



centroappunti.it

CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2475A

ANNO: 2020

A P P U N T I

STUDENTE: Gaggero Eugenio

MATERIA: Scienza e tecnologia dei materiali ceramici - Prof. Bondioli

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.**

Scienza e tecnologia dei materiali ceramici

Sbobinature

Parte 1 - Teoria

8. Materiali Leganti o Cementizi	111
8.1. Leganti aerei	111
8.1.1. Gesso	111
8.1.2. Calce aerea	113
8.2. Leganti idraulici	114
8.2.2. Cemento	115
8.3. Malte e Calcestruzzi	125
8.4. Calcestruzzi armati	130
8.5. Approfondimento: i calcestruzzi speciali	132
9. Mix design e degrado del cemento armato e del cemento	135
9.1. Difetti originari del calcestruzzo	135
9.2. Il degrado del calcestruzzo armato	135
9.3. Mix Design	140
10. Il Vetro	149
10.1. Il vetro piano	149
11. Alcuni esempi di ceramici tradizionali	153
11.1. Piastrelle ceramiche	153
11.2. Laterizi	155
11.3. Sanitari	156
11.4. Refrattari	157
11.5. I materiali lapidei	160
11.6. Tra tradizionale e innovativo	163
Esercizi	164
Esercizi Proprietà meccaniche	189
Proprietà meccaniche dei materiali ceramici	197
1. Introduzione	197
2. Tribologia	199
3. Meccanica della frattura	201
4. Creep	204
5. Tenacizzazione	206
6. Metodologia statistica per progettare componenti in materiale ceramico	206
12. Metodologia di selezione dei materiali di Ashby	207

Tipologia di legame e proprietà: i legami che caratterizzano i ceramici abbiamo detto essere di natura ionica o covalente polarizzata.

Il **legame ionico** si viene a formare quando ho atomi con una differenza molto pronunciata di elettronegatività. A quel punto un atomo cede un elettrone all'atomo caratterizzato da maggiore elettronegatività e si formeranno quindi un anione e un catione con formazione di un legame di natura elettrostatica molto forte ma non direzionale. Il fatto che il legame sia molto forte fa sì che il punto di fusione sia elevato, che la durezza del materiale sia medio alta e che il materiale sia fragile. Non direzionale implica che tali materiali siano solubili esclusivamente in soluzioni polari. Inoltre, gli elettroni restano localizzati intorno agli ioni che si sono formati e quindi, questi materiali sono dei cattivi conduttori allo stato solido; quando però vengono solubilizzati gli ioni avranno la possibilità di muoversi nel solvente e quindi diventano dei buoni conduttori allo stato liquido, sia in solventi sia quando vengono portati a fusione.

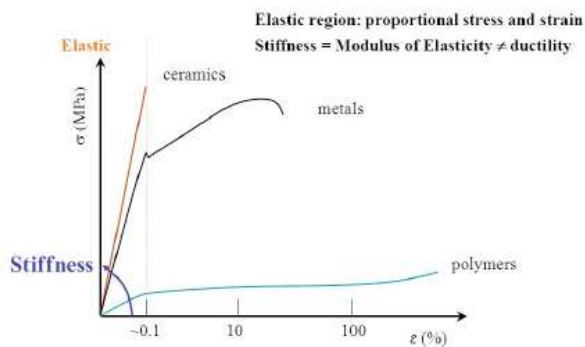
Nel **legame covalente** due atomi tendono a raggiungere la stabilità andando a mettere in compartecipazione degli elettroni che si posizioneranno intorno all'asse di legame. Quindi sono forti, direzionali lungo l'asse di legame, con elettroni localizzati che hanno la possibilità di muoversi in una nuvola elettronica attorno ai nuclei che costituiscono il legame. Legami forti (più di quelli ionici) fa sì che questi materiali abbiano punto di fusione e di ebollizione elevati. Quindi i ceramici sono refrattari. Caratterizzati inoltre da durezza e resistenza chimica elevate, difficile solubilizzarli (per questo utilizzati in materiale biomedico); sono deformabili con difficoltà e il fatto che gli elettroni siano delocalizzati fa sì che questi siano cattivi conduttori di calore e di elettricità.

