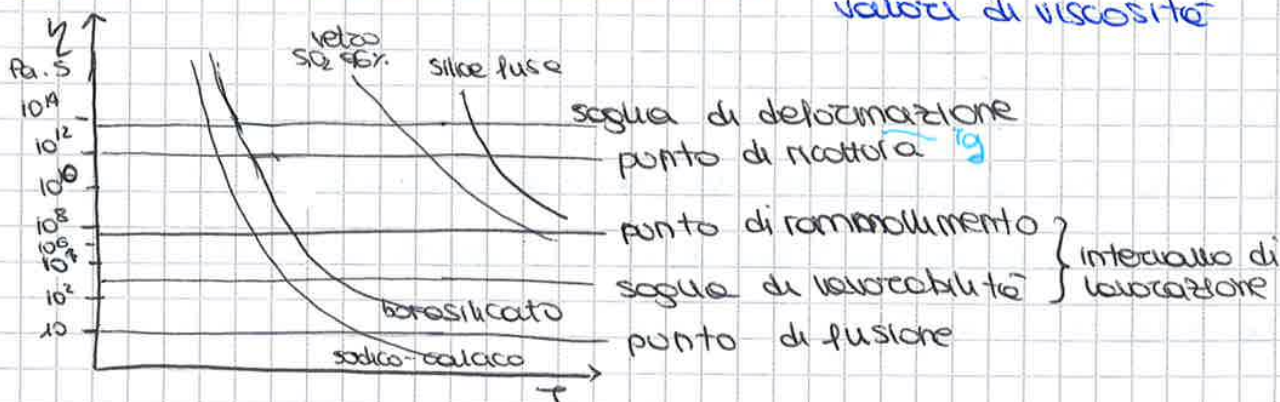
la viscosità degli amorfici decresce esponenzialmente con la crescita della temperatura secondo una curva continua
 ↓
 dovuta al fatto che non abbiamo una T_g fissa.

La viscosità è la resistenza allo scorrimento laminare, in risposta ad una sollecitazione meccanica applicata parallelamente alla superficie ed è dovuta all'attrito interno tra le varie unità strutturali che devono scorrere le une sulle altre.

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} = \frac{F/A}{dv/dy} = [Pa \cdot s] = [Ns/m^2] = 10 \text{ Poise}$$

TEMPERATURE di INTERESSE TECNOLOGICO!

corrisponde a precisi valori di viscosità



- PUNTO di FUSIONE : $\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ non si raggiunge sempre
- PUNTO di RICOTTURA : $T = T_g + 50^\circ\text{C}$ per eliminare le tensioni residue e favorire la diffusione atomica
 $\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
- PUNTO di DEFORMAZIONE : $\eta = 3 \cdot 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a T inferiori si ha fratture fragili e non si ha alcuna deformazione plastica.

$T_{ricottura} > T_g > T_{deformazione}$

- PUNTO di RAMMOLLIMENTO : $\eta = 4 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ il vetro incomincia a deformarsi sotto il proprio peso

Solo in questo caso, la resistenza a trazione può raggiungere i valori della resistenza a compressione.

Bisogna tener presente che la prova di compressione sovrastima le prestazioni del materiale che in esercizio può essere soggetto a sollecitazioni miste e può andare incontro a frattura precoce.

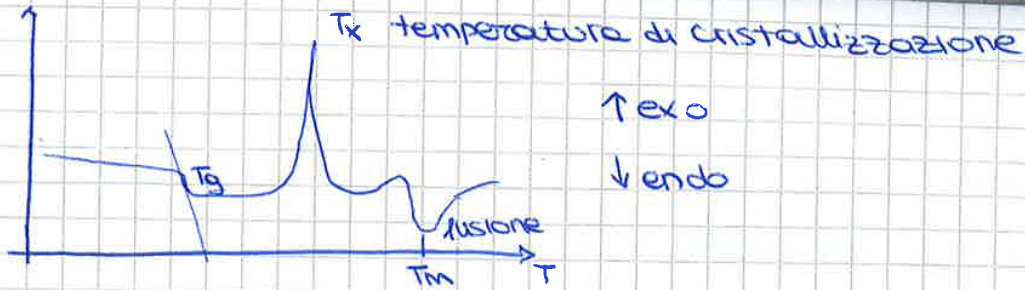
CONDUCEBILITÀ TERMICA

La trasmissione del calore nei materiali ceramici non è legata al trasporto elettronico ma è legata a un'efficace propagazione dei fononi.

Nei vetri il meccanismo di trasmissione del calore fononico è ostacolato dall'elevato disordine strutturale e quindi sono classificati come isolanti termici, ma non eccezionali (il legno e il calcinuzzo sono migliori), per questo è necessario utilizzare rivestimenti particolari sul vetro per l'isolamento termico.

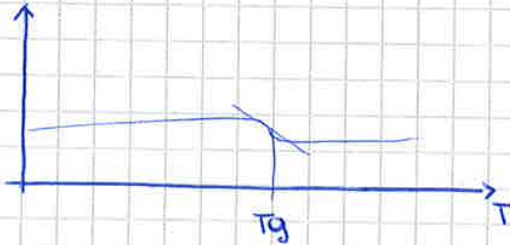
STABILITÀ CHIMICA

- elevata resistenza alla corrosione chimica (dipende però dalla composizione del vetro e dalle fasi cristalline)
- l'esposizione agli agenti atmosferici danneggia il vetro perché origina fenomeni di scambio di ioni idrogeno con ioni alcalini (sodio) formando dei sali in superficie e si formano incrostazioni sul vetro e quindi difetti che possono creare tensioni residue. l'acqua è la causa principale della fatica statica.
- l'esposizione ad alogenuri metallici: LiCl, NaCl, KI, $HgCl_2$ determinano a alta T fenomeni di devetificazione
- Reazione con gli acidi:
 - dissoluzione (HF attacca il vetro dissolvendo la matrice silicea e formando buche di silice a causa della maggior elettronegatività)
 - percolato: Non attaccano il reticolo della silice ma effettuano un'attacco selettivo degli ioni alcalini per sostituzione protonica (introducono

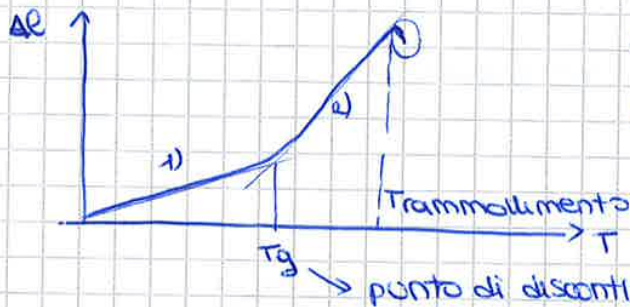


- DSC (analisi calorimetria differenziale a scansione)

misura le temperature caratteristiche del vetro (T_g, T_x, T_m)



- VISCOSIMETRIA: misura la viscosità
- DILATOMETRIA: misura il coefficiente di dilatazione termica lineare (α, K^{-1}), e rammollimento e la T_g .



- 1) come materiale cristallino
- 2) iniziano a rompersi i legami e la dilatazione aumenta

Ne materiale alla Trammollimento incomincia a collassare e la misura vede un abbassamento del picchio

Per misurare la T_g si può anche usare la misura della conducibilità ionica: prima della T_g gli ioni hanno scarsa mobilità, oltre questa temperatura si muovono.

~ TIPOLOGIE di VETRI ~

VETRO di SILICE

- Silice a 99,5%
- si ottiene per fusione di vetro di silice da fazzo purissimo a $T > 2000^\circ C$
- si impiega fino a $1000^\circ C$, trasparente a UV e IR
- bassissimo coeff. di dilatazione termica \rightarrow elevata res. a shock termico
- utilizzo: strumenti ottici, laboratori chimici ecc

~ PRODUZIONE del VETRO ~

- **PREPARAZIONE della MISCELA:**
purificazione, essiccazione, macinazione e mescolamento delle polveri, fino ad ottenere una massa omogenea
- **FUSIONE:**
T a 1500°C per 6 ore fino ad ottenere una massa fluida ed omogenea
- **AFFINAZIONE:**
eliminazione di gas e impurità mediante discesa lenta a 1200°C in 12 ore
- **FORMATURA:**
lento raffreddamento fino alla T di lavorazione (1200 - 950°C)
- **RICOTTURA:**
per il rilascio delle tensioni interne

FORMATURA dei VETRI:

- **PRESSATURA:** il pezzo di vetro è posto all'interno di uno stampo, portato a una temperatura che permette di ottenere una viscosità adeguata e mantenuta nell'intervallo di ramollimento, e poi con un pistone si dà la forma al vetro.
Per un vetro cavo, la pressione è data dall'insufflaggio di aria.
- **SOFFIATURA:** ottengo vetri cavi senza l'utilizzo di uno stampo.
Per pezzi unici o di forme complesse.
La formabilità del vetro diminuisce con il tempo.
- **FORMATURA di LASTRE PIANE - VETRO TIRATO:**
il vetro è ottenuto per tiratura meccanica della massa fluida ma non si ottiene una perfetta planarità.
Metodo in disuso, soppiantato dal vetro float

un surriscaldamento.