Tutte le proprietà dei ceramici sono da ricondurre alle proprietà dei legami che li caratterizzano.

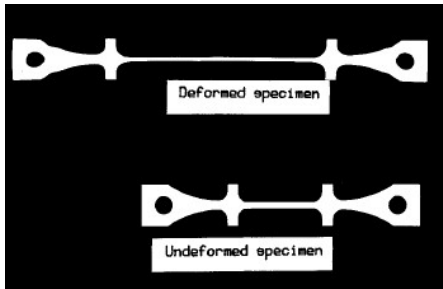
Temperatura di fusione generalmente superiore ai 2000 °C (unica eccezione è l'ossido di Si a 1700°C).

Elevata durezza: indentatore di due tipi, a forma piramidale e chiameremo questa micro-durezza di Vickers; oppure con base romboidale allungata durezza Knoop. Carburi e nitruri hanno durezza molto maggiore rispetto agli ossidi.

Materiali fragili: cioè nella curva sforzo-deformazione (quindi in ascissa deformazione, in questo caso percentuale; e in ordinata lo sforzo in Mpa) si osserva come i materiali ceramici abbiano solo la deformazione elastica, quindi andamento lineare tra sforzo e deformazione (che sono caratterizzati nel tratto lineare elastico attraverso il modulo di Young). Quindi si rompono senza deformarsi. Andando a correlare il comportamento di queste tre classi di materiali si vede anche come i ceramici siano caratterizzati da moduli di young molto maggiori in quanto la pendenza della retta che caratterizza il comportamento meccanico dei ceramici in campo elastico è maggiore di quello dei metallici e polimerici. Inoltre, si vede come, non solo la deformazione a rottura dei ceramici sia molto bassa, ma come lo sforzo che bisogna applicare per arrivare alla rottura di un ceramico sia elevato.



Un'altra caratteristica importante dei ceramici è la resistenza a compressione molto maggiore di quella a trazione. Le proprietà meccaniche dei ceramici dipendono però da numerosi fattori, legati



Questa immagine è relativa ad uno scorrimento viscoso, ovvero ad un creep ad elevata temperatura. Sperimentalmente si è verificato quindi che i materiali ceramici possono avere un comportamento superplastico, qualora si riesca, dal punto di vista tecnologico, a mantenere una distribuzione granulometrica dei grani a livello nanometrico.

Il materiale ceramico ha una scarsa resistenza allo shock termico. Ricordiamo che la resistenza allo shock termico è direttamente proporzionale alla conducibilità termica e inversamente proporzionale al coefficiente di dilatazione termica, ma soprattutto al modulo di Young. Visto che questi materiali sono caratterizzati da un elevato modulo di Young, la resistenza allo shock termico sarà bassa.

L'insieme di tutte queste proprietà che, come già ampiamente detto in precedenza, derivano dalle proprietà del legame che li contraddistingue, giustifica l'interesse per questi materiali in campi tecnologici avanzati. Questi campi sono però di nicchia.

Possibile classificazione:

-materiali ceramici tradizionali: in generale sono ottenuti a partire da materie prime naturali (quindi di cava, che possono avere un grado di impurezza più o meno elevato) e le materie prime più utilizzate sono le argille. Questi silicati permettono di ottenere in verde, quindi prima della cottura, un materiale lavorabile. Quindi sono tradizionali le porcellane, le terrecotte, tutti quei materiali in cui si possono annoverare anche i cementi. Il processo produttivo è relativamente semplice.

-materiali ceramici avanzati

Classificazione in base alla composizione chimica:

-silicatici: provengono dalla cottura di argille. I silicatici sono quindi quelli che avevamo precedentemente definito materiali ceramici tradizionali

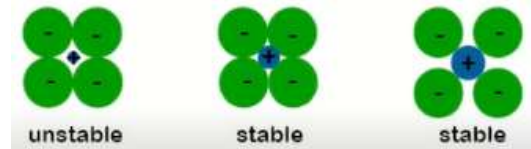
-non silicatici: si dividono a loro volta in materiali a base di ossidi e materiali non ossidici. Quindi per lo più sono i ceramici avanzati che hanno applicazioni a più alto valore aggiunto.

In base all'origine:

-materiali lapidei: comunemente presenti in natura

-materiali di sintesi: vetri, ceramici, ceramici propriamente detti, cementi

ceramici cristallini, considerati come solidi ionici può essere interpretata come impaccamento compatto di anioni i cui cationi vanno ad occupare i possibili interstizi. Naturalmente l'impaccamento sarà compatto, ovvero la disposizione degli atomi sarà quella che va a trovare il miglior contatto fra anioni e cationi.



Quando andiamo a valutare la struttura geometrica, la si può ricondurre ad alcuni prototipi:

-AX: quando il rapporto anione catione è 1:1 (un esempio è MgO)

-A_mX_p: quando la valenza dell'anione e catione sono diverse (come nel caso dell'Allumina, rapporto 2:3)

-AmB_nX_p: esempio MgAl₂O₄

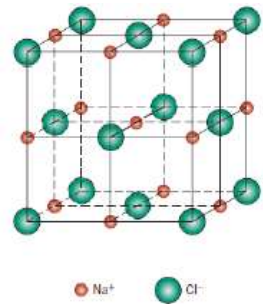
2.1. Strutture cristalline di tipo AX

Caratteristiche di molti ceramici come ossidi binari, solfuri binari o anche SiC. Pur avendo rapporto 1:1, la struttura di questi materiali è riconducibile a molti materiali tipo; ovvero esistono differenti strutture cristalline per questi composti AX, e principalmente si possono ricondurre alla struttura:

- del salgemma (cloruro di sodio)
- del cloruro di cesio
- della blenda (solfuro di zinco)

Salgemma

Numero di coordinazione di anione e catione è pari a 6. Ogni ione Na⁺ nella cella elementare è circondato da 6 ioni Cl⁻, e, analogamente, ogni ione Cl⁻ è circondato da 6 cationi Na⁺. La cella è unitaria, cubica a facce centrate di anioni. Lo ione cloro, che è la sfera verde, si trova negli spigoli del cubo e al centro di ognuna delle sei facce del cubo. Mentre, i cationi si posizionano al centro della cella cubica ma anche al centro di ognuno dei 12 lati che costituiscono il cubo. La struttura del salgemma è costituita da due reticoli cubici a facce centrate compenetrati, uno anionico e uno cationico. Hanno questa struttura molti ossidi ceramici: MgO, FeO, CaO, SrO, BaO, CdO, NiO.



Conoscere la struttura cristallina è importante per conoscere anche la densità teorica dei materiali.

Quindi esercizio:

Calcolare la densità del NaCl conoscendo la sua struttura cristallina (fcc) sapendo che:

$$r_{Na^+} = 0.102 \text{ nm}$$

$$PA_{Na} = 22.99 \text{ g/mol}$$

$$r_{Cl^-} = 0.181 \text{ nm}$$

$$PA_{Cl} = 35.45 \text{ g/mol}$$

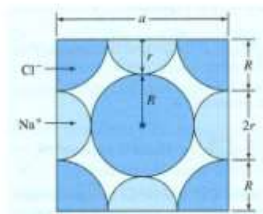
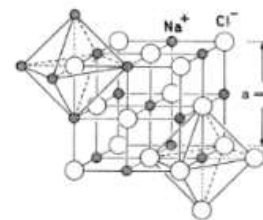
Massa della cella

$$m = \frac{(4 \times 22.99 \text{ g/mol}) + (4 \times 35.45 \text{ g/mol})}{N_A} = 3.88 \times 10^{-22} \text{ g}$$