A seconda della latitudine e quindi del clima, bisogna scegliere vetri differenti per ridurre il consumo energetico, estivo o invernale.

CONSUMO ENERGETICO ESTIVO → limitare apporto termico solare dall'esterno
↓
VETRI ASSORBENTI
VETRI RIFLETTENTI

CONSUMO ENERGETICO INVERNALE → limitare le dispersioni termiche dall'interno
↓
VETRI ISOLANTI
VETRI BASSOEMISSIVI

VETRI ASSORBENTI

Si tratta di semplici vetri colorati con ossidi metallici (di transizione) o pigmenti ceramici che assorbono solo determinate lunghezze d'onda. Questi vetri bloccano la radiazione incidente assorbendola ma rirradiano in modo consistente l'energia assorbita verso l'interno. Il vetro rimane parzialmente opaco, facendo passare molta meno luce.

VETRI RIFLETTENTI

Mantengono temperature fresche all'interno.

Questi vetri riflettono verso l'esterno della vetrata una notevole frazione dell'energia solare incidente.

Sono prodotti come lastre piane ma vengono successivamente rivestiti per deposizione di metalli e/o ossidi metallici per:

- prolisi: il vetro viene portato a una certa temperatura, si spruzzano dei composti che reagiscono e si depositano. es. ossido di titanio (degrado)
- Sputtering catodico in campo elettromagnetico e sotto vuoto, solo per metalli e ossidi metallici (oro, Ni-Cr, InOX, ...)

l'aria nell'intercooperdine con gas speciali con minor conducibilità
come l'Argon.

Questo processo scivisce leggermente le vetri.

RETROCEMENTO

Utilizzato per solette o pareti, coperture, lucernari.

Si utilizza un armatura in calcestruzzo che ospita
piastre di vetro agganciate su una cornice metallica.
Servono per alleggerire le strutture o favorire il passaggio
della luce.

VETRI di SICUREZZA

Scelti in base ai carichi e alle azioni che possono subire

• VETRI ARMATI o RETINATI

Contengono una rete metallica all'interno. L'accoppiamento
vetro-metallico non è buona (la resistenza meccanica è
scarsa) ma permette il rallentamento del rammollimento
del vetro in caso di incendio e quindi ritardano anche la
propagazione della fiamma.

La rete mantiene le vetri in posizione e non lo fa collassare.

• VETRI TEMPRATI

In seguito ad un urto si spaccano in piccoli pezzi dai bordi
arrotondati.

Hanno un'elevata resistenza a flessione.

Sono prodotti con processi di tipo fisico o chimico che creano
nel vetro delle tensioni permanenti di compressione in
superficie e di trazione al centro.

TEMPIA TERMICA: la lastra è scaldata a una $T \sim T_{amm}$
e viene colpita da flussi di aria fredda, questo crea
dei gradienti termici e la parte esterna della lastra
si raffredda velocemente e vincola la contrazione delle

4 vetri temprati possono andare incontro a rottura spontanea, questo è dovuto alle impurezze legate ai solfuri di nichel che presentano 2 forme cristallografiche con densità diverse → cambiando fase si ha una variazione di volume. Se il cambiamento di fase avviene lungo un raffreddamento lento, non genera problemi perché non si hanno sollecitazioni. Invece, la forma stabile ad alta T , in seguito a un brusco raffreddamento rimane come forma metastabile a T_{amb} e potrebbe trasformarsi nella fase stabile a maggiore volume nel tempo, creando tensioni che provocano la rottura del vetro. Per questo serve un controllo di qualità scaldando la lancia a 200°C in modo da accelerare questa transizione.

• VETRI STRATIFICATI

Elevata resistenza all'urto

Sono costituiti da accoppiamenti di lastre di vetro grazie a un film polimerico.

Possono essere di diverso tipo in base al numero e allo spessore delle lastre che utilizza.

Si ottengono dall'unione per riscaldamento e pressaggio in autoclave di almeno due lastre di vetro con uno strato di materiale trasparente interposto (es. polivinilbutirale PVB o PVA polivinilacetato o PMMA polimetilmetacrilato o PC policarbonato). In eventuale rottura è localizzata e i pezzi di vetro formati rimangono aderenti alla plastica.

Migliori proprietà di isolamento acustico e termico.

Le lastre di vetro utilizzate possono essere temperate.

L'attenuazione delle vibrazioni è proporzionale alla massa del materiale: il vetro ha bassa densità e quindi basso potere fonoisolante (numero di decibel ridotti).

quando il campo elettrico è attivato, le sostanze elettrocromiche reagiscono generando composti colorati che modificano lo spettro di trasmissione del vetro.

Usati per il risparmio energetico e per vetrate di design.

fenomeno attivato da un impulso elettrico che genera reazioni di ossido-riduzione.

Il materiale più usato è l'ossido di Tungsteno che diventa blu

° VETRI a CRISTALLI LIQUIDI

Fra due lastre di vetro posizioniamo dei cristalli liquidi. Se sul vetro non è applicata una tensione i cristalli non sono allineati e la visuale attraverso il vetro è impedita; se si applica una differenza di potenziale, invece, i cristalli si allineano e il vetro diventa trasparente.

VETRI AUTOPULENTI

L'acqua bagna la superficie in un modo diverso.

Il vetro autopulente sfruttando l'utilizzo di materiali fotocatalitici, in particolare l'ossido di titanio, funziona da catalizzatore in presenza di un'onda elettromagnetica favorendo il degrado degli agenti inquinanti e garantendo una super-idrofobicità (l'acqua bagna poco la superficie).

Per fotocatalisi eterogenea s'intende il fenomeno di catalisi di una reazione chimica, che avviene in fase liquida o gassosa, da parte di un materiale catalizzatore solido attivato da radiazione luminosa (nel visibile o nel vicino ultravioletto). I materiali che attuano questo tipo di catalisi sono semiconduttori: GaP, GeAs, CdSe, CdS, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, SnO₂, TiO₂.

In assenza di recombinazione e' angolo di contatto con l'acqua è 90°, con l'esposizione alla luce UV raggiungiamo θ ≈ 0 dopo circa 30 minuti e il comportamento rimane per circa 2 ore.

Si inserisce allumina per migliorare la resistenza agli attacchi chimici e il carbonio che permette di ottenere la porosità.

Si miscelano le materie prime e vengono scaldate a 1900°C e viene raffreddato, macinato e vetro allo stato fuso così ottenuto ~~viene~~ poi addizionato con del carbonio (agente schiumogeno - anche il carbonio di silicio).

Il composto viene inserito in stampi e poi in un forno $800-900^{\circ}\text{C}$, cioè a una T vicino a quella di rammollimento tale per cui le gas riesce ad espandersi, ma non fluisce perché la massa vetrosa è ancora troppo viscosa. Gli stampi vengono poi sottoposti a ricottura per limitare le tensioni interne.

Questo vetro è completamente riciclabile.

FIBRE di VETRO

- CONTINUE e LUNGHE: per rinforzo di materiali polimerici
- DISCONTINUE e CORTI: per l'isolamento termoacustico (lana di vetro)

In base alla composizione hanno nomi e caratteristiche diverse. (vetro E-C-S)

Per mantenere elevata resistenza le fibre vanno rispettate.

• LANA DI VETRO:

libre di vetro discontinue tenute insieme da materiale polimerico fino a formare un materassino.

Prodotto fortemente atossico perché le fibre sono biodegradabili, secondo le normative imposte.

Utilizzato per l'isolamento termico e acustico, conducibilità termica molto bassa, eco-compatibile perché può essere riciclato, stabile in elevato range di T , ottimo comportamento al fuoco.

• PIASTRELLE CERAMICHE TPS

Vuote al 93% in volume e mescolate di uno strato vetroso

(come fase cristallina).
 da una miscela a base di B_2O_3 e SiO_2 che è sfogliabile.
 Per favorire la nucleazione eterogenea (a più bassa T) inseriamo dei germi di cristallizzazione solidi come le biossido di titanio.
 Il fenomeno di nucleazione e crescita delle specie cristalline è detta **DEVETRIFICAZIONE**.

4 nuclei di cristallizzazione possono presentare diverse morfologie a seconda della cella cristallina che stanno generando

- TT:
- polveri a fusione
 - raffreddamento rapido
 - formatura
 - riscaldato a T_1 di nucleazione
 - riscaldato a $T_2 > T_1$ di crescita

devo quindi valutare dove ho la max vel di nucleazione e quella di crescita.