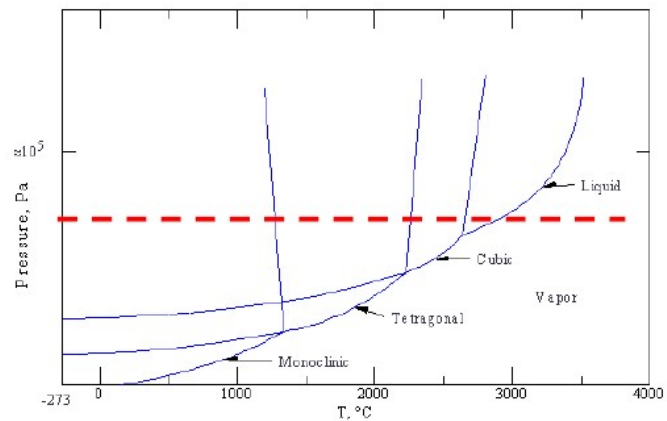
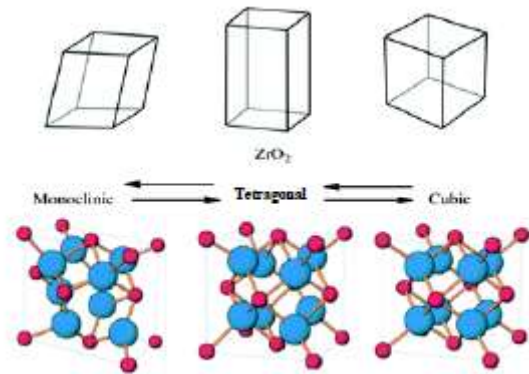
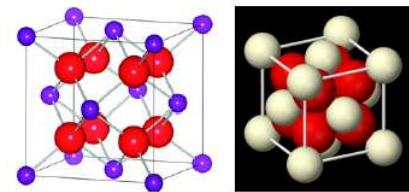
Volume della cella

$$V = a^3 = (2(r_{Na^+} + R_{Cl^-}))^3 = 1.81 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$\text{Densità: } \rho = \frac{m}{V} = 2.14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$



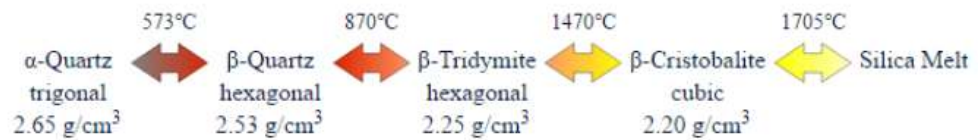
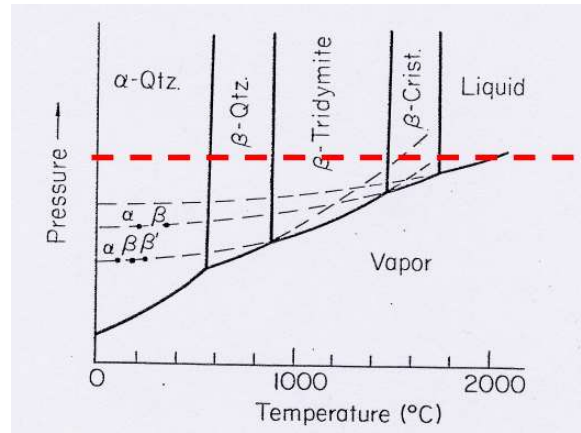
essere pari ad 8, proprio per far sì che sia mantenuto il rapporto 1:2 fra anioni e cationi. Quindi avremo una disposizione di questo genere (immagine a dx.): con un reticolo cubico a facce centrate di ioni metallici e con tutti gli interstizi tetraedrici occupati dagli anioni. Molti ossidi ceramici cristallizzano con una struttura tipo Fluorite e in particolar modo, uno degli ossidi ceramici più utilizzati, grazie alle sue molteplici applicazioni avanzate è la Zirconia. Si tratta di un materiale con un esteso polimorfismo, quindi anche la Zirconia, come la Silice è presente in diversi polimorfi, ognuno dei quali avrà una struttura diversa. A T ambiente la struttura stabile è quella monoclinica, a T più elevata diventerà stabile la cella tetragonale e poi la cella cubica, che ha la disposizione tipo fluorite appena vista. Questa è stabile a temperature superiori ai 2300 °C, fino alla T di fusione di questo ossido che è 2680 °C. Tutti i campi di stabilità sono analizzabili e riscontrabili nei diagrammi di stato. In questo esempio, in ascissa abbiamo la T e in ordinata la P. Tratteggiata è la P atmosferica. Cosa dice questo diagramma di stato: la Zirconia monoclinica, che è stabile nella zona superiore alla curva più alta e prima della prima linea verticale, sarà stabile fino a che non si arriva alla linea. Si tratta di una linea