Un altro esempio di **VETROKERAMICO** è ottenibile dalla smiscelazione di fasi (formazione di fasi vetrose immiscibili tra loro aventi composizione differente) che innescano il processo di nucleazione di fasi cristalline. Le fasi cristalline che si generano all'interno della matrice amorfa possono essere evidenziate da un attacco acido che porta in soluzione in modo selettivo solo la fase amorfa, facendo emergere i cristalli in essa contenuti.

VETRI PER BRASATORE

EFFETTO SERRA: l'energia trasmessa dal vetro è assorbita dai corpi
 ↓
 aumento T corpi → emissione radiazione IR
 ↓
 il vetro non è trasparente nell'IR → la radiazione rimane intrappolata e provoca il riscaldamento dei corpi

MATERIALI VETROKERAMICI: la devetrificazione si verifica se il vetro viene fatto permanere per un tempo più o meno lungo in un intervallo di temperatura in cui la velocità di cristallizzazione è elevata. La cristallizzazione può essere la presenza di nuclei sui quali i cristalli possono successivamente crescere fino a una dimensione misurabile. se non ci sono i nuclei, il materiale può rimanere amorfo.

libre → processo industriale con poca precisione.

~ FIBRE OTTICHE ~

la funzione principale di una fibra ottica è quella di guidare la luce con attenuazione minima del segnale

Mentre le fibre di vetro sono fatte da un solo tipo di vetro,

le fibre ottiche sono composte da almeno due tipi di vetro.

La fibra ottica non viene mai posata da sola!

Le fibre ottiche sono componenti fondamentali per la trasmissione della luce; guidare la luce senza dissipazione del segnale,

(la luce è anche ^{portatrice di} informazione; utilizzate per lavorare i materiali)

È quindi importante l'indice di rifrazione:

$$n = \frac{c \text{ vel. vuoto}}{v \text{ vel luce nel mezzo}}$$

ci dice quanto va veloce la luce in un mezzo specifico.

Il vetro trasmette la luce a circa $\frac{2}{3}$ della velocità della luce nel vuoto ($n = 1,5$).

Il vetro è un materiale di primaria importanza per applicazioni fotoniche (manipolazione della luce):

- trasparente alle radiazioni elettromagnetiche perché è allo stato amorfo (no RG) ma principalmente perché non assorbe (gli elettroni di valenza non sono eccitabili)
- omogeneo perché non ha bordi grano ed è amorfo
- ottenibile in varie forme e dimensioni perché portiamo del lusso
- capace di ospitare ioni attivi (ioni in grado di emettere luce se opportunamente eccitati poi ritornano al loro stato iniziale)
su questa proprietà si costruiscono i laser
- flexibile nella composizione chimica
- stabile in temperatura (dipende dalle temperature!)
per le fibre ottiche si operano a T maggiori
- stabile agli agenti chimici: il vetro non è attaccabile da nessun

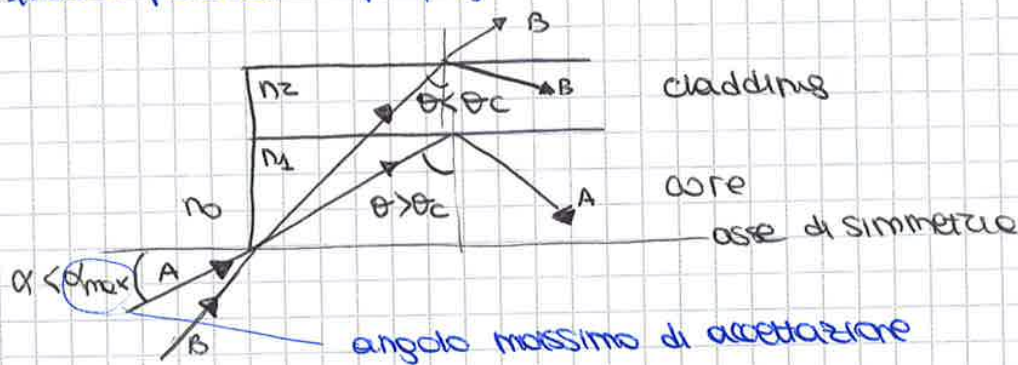
all'interno del mezzo.

L'angolo di rifrazione θ_2 dipende dall'indice di rifrazione del mezzo n_2 rispetto al mezzo n_1 .

θ_2 può aumentare non proporzionalmente all'aumentare di θ_1 fino a raggiungere un angolo limite in cui la luce viene totalmente riflessa, oltre le scale, quindi, la luce è confinata:

$$\alpha_{io} = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \begin{matrix} \text{inferiore} \\ \text{superiore} \end{matrix}$$

Per questo non tutta la luce è guidata all'interno di una fibra ottica ma solo i raggi all'interno di un determinato angolo solido, detto cono di accettazione, rispetto all'ingresso in fibra possono propagarsi all'interno della fibra.



Il valore max di α è quello che comporta $\theta = \theta_{critico}$:

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin \frac{\pi}{2} \Rightarrow \pi R$$

$$n_0 \sin \alpha = n_1 \sin \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \text{ all'interfaccia}$$

$$\sin \alpha_{max} = \frac{n_1 \cos \theta_c}{n_0} = \frac{(n_1^2 - n_2^2)^{1/2}}{n_0} = \frac{NA}{n_0}$$

Apertura numerica: $NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$

parametro fondamentale della fibra ottica perché α_{da} è l'angolo massimo di accettazione; maggiore è NA, maggiore sarà α_{max} e quindi sarà più ampio il cono di accettazione.

Giocherà quindi sugli indici di rifrazione del core e del cladding convoglio più o meno luce.

La luce all'interno di una fibra ottica si propaga secondo

FABBRICAZIONE:

Per ottenere una buona fibra ottica è necessario disporre di materie prime di buona qualità, cioè con purezza elevata perché la presenza di impurezze altera le proprietà ottiche della fibra ottica.

Varie metodi per la produzione:

- per filatura diretta della fibra → metodo del doppio crogiolo
- per filatura di una preforma → ^{ottenuta per:} "rod-in-tube" o per CVD.

Studiamo l'accoppiamento core-cladding:

- $n_{cl} < n_{core}$ per avere TIR
- $T_{g,cl} < T_{g,core}$ per avere adesione del cladding mentre lo tiriamo di modo che si schiacci sul core.
- $T(\eta = 10^9 Pa \cdot s) < T_x$ la filatura della fibra deve essere condotta a una temperatura tale che la fibra non cristallizzi
- $\alpha_{cladding} \approx \alpha_{core}$ deve avere stesso coefficiente di espansione termica per non avere tensioni all'interfaccia.

METODO DEL DOPIO CROGILOLO

Due crogioli di platino ($T_{fus} \sim 1780^\circ C$) concentrici (per vetri non di silice pura $T_{fus} \sim 2000^\circ C$): all'interno di quello più interno introduciamo la core fusa e in quello esterno la cladding fusa.

In questo modo la core fluisce nel cladding e con una rastremazione abbiamo la traggio della fibra.

La fibra viene tirata alla temperatura ottimale di lavoro.

Ogni manufatto di vetri deve essere sottoposto a ricottura (annealing) subito dopo la formatura per distendere le tensioni residue, altrimenti si cracka e si frattura nel giro di pochi minuti.

a chiudersi ($T \sim 2000^\circ\text{C}$)

Si inserisce GeO_2 nel core perché aumenta l'indice di rifrazione, fluoro e boro invece lo abbassano.

La filatura della preforma avviene in una torre di filatura: ^(fino a 25 m/h)
 la preforma è tenuta da un mandrino e posta in un forno.

Vi è un controllo dello spessore della fibra con un misuratore ottico e un meccanismo di rivestimento e di avvolgimento.

Il forno tubolare fornisce l'energia termica necessaria.

I parametri da controllare sono:

- temperatura del forno

- velocità di avanzamento (nutamento)

- velocità di avvolgimento

$$L_{\text{fibra}} = L_{\text{preforma}} \left(\frac{\phi_{\text{preforma}}}{\phi_{\text{fibra}}} \right)^2$$

Le fibre ottiche in silice commerciali sono filate a velocità fino a 10 m/s.

Il taglio o la saldatura laser offre il vantaggio di poter agire a distanza e di non avere limiti di velocità legati alla meccanica.

~ INDICE DI RIFRAZIONE ~

$$n = \frac{c}{v} \text{ vel nel vuoto} \geq 1$$

$$v \text{ vel nel materiale}$$

Nei metalli pesanti aumentano l'indice di rifrazione

La luce è caratterizzata da fotoni che si propagano come onde elettromagnetiche e la sua propagazione all'interno del materiale avviene per mezzo dell'interazione con il materiale stesso. La propagazione della luce induce una polarizzazione temporanea del materiale.

Per questo l'indice di rifrazione è correlato al momento di dipolo elettrico temporaneo indotto dall'interazione della luce con gli atomi e le molecole del materiale: -eq. di Lorentz.

$$\frac{(n-1)V}{n^2+2} = N_A \alpha \quad \text{polarizzabilità}$$

l'indice di rifrazione varia con la lunghezza d'onda al suo aumentare n diminuisce. Per una radiazione a lunghezza d'onda più grande, questo avrà n più piccolo e quindi velocità maggiore.

DISPERSIONE

è la variazione dell'indice di rifrazione con il variare della lunghezza d'onda.

La dispersione corrisponde a una diminuzione di n con l'aumentare di λ .

Questo è un problema nelle telecomunicazioni.

NUMERO di ABBE: indice della dispersione del vetro

$$V_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

Flint n_F - crown n_C $\propto \frac{1}{\text{dispersione}}$

più è piccolo, maggiore sarà la dispersione.

$n_F \rightarrow$ alta dispersione

$n_C \rightarrow$ bassa dispersione

- Vibrazione molecolare:

$$\alpha(\bar{\nu})_{IR} = \alpha_0 e^{-\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}_2}} \rightarrow \text{dipende dall'energia fononica}$$

- diffusione di Rayleigh:

$$I_{RS}(\lambda) = \left(\frac{8\pi^3}{3\lambda^4}\right) \left[\left(\frac{dn^2}{d\rho}\right)^2 (\rho)^2 + \sum \left(\frac{dn^2}{dc_i}\right) (c_i)^2 \right] dV$$

cioè dipende dalle fluttuazioni, sempre presenti, di composizione (c_i) e di densità (ρ). \rightarrow Non è mai eliminabile:

$$I_{RS}(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^4}$$

Al più piccola è la lunghezza d'onda, maggiore è la diffusione di Rayleigh.

ESTRINSECA!

È dovuta a:

- impurezze:
 - ioni di metalli di transizione: il loro contributo alle perdite è dovuto alle transizioni elettroniche tra orbitali d aventi differenti livelli energetici. Non meno che ci spostiamo nell'infrarosso, diminuiscono. Non è possibile eliminare queste impurezze nell'MCVD per questo si utilizzano i precursori.
 - acqua: il suo contributo alla perdita è dovuto alla vibrazione del legame O-H e al suo accoppiamento con le legami metallo-ossigeno.

Sia per Rayleigh sia per gli ioni di metalli di transizione è meglio trasmettere nel vicino infrarosso, ma l'acqua preferisce nel visibile \rightarrow c'è una finestra di assorbimento di lunghezza d'onda che mostra la perdita minima di attenuazione varia da vetro a vetro in base ai suoi costituenti.

Le due finestre di assorbimento principali sono 1310 e 1550 nm (la prima individuata era sui 700)

LUMINESCENZA, LASER, etc.

La **LUMINESCENZA** è il processo mediante il quale una sostanza assorbe energia e poi spontaneamente emette radiazioni nel campo visibile.

Se l'emissione avviene:

- entro 10^{-8} s dall'eccitazione → **FLUORESCENZA**
- dopo 10^{-8} s → **FOSFORESCENZA**

I materiali utilizzati sono detti **fosfori** e assorbono radiazioni ad alta energia e emettono radiazioni a energia minore, ma maggior lunghezza d'onda.

La **FLUORESCENZA** si interrompe appena toglgo la sorgente, invece la **FOSFORESCENZA** continua a lungo.

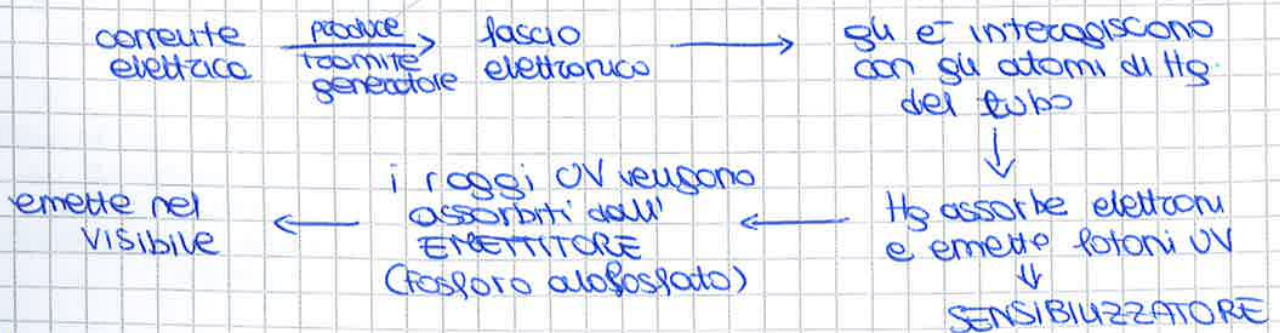
Generalmente i fosfori sono fatti di una struttura cristallina di ZnS , $ZnSiO_4$, e uno ione drogante (di metalli di transizione o di lantanidi (Pb^{2+} , Eu^{2+} , Mn^{2+} , etc) e un sensibilizzatore (assorbente e trasmette energia allo ione che emette):



↓ secondo drogante

LAMPADA a FLUORESCENZA:

conversione di fotoni a minor λ in fotoni a maggior λ



↓ Tubo catodico rivestito internamente di fosforo, contiene Mercurio e argon. A seconda del drogaggio del fosforo avviene emissione di colori diversi

↓ questa è una **FOTOLUMINESCENZA**: eccitazione da parte di fotoni

Per far sì che avvenga si opera il POMPAGGIO: si somministra energia al laser.

↓
 Gli atomi sono mantenuti allo stato eccitato mediante uno stimolo elettrico o luminoso.

Per poter funzionare, il laser ha quindi bisogno di:

- un mezzo attivo in grado di emettere fotoni se opportunamente stimolato
- una camera delimitata da due specchi, di cui uno a riflessione totale e l'altro quasi totale
- un sistema di pompaggio.

Le laser normalmente non lavora su due livelli, ma su tre, perché se no non è possibile il pompaggio.



È quindi un processo a cascata, che parte da una prima emissione spontanea, che poi ne stimola altre; i fotoni così prodotti vengono riflessi da uno specchio completamente riflettente, tornano indietro stimolando altre emissioni ed arrivano ad uno specchio parzialmente riflettente che ne fa uscire solo alcuni come fascio laser. Devo mantenere qualche fotone dentro per avere nuove emissioni stimolate.

4) differenti tipi di laser si distinguono in base allo stato di aggregazione del materiale attivo:

- laser a solido, a cristalli, a semiconduttori
- laser a liquidi (topolare totale)
- laser a gas (suddivisi in base al tipo di gas: neutro, monoatomico...)
 ↓
 laser a CO₂ per topolare lamiera

Applicazioni: - lavorazioni di materiali laser

- misurazioni industriali, civili, ambientali
- telecomunicazioni
- applicazioni mediche
- applicazioni nei laboratori di ricerca
- Spede laser

~ AMPLIFICATORI IN FIBRA OTTICA ~

Il segnale sopravvive solo per 200 km poi c'è bisogno di una stazione di rigenerazione che riceve un segnale luminoso, lo traduce in uno elettrico e poi nuovamente luminoso.

Deve essere alimentata da energia.

Gli amplificatori permettono la rigenerazione del segnale ottico senza passare allo stato elettrico → amplificazione ottica diretta.

Si utilizza un laser senza specchi mantenuto elettricamente allo stato eccitato. I fotoni che arrivano causano emissione stimolata e proseguono senza fermarsi causando fotoni identici e in fase.

La sezione di fibra ottica è drogata con Erblio (terza terra rara) che emette alla λ alla quale la silice ha la minima attenuazione del segnale. → a 1550 nm (finestra a minor dispersione)

Dopo l'amplificatore si mettono dei filtri per eliminare gli inevitabili fotoni emessi per emissione spontanea.

LASER RUBINO

allo stato solido

emette nel visibile

pompato otticamente

opera ad impulsi

su 3 livelli

LASER Nd-YAG

≡

emette nel vicino infrarosso

≡

opera in continuo o ad impulsi

su 4 livelli

L'erblio rappresenta la terza terra rara ideale per l'amplificazione ottica perché emette alla lunghezza d'onda alla quale la silice presenta la minima attenuazione del segnale

↓
1550 nm (seconda finestra a minor dispersione)

Altre filtri interessanti, con dimensioni più imponente, sono i filtri
Tipo CANDELA utilizzati per filtrare i gas caldi nelle centrali
termiche, a letto fluidizzato sotto pressione (PFBC).

I gas caldi attraversano l'elemento filtrante, escono depurati
e i depositi accumulati vengono rilasciati sul fondo della candela.
Anche in questo caso è necessaria la rigenerazione, ottenuto
inviando aria a T_{amb} in senso opposto.

Sono fatti in carburo di silicio

Per le membrane per la filtrazione dell'acqua si utilizzano
materiali diversi come allumina, zirconia e trioma.