alla quale abbiamo l'equilibrio fra la fase monoclinica e quella tetragonale. Quest'ultima sarà stabile nella porzione di grafico compresa tra questa linea e quella successiva. Ad 1 atm la T di trasformazione tra la Zirconia monoclinica e la Zirconia tetragonale è 1200 °C. Quindi il punto di incontro tra la prima linea verticale e la tratteggiata rossa sarà il punto che corrisponderà a 1200 °C e 1 atm. Il punto di intersezione tra la tratteggiata rossa e la seconda linea verticale corrisponderà a 2350 °C ed è dove avviene la trasformazione da tetragonale a cubica. La fase cubica è stabile fino a 2680 °C, T alla quale avremo la liquefazione del materiale. Queste trasformazioni sono tutte reversibili qualora io faccia un raffreddamento o un riscaldamento in condizioni di equilibrio termodinamico. Questo diagramma di stato ci dice anche qualcosa di più: la pendenza della retta che individua i punti del piano nel quale abbiamo equilibrio tra Zirconia monoclinica e tetragonale (la prima linea verticale) è negativa. Questo significa che nella trasformazione abbiamo una variazione di volume. Inoltre, questa trasformazione è di tipo martensitico, ovvero senza diffusione. Questa variazione di volume rappresenta un problema tecnologico molto importante per l'utilizzo di Zirconia pura.

Come si ottiene una lama di coltello? Parto da polveri di zirconia, le presso ad ottenere la forma desiderata e poi devo arrivare a cuocere il materiale. Durante la cottura del verde procederò aumentando la T. quindi se decido di sinterizzare a 1500 °C, che è già una T elevata, farò subire al materiale il processo termico rappresentato nel diagramma di stato nella zona tra la prima e la

questo caso tutte le trasformazioni possono essere lette sul diagramma di stato della silice, che possiamo osservare nell'immagine: in ascissa abbiamo T e in ordinata la P. La linea rossa tratteggiata rappresenta sempre la P a 1 atm. Se scaldo a partire da Quarzo alpha, avrò a partire da 533°C la trasformazione quarzo beta, poi in Tridimite β, poi in Cristobalite β, prima che il materiale fonda. Le linee tratteggiate stanno ad indicare le fasi metastabili, ovvero se parto dal liquido e raffreddo velocemente, allora potrò seguire la linea tratteggiata più in alto e arrivare ad una fase amorfa. Se parto dalla Cristobalite β e raffreddo velocemente ad una T compresa tra 210 e 220°C avrò la trasformazione in cristobalite α. Analogamente se vado a raffreddare velocemente la tridimite β, potrò avere anche a T ambiente la tridimite α. Quindi nella crosta terrestre, a causa dei movimenti magmatici e dei raffreddamenti più o meno veloci che si sono avuti nel corso delle ere geologiche, potrò avere Silice sia come quarzo α che come tridimite α che come cristobalite α. La Silice, che è l'ossido maggiormente presente sulla crosta terrestre ed è anche il materiale di base dei ceramici tradizionali, è un ossido molto complesso. Ognuna di queste trasformazioni è caratterizzata da una variazione della cella e della densità.