La porosità influisce però sulle proprietà meccaniche del materiale:
la resistenza a compressione diminuisce, come anche il modulo
elastico, la conduttività termica e la densità. La resistenza
agli shock termici invece aumenta con l'aumentare della porosità
fino a un certo livello. La resistenza alla corrosione diminuisce
perché essendoci maggior superficie esposta avviene maggiori
reazioni. Solo la dilatazione termica resta costante,
è insensibile alla porosità. La resistenza a flessione
diminuisce in modo esponenziale al crescere della porosità.
La curva di shock termico in funzione della porosità si
descrive determinando opportuni coefficienti (R , R'' , R''') definiti
tramite prove.

Anche la durezza diminuisce con una legge esponenziale decrescente
all'aumentare della porosità.

Mecanismi di filtrazione:

- Filtrazione meccanica in superficie (CAKE FILTRATION): i pori in
superficie sono più piccoli degli elementi da filtrare

questi filtri sono prodotti da una schiuma polimerica (poliuretano) impregnata da una base ceramica (~50wt%) e successivamente essicata affinché avvenga sinterizzazione e la schiuma si elimina alle alte temperature.

Le schiume ceramiche sono caratterizzate da bassa densità, limitata conducibilità termica, ridotta costante dielettrica, elevata resistenza agli attacchi chimici ad alta temperatura e agli shock termici.

Inconveniente: all'interno della porosità rimane un residuo, cioè un difetto.

- mezzo corrosivo allo stato fluido: più complicato e più pericoloso.
- gas: corrosione a caldo per effetto di gas caldi
- liquido:
 - soluzione: numero limitato di problemi (solo se sono acide o ricche di ioni)
 - fuso: caratterizzato da alte temperature, il livello energetico sarà vicino all'energia di legame e quindi molto sensibile.
 - metallo
 - fuso ionico (sali fusi o vetri fusi)

Analizziamo la LOCALIZZAZIONE della CORROSIONE; può creare problemi inattesi.

Risultano avvenire sull'intera superficie (dentro le porre) tra il ceramico e l'operante; in questo caso si possono ideare sistemi che tengono sotto controllo il processo.

Caso più difficile è se la corrosione è localizzata:

- selettivamente a bordo porre, per via del maggior vuoto che velocizza la diffusione.
- di fasi secondarie (potrebbero essere non ben distribuite)
- casuale.

Le ultime due generano un prodotto di corrosione che può essere catalizzatore del processo stesso.

Per tutti questi meccanismi il prodotto di corrosione può creare altri problemi, in base al suo stato fisico: solido (adens o fessurati), liquido o gassoso (no interazione ulteriore con il materiale)

La corrosione dei materiali ceramici è caratterizzata da:

- meccanismo quasi mai univoco poiché i nostri materiali non sono costituiti da una sola fase, e questo rende difficile controllarne e prevedere il processo.
- spesso è un fenomeno superficiale
- sensibile ai difetti di volume e a tutto quello che può produrre

CORROSIONE allo STATO SOLIDO:

In molte applicazioni, due solidi dissimili possono venersi a trovare in contatto e può manifestarsi corrosione.

Violano le leggi viste per la sintesi, ma si genera un prodotto che non vogliamo.

Si attiva un meccanismo di diffusione o interdizione chimica indotta dal gradiente di potenziale chimico e a quello di concentrazione della specie diffondente.

La diffusione chimica nel verso opposto produce uno strato di reazione interfaciale: una volta formato la reazione procede solo per diffusione delle specie chimiche attraverso questo strato. Le reazioni possono essere di scambio, o di addizione.

Per una reazione solido-solido definisco il grado di avanzamento della reazione: $\Delta m = kA$ e la profondità di penetrazione della corrosione: $P = (M/\rho \Delta t)$

Le reazioni più problematiche sono le reazioni acido-base.

L'allumina presenta un problema in quanto è un ossido anfotero cioè si comporta sia da acido sia da base.

Un materiale acido deve essere separato da uno basico attraverso uno neutro (soprattutto per i refrattari).

CORROSIONE da PARTE di LIQUIDI: da vetri fusi, sali fusi, metalli fusi, soluzioni acquose. Se la reazione dà origine a un prodotto incongruente con il materiale che lo ha generato: il mezzo rimane liquido intorno al materiale che sta degradando diluendo il prodotto di reazione che quindi si può allontanare per diffusione o può riformarsi e ridisciogliersi nella massa liquida. Se la dissoluzione è indiretta / incongruente / eterogenea, il prodotto di reazione è meno solubile del solido che viene

sale sul ceramico.

Altro esempio: gli ossidi di sodio (^{derivanti da} carbonati o solfati) sulla silice, danno origine a silicati di sodio (materiali più bassofondenti rispetto alla silice di purezza).

Nel caso di metalli fusi:

Questo attacco, ha maggiori vincoli per via delle reazioni che possono verificarsi: il metallo non deve ossidarsi mandando in soluzione il prodotto di reazione.

Grande attenzione nelle colate di Mg, Al e Ti, perché hanno grande affinità con l'ossigeno

Nel caso di soluzioni acquose:

↳ silicati ^{a basso grado di polimerizzazione} sono i più sensibili al dilavamento

CORROSIONE DA GAS

È simile al caso della corrosione da liquidi ma molto veloce e più critica: corrosione da mezzo fluido con viscosità molto bassa ed elevata capacità di penetrare le materiale.

- > porosità - > permeabilità del gas
- cinetica complessa (diffusione - reazione - desorbimento - decomposizione - allontanamento, ecc.) → + parametri sommati

Es. - ossidazione

CORROSIONE SOLO VUOTO

Ad alta temperatura e bassa pressione si staccano pezzi dalle superficie.

Vaporizzazione componente o incomponente (gas con stessa composizione o diversa dal solido), diretta (il solido si decompone nei suoi elementi costitutivi) o selettiva (nei ceramica multicomponenti)

Tuttavia comunque presenta maggior resistenza a corrosione rispetto a tutti gli altri materiali ceramici.

- Applicazioni:
- componenti strutturali ad alta temperatura (scambiatori di calore, tubi, motori)
 - navicelle per fusione di metalli; cerniere, giunzioni, stampi
 - componenti abrasivi per finitura
 - rivestimenti, pompe, cuscinetti e tenute che lavorano con liquidi corrosivi
 - filtri per l'industria chimica, condensatori
 - giubotti antiproiettile
 - materiali compositi come fibre

Il carburo di silicio ha diverse strutture cristalline: a temperatura ambiente stabile è β -SiC cubica e intorno a 2000°C si ha una trasformazione irreversibile che porta ad ottenere α -SiC esagonale. Quindi se la sintesi avviene ad alta temperatura, non si ha cambiamento di fase.

Diversi metodi di SINTESI (≠ sinterizzazione) delle POLVERI:

- carboidazione della silice ad alta temperatura:



- reazione diretta tra Si e C ad alta temperatura



- CVD: sintesi + sinterizzazione ~~tra~~ dei reagenti chimici:

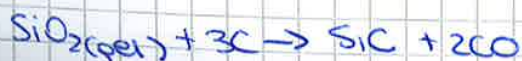


Si possono aggiungere C e Boro che rivestono le polveri

- Reazione a base $T \sim 130^\circ\text{C}$



- sintesi a partire da gel di silice:



- preforma + liquido
- miscela di polveri ad alta temperatura.

Il carburo di silicio viene prodotto partendo da una preforma di carburo di silicio e carbone (le polveri sono compattate con una pressa) con una porosità in cui si infiltra silicio liquido a $T \sim 1450^\circ\text{C}$ dove il silicio reagisce con il carbonio. Questo metodo va bene perché il silicio ha una molta bene sia il SiC sia il C. Otteniamo con porosità residua circa nulla.

Con questo non è possibile portare a reazione tutto il silicio perché le dosi non sono stechiometriche. Sopra 1900°C questo materiale subisce creep, quindi va utilizzato a basse temperature.

NITRURI:

NITRURO DI BORO: (BN)

Come per il SiC, è ottenibile in due forme: esagonale utilizzato come isolante elettrico in ambienti corrosivi ad alta T e come lubrificante, e cubico con elevata durezza e conducibilità termica usato per gli utensili.

NITRURO DI SILICIO Si_3N_4

- bassa dilatazione termica
- ottima resistenza allo shock termico
- elevata durezza
- usato per la resistenza all'usura.
- si decompone a $1800-1900^\circ\text{C}$ in azoto e silicio, e questo può essere un problema nella sinterizzazione, che richiede alte temperature in quanto è prevalentemente composto da legami covalenti (~70%)

La struttura assomiglia al tetraedro della silice in cui l'ossigeno è sostituito dall'azoto.

In questo caso abbiamo due fasi cristalline α e β ma entrambe esopoli in cui la fase α è più stabile a basse temperature ed è più dura mentre la fase β si forma sopra

questo facilmente può portare alla fuoriuscita di un vetro tra le particelle.

- Reaction Bonding

Si fa reagire una polvere di silicio con non più un liquido infiltrato, ma dell'azoto gassoso.

In questo modo otteniamo un nitrato di silicio molto puro senza fare vetrata intergranulare, ma un'elevata porosità residua pari a circa il 15%.

Il nitrato è nullo perché il nitrato cresce all'interno delle porosità intorno al silicio, ma lasciando del poro tra una particella e l'altra di silicio.

Con hot pressing si può aumentare la densità, abbassando la porosità residua sotto il 5%.

- Pressatura a caldo

La pressatura può essere uniaassiale o isostatica, con la seconda otteniamo praticamente la densità teorica.

La pressatura a caldo garantisce una densificazione prossima a quella teorica, riducendo la porosità residua.

Andando a $T > 1900^\circ\text{C}$ si utilizzano atmosfere di azoto, per evitare la decomposizione del nitrato.

- Utilizzo di additivi ossidici - sinterizzazione in fase viscosa

Aggiungendo Al_2O_3 , V_2O_5 , MgO è possibile, ad alta temperatura ($T \sim 1800^\circ\text{C}$), indurre la reazione con la silice che ricopre le particelle fino a formare una fase vetrata con viscosità sufficientemente bassa da permettere l'infiltrazione per capillarità del liquido nelle regioni libere a bordo grano.

Questa fase a bordo grano deve avere temperature caratteristiche piuttosto elevate per avere resistenza allo scorrimento viscoso, deve coprire il nitrato di silicio (8-90) per permettere

a ponti atomi di N vengono sostituiti da O. ^{ovvero cationi in} → posizione interstiziale
da sinterizzazione del silon α e β si ottiene in presenza di
fasi vetrosa indotta che ^{destruttura} aumentando la resistenza
meccanica ad alta temperatura.

OSSIDI: I silon sono materiali utilizzabili fino a 1000°C

OSSIDO di TITANIO: TiO_2 e Ti_2O_3 → densità più alta

- Utilizzi: - guide fili nell'industria tessile
- massivo o bulk

Ma Ti_2O_3 è conduttore elettrico.

ALUMINA: Al_2O_3

Tipico materiale refrattario ceramico perché ha una buona
resistenza alle alte temperature e agli agenti chimici e alla
corrosione.

- elevato modulo elastico
- la resistenza meccanica dipende dalla temperatura
- Grazie all'elevata resistenza all'usura e all'abrasione, viene
usata come guide fili nell'industria tessile, allungando il tempo
di vita dei componenti

Vengono prodotti anche coni di filatura.

Caratteristiche richieste: stabilità dimensionale, Bassa ripositività
superficiale, limitato danneggiamento dei filati, azione costante,
velocità di filatura.

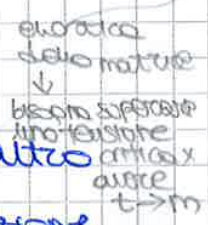
Altri materiali usati in questo campo sono zirconia, nitruro
di silicio e carburo di silicio.

- Usata anche in campo biomedico
- laborazione meccaniche (utensili per finitura di metalli, vetri, porcellane)

L'Alumina può essere SINTERIZZATA con o senza fase liquida.
Per ridurre l'eccessivo ingrossamento del grano ^{dato dall'elevata T di sinterizz.} si utilizza ossido
di Neopresio che seppera a caldo grano come fase solida e blocco

La sintesi avviene ad alte temperature, ottenendo la fase cubica, ottenuta la porosità richiesta, abbassiamo la temperatura e operiamo un trattamento di invecchiamento: dalla fase cubica per nucleazione e crescita si ottengono grani della fase tetragonale. La dimensione dei grani deve essere inferiore alla soglia critica per la trasformazione martensitica, quindi bisogna regolare adeguatamente il tempo di invecchiamento. Raffreddando fino a T_{amb} vale a dire che la fase tetragonale rimane metastabile, questo è possibile grazie a una compressione ^{elastica} del grano tetragonale da parte della fase cubica.

Disperdendo la fase t in una matrice inerte impedendo la trasformazione con un'orientazione precipitati di fase tetragonale tuttavia non devono essere nemmeno troppo piccoli perché se no non danno rafforzamento, i precipitati t sono tutti allineati; orientazione tra le fasi t e c .



Si può prendere la PSZ o la zirconia dispersa in un altro materiale come l'allumina per sfruttare la trasformazione martensitica in modo da aumentare la tenacità del materiale.

Se una cricca si propaga nel grano tetragonale, all'apice della cricca si verifica una concentrazione delle sollecitazioni, questo effetto, se sufficientemente alto può permettere la trasformazione da tetragonale a monoclinica. Questo determina un'espansione del materiale, comprimendo la cricca, che per propagarsi dovrà superare questa compressione.

Grani tetragonali troppo piccoli: non tendono a trasformarsi e quindi non sono efficaci nel ridurre le cricche; grani troppo grandi si trasformano prima, nel raffreddamento.

Appositamente per, durante l'invecchiamento, si può scegliere di superare la soglia critica in modo da ottenere tanti grani omogenei che al raffreddamento si trasformano creando microfessure che riducono la resistenza a trazione ma determinano anche un allungamento del percorso della cricca 32

UTENSILI da TAGLIO

- Proprietà Richieste:
- elevata durezza ad alta temperatura
 - elevata resistenza all'abrasione e all'usura
 - elevata tenacità e resistenza all'impatto
 - stabilità chimica: non devono reagire
 - modulo elastico elevato
 - buona finitura superficiale
 - geometrie opportune

- Si dividono in:
- acciai per utensili
 - carburi cementati ($WC-Co$, $TiC/TiN-Co, Ni$)
 - ceramiche (ossidi⁽²⁾, compositi⁽¹⁾, Si_3N_4 , Al_2O_3 ⁽²⁾)
 - extra-duri (nitruro di boro, diamante)
- +durezza ↓

Tutti gli utensili da taglio sono normalizzati.

CERAMICI:

aumentare la refrattarietà, la resistenza al ~~la~~ degrado chimico, la resistenza all'usura e la velocità di taglio (produttività)

- Si dividono in:
- ossidi: Al_2O_3 / $Al_2O_3 + ZrO_2$ / $Al_2O_3 + TiC$ / $Al_2O_3 + ZrO_2 + TiC$ / $Al_2O_3 + SiC$ - whisker

Sono utensili a base di alluminio, formati per pressatura e successivamente sinterizzati.

Presentano elevata durezza a caldo e res. all'ossidazione, notevole stabilità chimica, minor tendenza ad aderire ai metalli, buona finitura superficiale.

- NON OSSIDI: Si_3N_4 + ...

Sono utensili a base di nitruro di silicio

Presentano elevata durezza anche a caldo, elevata resistenza allo shock termico, velocità di taglio intermedie

carburo cementato WC-Co : Widia

- WC fornisce la superficie di taglio ma è fragile
- Co aumenta la tenacità con una matrice duttile che rallenta la propagazione di cricche.

carburo cementati TiC/TiN cermet HT

- miglior resistenza all'usura ma suscettibili allo shock termico.
- TiC migliora da WC in velocità e resistenza all'usura
- matrice di lega Nichel-Molibdeno
- per lavorazioni di metalli duri

MATERIALI EXTRADURI :

DIAMANTE:

- basso coefficiente di attrito, elevata resistenza all'usura, fragile
- utensili diamantati (anima d'acciaio + corona diamantata)
- può essere utilizzato come rivestimento policristallino o come monocristallo.

MATRICE IN COBALTO : - elevata tensione di snervamento, durezza, tenacità ; basso modulo elastico

durante il taglio, le punte di diamante si usurano e si staccano, per cui è necessario che si consumi anche la lega metallica in modo che nuove punte si scoppino e vadano a sostituire quelle staccate.

Giunzione cromo - acciaio : - per bruciatore

- saldatura a laser
- sinterizzazione.

- non si formano carburi
- hot pressing

limiti : non tagliano le leghe ferrose a causa dell'affinità chimica, a $T > 700^{\circ}\text{C}$ il diamante si trasforma in grafite.

Il cobalto però è tossico e costoso

MATRICE A BASE TITANIO : formazione di carburi, riduzione del

modulo elastico, riduzione dei costi, minor tenacità, sinterizzazione in vuoto, miglior resistenza all'abrasione e durezza, = lega flessibile

GIUNZIONI

Se è possibile, la giunzione va evitata (la giunzione è una zona di discontinuità)
La scelta del tipo e del materiale di giunzione dipende dai materiali da giuntare e dalle applicazioni.

Applicazioni: - industria aerospaziale per le alte temperature

- industria nucleare
- celle a combustibile ossido solido
- industria automobilistica
- campo biomedico
- costruzioni
- giunture di design

Si ricorre a una giunzione quando c'è l'impossibilità di costruire una struttura monolitica = quando si devono accoppiare parti di materiali diversi

- Tipi di giunzioni:
- tra componenti dello stesso materiale
 - tra componenti di materiali diversi
 - giunzioni permanenti o temporanee.