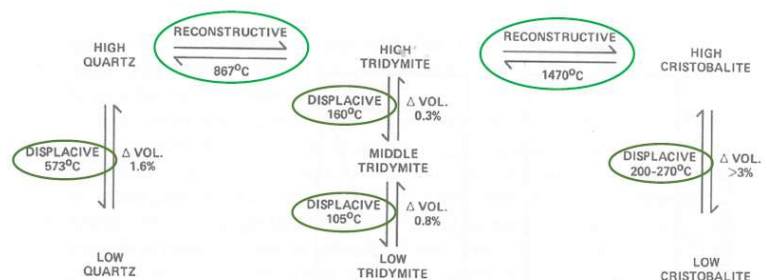
Abbiamo detto che il quarzo α è il quarzo stabile dal punto di vista termodinamico, a temperatura ambiente si trasforma in quarzo beta a 573 ° il quarzo beta si trasforma poi in Tridimite β ma questa trasformazione è generalmente molto lenta e quindi dal punto di vista tecnologico in assenza di opportuni catalizzatori è molto difficile che avvenga.

Due considerazioni su questo tipo di trasformazioni: innanzitutto vi ricordo che le trasformazioni di fase dal punto di vista termodinamico si possono suddividere in due categorie:

-Trasformazioni del primo ordine: sono quelle che hanno una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs. Per esempio il volume specifico. Sono quelle che coinvolgono un calore latente. Quando la trasformazione di fase è tra una fase solida 1 e una solida 2, queste trasformazioni sono di tipo **ricostruttivo**, nelle quali abbiamo la rottura dei legami esistenti, seguita dal riposizionamento degli atomi e dalla ricostruzione di nuovi legami. Questo meccanismo comporta un'elevata energia di attivazione, che comporta rottura dei legami, quindi in generale queste sono trasformazioni molto lente; comportano una variazione della cella.

-Trasformazioni del secondo ordine: sono le reazioni che non sono associate a nessun calore latente. Trasformazione caratteristica del secondo ordine è la Tg dei vetri. Le trasformazioni del secondo ordine possono anche essere definite

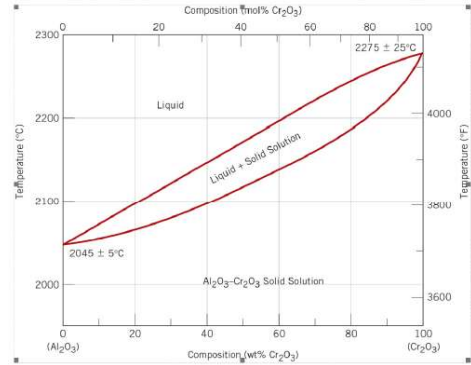
trasformazioni **dislocative** Che avvengono senza rottura dei legami. Ovvero durante la



nell'altro è Cr^{3+} . Siccome questi due cationi hanno raggio ionico molto simile, allora possiamo dire che il cromo e l'alluminio soddisfano tutte le regole che sono state dette per la creazione di una soluzione solida sostituzionale. Le condizioni sono che

- i raggi degli elementi non differiscano di più di circa il 15%
- le strutture cristalline dei due elementi siano le stesse, come abbiamo già detto,
- non ci siano differenze apprezzabili nelle elettronegatività dei due elementi
- i due elementi abbiano la stessa valenza.