Le giunzioni implicano la presenza di un'interfaccia tra i materiali da unire. Nel caso di materiali differenti si ha una discontinuità delle proprietà dei materiali all'interfaccia di giunzione.

All'interfaccia variano:

- proprietà cristallografiche
- proprietà elettroniche
- proprietà meccaniche
- proprietà termomeccaniche ($\neq \alpha$)
- proprietà termodinamiche (prodotto di reazione)
se non sono in eq i materiali reagiscono e generano

Le proprietà di una giunzione dipendono da quali discontinuità si riceve o minimizzano

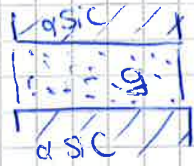
Esistono diversi metodi di Giunzione:

- Meccanica (a incastro): viti, bulloni, ... - permanente o semip.
- Diretta: non interpongo un terzo materiale di giunzione, i due materiali sono simili e compatibili
- Saldatura (laser, fazione, microonde) }

Il laser può essere focalizzato su aree molto piccole per avere alta precisione

ETA molto ridotta.

Si possono saldare forme geometriche complesse.



se $d_g > d_{SIC} \rightarrow$ Trazione della giunzione all'interfaccia: cricche \perp alla giunzione

se $d_g < d_{SIC} \rightarrow$ Compressione della giunzione: cricche // all'interfaccia



con migliore

- ULTRASUONI: i due pezzi da saldare sono in compressione tra loro e si fanno oscillare tramite ultrasuoni producendo sforzi di taglio all'interfaccia.

Poiché si deve distaccare meccanicamente lo strato di ossido superficiale (reativo in atmosfera corrosiva o attivato).

- FAZIONE: riscaldamento localizzato della regione di giunzione in seguito a un fenomeno di attrito tra le due parti da unire.

Meccanismo veloce ed economico, adatto soprattutto per materiali metallici con geometrie semplici e simmetriche.

- PLASMA: limita molto le deformazioni i substrati devono essere lucidati non ancora molto usati.

- MICROONDE: se riscaldamento segue un gradiente termico e il calore si propaga dal centro alla periferia.

Realizzazione e trattamento

È un metodo molto veloce, non genera sottoprodotti

veloce rimozione dei costituenti volatili e inestetici

volatili ma non tutti i materiali interagiscono con le microonde; se il materiale è trasparente interassorbimento delle particelle assorbenti e avviene riscaldamento

MIGRAZIONE della FASE INTERGRANULARE:

Giunzione usata per congiungere ceramici sinterizzati ossidi e non ossidi contenenti una fase intergranulare (es. una fase diversa a bordo grano derivante dalla sinterizzazione in fase liquida).

Si riscalda a $T > T_{amm}$ della fase intergranulare e si applica una pressione in modo che la fase vetrosa si sposta all'interfaccia per capillarità (dove l'energia è maggiore); si destabilisce e unisce i materiali.

All'interfaccia si genera una forza capillare che facilita il riempimento delle cavità interfaciali; dipende dalla fase intergranulare e dalla natura dei due componenti. È necessario quindi conoscere bene chimicamente e microstrutturalmente i due materiali da giuntare.

A temperature relativamente elevate, la pressione applicata può promuovere fenomeni di deformazione per creep.

Si ha rottura e crescita di cavità quando lo sforzo di tensione generato dallo scorrimento tra zone supera lo sforzo applicato = la rottura / scollamento.

GIUNZIONE INDIRETTA: non vengono utilizzati nei meccanismi di trasporto di massa.

È il metodo di giunzione più comune; utilizza un materiale d'appoggio tra le due superfici da unire che così funge da collante.

Le giunzioni indirette si basano sul concetto di bagnabilità.

Bisogna avere un basso angolo di adesione $\alpha_A = \theta_{LV} + \theta_{SL} - \theta_{SL}$

BRASATURA:

Riscaldamento dei materiali da unire a $T < T_{fus}$ dei materiali da unire e $T > T_{fus}$ del materiale di appoggio che così fonde e bagna i materiali da unire.

Una volta solidificato il materiale d'appoggio dà origine a una giunzione composizionalmente discontinua ma fisicamente continua.

Differisce dalla saldatura in quanto in questa si riscalda a $T > T_{fus}$ dei materiali da unire e quindi genera una ZTA.

La brasatura invece è un processo reversibile adatto anche a giuntare materiali diversi e ridurre gli stress residui.

La composizione della lega bagnante può anche essere molto

- con un fascio elettronico

- per branaatura

- con una pressa radiante a caldo: diffusione allo stato solido.

La giunzione deve lavorare a $T = 300-500^\circ\text{C}$ quindi deve resistere alla fatica termica .

La giunzione CFC-Cu può anche essere fatta tramite reazione chimica tra CFC e metalli di transizione (Cr/Mo/W) in vuoto, in modo da ottenere uno strato di carburo nel composito.

Una tecnica alternativa prevede di inserire le lepe brisanti , tra CuCrZn e Cu e tra Cu e CFC, in questo caso la giunzione è simultanea, con lo stesso trattamento termico e la stessa lepa; in questo caso però la lepa brisante non deve essere attiva. Inoltre non è richiesto l'ausilio della pressione e bastano basse temperature, abbassando i costi.

VETRI COME MATERIALI DI GIUNZIONE

Questi vetri vengono preparati con composizione opportuna a seconda del materiale da giuntare, in modo da soddisfare i requisiti di bagnabilità, espansione termica, stabilità termodinamica, ecc.

Si usano per giuntare tra loro compositi inorganici, metalli e ceramici.

La loro azione residua ne limita l'impiego ad alte temperature .

Si riscalda il vetro di giunzione a $T > T_{\text{soft}}$ e non è necessario

l'utilizzo di pressioni o atmosfere controllate poiché questa tecnica si basa sulla forza capillare che si sviluppa a questa

temperatura tra i due componenti ceramici in presenza di un

vetro a bassa viscosità con $\sigma \neq 0$.

Vetro e materiale ceramico devono essere chimicamente e termomeccanicamente

compatibili; deve esserci una buona bagnabilità; il vetro deve

controllare a $T < T_{\text{degrad.}}$ del ceramico e deve avere viscosità bassa

per poter scorrere tra le superfici.

La fase polimerica si decompone e quella ceramica sinterizza garantendo quindi l'adesione e la sigillazione delle eventuali cricche.

CARATTERIZZAZIONE delle GIUNZIONI

La stabilità delle strutture assemblate dipende dalle giunzioni. Si effettuano test meccanici, secondo normative, nelle condizioni di esercizio.

INDENTAZIONE VICKERS:

Misura la tenacità delle interfacce poiché la lunghezza misurata della cricca può essere messa in relazione con la tenacità alla frattura ed il carico applicato dall'indentatore.

Se il legame all'interfaccia è più debole del legame intrinseco del materiale, la cricca si propaga lungo l'interfaccia; se è più forte, la cricca avanza nel materiale da puntore con tenacità inferiore; se è di pari forza, la cricca seguirà un cammino casuale all'interfaccia o all'interno del materiale in modo più o meno omogeneo in tutte le direzioni.

L'indentazione serve anche per valutare la presenza di tensioni residue.

Se $\sigma_{sub} > \sigma_{giun}$ durante il rafforzamento la giunzione si contrae meno del substrato e si avrà compressione nella giunzione e trazione nel substrato; viceversa se $\sigma_{sub} < \sigma_{giun}$.

Il caso ottimale prevede di ottenere la compressione nel materiale fragile e la trazione in quello duttile, infatti lo stato di compressione inibisce la formazione di cricche \perp all'interfaccia, viceversa lo stato di trazione.

RESISTENZA AL TAGLIO

Si effettuano test che prevedono giuntatore testa-testa, o trazione in piano. Bisogna poi notare che non si ha mai taglio puro ma

CERAMICI PIEZOELETTRICI

Deformando elasticamente un materiale, nasce un impulso di tipo elettrico. Al contrario, questo materiale inserito in un campo elettrico si deforma a trazione o a compressione.

La piezoelettricità è una proprietà che riguarda alcuni cristalli naturali (quarzo) e ceramici innovativi (titanato di bario e titanato zirconato di piombo PZT)

Applicazioni: - sensori: sfruttano l'effetto piezogenereatore
- attuatori: sfruttano l'effetto piezomotore (elettrico)

La maggior parte dei materiali piezoelettrici è costituita da materiali ferroelettrici, cioè materiali con polarizzazione spontanea lungo le direzioni cristallologiche. Me dipolo elettrico permanente posseduto dai materiali polari può venire orientato dall'applicazione di un campo elettrico.

Sono materiali ferroelettrici i ceramici con struttura tipo Percovskite ($BaTiO_3$): sotto la temperatura di curie gli ioni O^{2-} non sono sullo stesso piano degli ioni Ti^{4+} e creano un dipolo permanente; oltre la T_c il materiale non presenta più caratteristiche piezoelettriche.

Me dipolo risponderà in presenza di un campo elettrico, a secondo della polarità, dilatandosi o contrattandosi. Con un campo elettrico alternato ho entrambi gli effetti: vibrazione del piezoelettrico che può generare ultrasuoni.

Al contrario, una sollecitazione a compressione o a trazione applicate al ceramico modifica la polarizzazione e quindi genera una differenza di potenziale.

L'applicazione di un campo elettrico con la stessa polarità del dipolo determina una sollecitazione a compressione nella

Molti questi materiali non sopportano bene i forti campi elettrici in direzione opposta alla polarizzazione; i forti campi el. alternati e i forti stress meccanici.

Oltre la T_c , l'agitazione termica distugge l'ordinamento dei dipoli ed elimina la polarizzazione.

Il Titanato di bario sotto la T_c cambia la sua struttura cristallina da cubica a Tetragonale, Ortorombica, Rombica diventando ferroelettrico

Il titanato zirconato di piombo è una soluzione solida di $PbTiO_3$ e $PbZrO_3$ ed è il piezoelettrico più utilizzato. $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ Viene prodotto con la classica tecnica di sinterizzazione, poi vengono applicati degli elettrodi per sputtering e infine si fa il poling.

I compositi piezoelettrici sono composti da una matrice polimerica con particelle ceramiche e in questo modo possono essere tagliati in piccoli pezzi.

Gli ULTRASUONI sono generati dall'applicazione di una tensione alternata con una certa frequenza, che fa vibrare le transduttore alla stessa frequenza.

- Applicazioni:
- atomizzazione di liquidi
 - sensori di distanza/di livello
 - saldatura ultrasonora
 - pulizia ultrasonora
 - litu son
 - trasformatori
 - accendini
 - microfono
 - attuatori

l'osso umano è costituito al 35% da una matrice organica e al 65% da una fase minerale detta idrossiapatite HAp, cioè una struttura molto complessa con cristalli estremamente piccoli, ma facilmente sostituibile. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

Studiamo le Comportamento di un vetro bioattivo immerso in SBF: una soluzione fisiologica simulata che riproduce un fluido corporeo.

- gli ioni Ca^{2+} e Na^+ del vetro vengono sostituiti da ioni H_3O^+ del fluido per diffusione rapida; in questo modo cresce il pH all'interfaccia (la variazione del pH stimola le cellule dell'osso).
- si formano dei gruppi Si-OH (pel di silice) in superficie, con una parziale dissoluzione all'interfaccia di Si^{4+} .
- condensazione e ripolimerizzazione di uno strato in superficie di un silicato di calcio amaro.
- questo silicato diventa un fosfato di calcio adsorbendo HPO_4^{2-} e Ca^{2+} .
- se questo fosfato cristallizza otteniamo un'equivalente in termini biologici all'idrossiapatite.

quindi se il materiale è bioattivo, prima si forma il pel di silice e poi l'HAp.

Analizziamo le test in vitro:

- dopo un primo piano si notano zollette di pel di silice: in realtà tra loro uno strato continuo perché nel corpo il pel rimane sempre idratato e non si specca.
- in alcuni punti si creano aggregati globulari di idrossiapatite e cambia il rapporto tra calcio e fosforo nel composto.
- l'HAp ha un'aspetto globulare: tanti cristalli accorpatis in strutture globulari.

Non si ha sufficiente sinterizzazione perché ci sono pochi punti di contatto. È andando sotto il 40% non si ha abbastanza porosità. Di solito se ne mette il 60% per mantenere una adeguata resistenza meccanica per ottenendo numerosi pori.

Per creare degli scaffolds riassorbibili (fosfato come ossido idrossidato) o bioattivi si può anche usare il metodo FREEZE DRYING: si miscela il composto di acqua, polvere di vetro, gelatina e tensioattivo creando delle bolle e poi si ghiaccia il composto. Successivamente si abbassa la pressione e si somministra calore per indurre la sublimazione dell'acqua o del solvente usato, che allontanandosi crea la porosità.

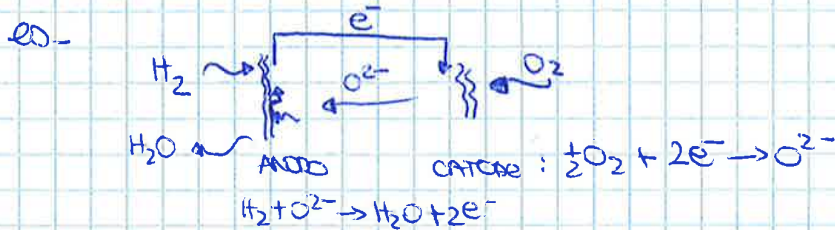
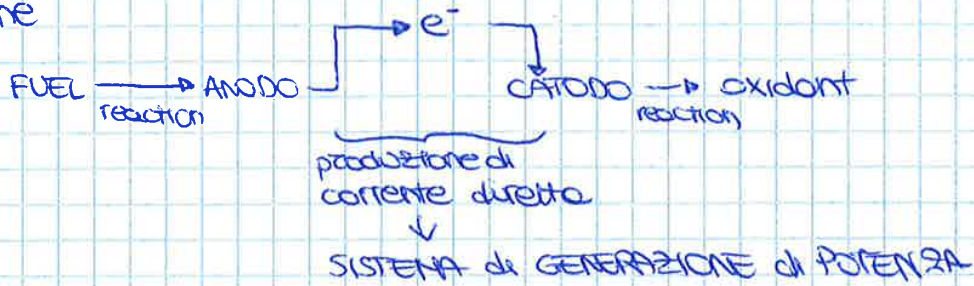
Un'altro metodo consiste nel REPLICARE UNA SPUGNA: si immerge una spugna polimerica in uno slurry, tramite il passaggio attraverso cilindri rotanti si elimina l'eccesso e si liberano i pori e poi si porta il composto in sinterizzazione.

In questo modo riempiamo la spugna con le particelle di vetro che poi sinterizzeranno eliminando la componente organica. Le particelle non devono essere troppo grosse perché se no chiudono la porosità e la viscosità deve essere adeguatamente studiata.

PROTESI d'ANCA: una coppa ceramica riempita da uno strato intermedio e uno trabecolare ospita una sfera ceramica.

Uno scaffold può anche essere prodotto utilizzando fibre di vetro.

L'ossidante, al catodo, accetta gli elettroni provenienti dal circuito esterno e prodotti all'anodo, per far avvenire la reazione di riduzione



Esistono due tipologie di pile a celle!

- planari (impilate su un piano; anodo - elettrolita - catodo con spessore inferiore al millimetro)
- tubolari: mediante estrusione si creano tubi in cui i tre piani sono concentrici, con all'interno l'anodo.

In questo modo il percorso tortuoso degli elettroni permette un minor utilizzo di strati per via della maggior resistenza ohmica e quindi si realizzano celle di maggiori dimensioni e si produce una minor densità di corrente.

Questi blocchi vengono poi replicati più volte all'interno di un dispositivo, separati da opportuni interconnettori.

Per realizzare un dispositivo che accoppi diversi materiali abbiamo bisogno dei sigillanti.

All'interno di una SOFC abbiamo 5 tipi diversi di materiale:

- Interconnettore
- elettrolita: materiale denso che deve mostrare conduttività ionica
- Catodo
- Anodo
- Sigillante

A seconda del tipo di ione scelto come elemento dopante della struttura si realizzano vacanze e si stabilizza la struttura, con diversa influenza sulla conducibilità ionica.

Più il reticolo è disturbato, minore sarà la conducibilità ionica.

Basso E_a di attivazione = elevata conducibilità ionica.

L'obiettivo è far funzionare il dispositivo a temperature minori.

L'INTERCONNETTORE garantisce la connessione elettrica tra le due celle.

Caratterizzato da:

- stabilità microstrutturale e meccanica

- deve durare molte ore (40'000) sia in condizioni riducenti, sia ossidanti

- coefficiente di espansione termica paragonabile a quello degli altri elementi che costituiscono la cella.

Si utilizzano acciai ferritici al cromo: l'ossido di cromo presenta una resistenza minore a qualsiasi temperatura, quindi noi vogliamo un materiale con questo strato di passivazione.

Le SOFC possono assumere diverse configurazioni:

- celle anodosupportate (più utilizzate): l'anodo come supporto permette di utilizzare un elettrolita più sottile

-

-

-

- metal supported (interconnettore)

questi dispositivi sono prodotti con la solita tecnologia ceramica.

Come SIGILLANTE scegliamo un vetroceramico! lo produciamo come vetro e lo depositiamo e poi ne studiamo la sinterocristallizzazione.

Per creare una SOFC impilo più celle, per ottenere uno stack devo quindi interfacciare diversi materiali e per garantire una buona resistenza meccanica devo prevedere l'utilizzo di un sigillante nell'impilamento delle celle che ha un duplice effetto!