Quindi i due ioni possono creare una soluzione solida sostituzionale che è rappresentata nel diagramma di Stato con un diagramma a lente. Questo perché ossido di Cr e di Al, sono caratterizzati da una completa solubilità allo stato solido. La solubilità comporta la formazione del colore nell'allumina. L'allumina è un ossido bianco, quando vado ad aggiungere cromo, che è un metallo di transizione, questo fa sì che la struttura diventi colorata. l'ossido di cromo è di per sé verde. Quando Cr^{3+} sostituisce l'1% di Al^{3+} , si ha la formazione di colore rosso, caratteristico del rubino. Il rubino non è altro che corindone con impurezze di ossido di Cr.



2.5. Strutture cristalline tipo $A_mB_nX_p$

Le strutture cristalline, abbiamo visto, diventano sempre più complesse. Per esempio possono essere presenti anche solidi misti. A e B Rappresentano i cationi, mentre X è l'anione. Questi ossidi ceramici possono cristallizzare in strutture chiamate:

- spinello
- perovskiti
- granati

Spinello magnesio-alluminio $MgAl_2O_4$

Si tratta di un materiale particolarmente utilizzato come refrattario. Dal punto di vista strutturale è costituito da un impaccamento cubico compatto di anioni dove i cationi si posizionano negli interstizi ottaedrici e negli interstizi tetraedrici. Esistono circa un centinaio di composti con struttura a spinello. Ogni cella cubica è divisibile in ottavi che, alternativamente, contengono siti tetraedrici o siti ottaedrici. Quindi il catione A si posiziona nei siti tetraedrici, mentre il catione B si posiziona nei siti ottaedrici.

Alluminato di cobalto: $CoAl_2O_4$ (quello di tipo 3 è il blu-cobalto). Qui il cobalto forma un composto con l'allumina, a differenza del caso precedente del cromo che entrava in soluzione solida sostituzionale. Esistono varie tipologie di spinelli:

Spinelli II-III	Spinelli II-IV	Spinelli I-VI
$MgAl_2O_4$	Mg_2TiO_4	Na_2WO_4
$FeCr_2O_4$	Mg_2GeO_4	Li_2SO_4
$CoFe_2O_4$		

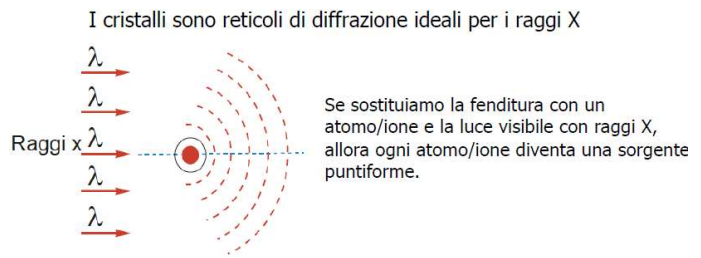
Spinelli 2-3: il catione A ha valenza +2, il catione B ha valenza +3.

Spinelli 2-4: il catione A ha valenza +2 e il catione B ha valenza +4.

Spinelli 1-6: il catione A ha valenza +1 e il catione B ha valenza +6.

fase si vanno a sommare; mentre, se sono in discordanza di fase si andranno ad annullare. Fatte queste considerazioni per la luce visibile possiamo trasferirle anche all'interazione tra i raggi X e la materia.

Perché scelgo i raggi X per questa tecnica sperimentale? Perché I raggi X hanno una lunghezza d'onda che è paragonabile alla distanza in Angstrom presente nei reticoli cristallini tra atomo e atomo. Quindi il reticolo cristallino è un ottimo reticolo di diffrazione per i raggi X, e verranno diffratti da ogni atomo o ione che i raggi X incontrano quando vanno ad essere convogliati verso una determinata sostanza, caratterizzato da un ben determinato reticolo cristallino. Quindi, si utilizza la diffrazione dei raggi X come principio per riuscire ad avere una tecnica sperimentale che mi permetta di determinare la struttura del materiale.



Cosa succede quando un fascio di raggi X monocromatico, ovvero caratterizzato da una ben definita lunghezza d'onda λ , incontra un cristallo?

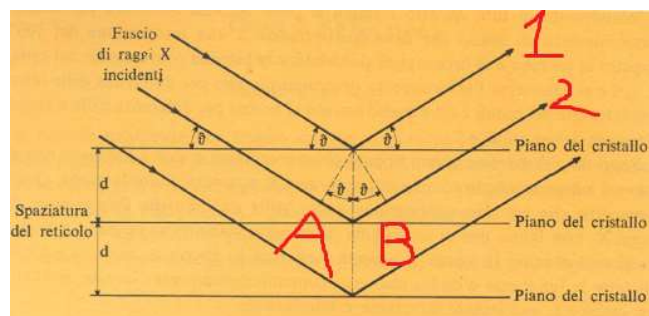


Supponiamo di avere un cristallo che esponga al fascio di raggi X incidente con un certo angolo θ (dis tutto a sx.) una faccia o una serie di piani che sono caratterizzati da una nomenclatura

hkl (sigla che si vede a sx. della freccia rossa), che indica la direzione di quella serie di piani rispetto all'origine. E sappiamo anche che ogni fascio di piano è caratterizzato da una ben definita distanza inter-planare, che chiamiamo d_{hkl} . Il fascio quindi, come mostra l'immagine sulla destra, verrà diffratto in tutte le direzioni. alcune di queste onde difratte saranno in concordanza di fase, E quindi si allontaneranno dal cristallo, mentre altre saranno in discordanza di fase, esattamente come le onde luminose, e quindi si annulleranno.

L'interpretazione di Bragg

Serve per capire bene la diffrazione ai/ dei raggi X, e come può essere utilizzata come tecnica di analisi sperimentale per la definizione della struttura. Dice essenzialmente che, se andiamo a considerare un cristallo e supponiamo che si esponga al fascio di raggi X incidenti una serie di piani caratterizzata da una distanza inter planare d ,



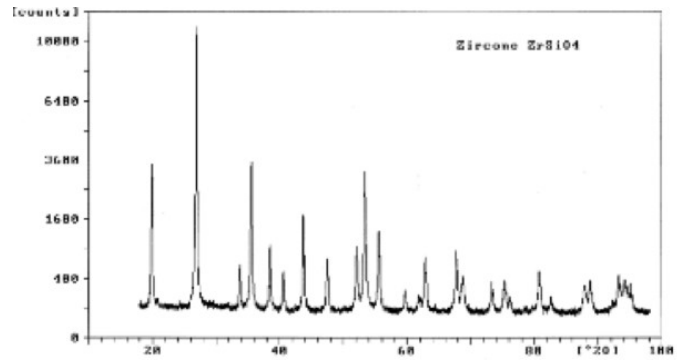
allora da considerazioni geometriche possiamo definire che usciranno dal reticolo in concordanza di fase soltanto quei raggi X che si diffrangono secondo le leggi della riflessione. Se chiamiamo il segmento in basso a sinistra A e quello in basso a destra B allora diciamo che i raggi 1 e 2 escono in concordanza di fase soltanto quando $A+B = n\lambda$. Allora è facile dimostrare quanto vale A e quanto vale B, infatti questo non è altro che un triangolo rettangolo: $A=d*\sin\theta=B$. Quindi, da considerazioni geometriche si ricava una legge che permette di correlare una variabile sperimentale come l'angolo di diffrazione, con una caratteristica propria dei cristalli che è la distanza inter-planare d . Generalizzando si ottiene la LEGGE DI BRAGG:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta$$

diversi angoli di diffrazione rispetto all'angolo di incidenza e quindi i segnali ricevuti permettono di creare lo spettro di diffrazione visto in precedenza.

2.6.4. Diffrattogramma

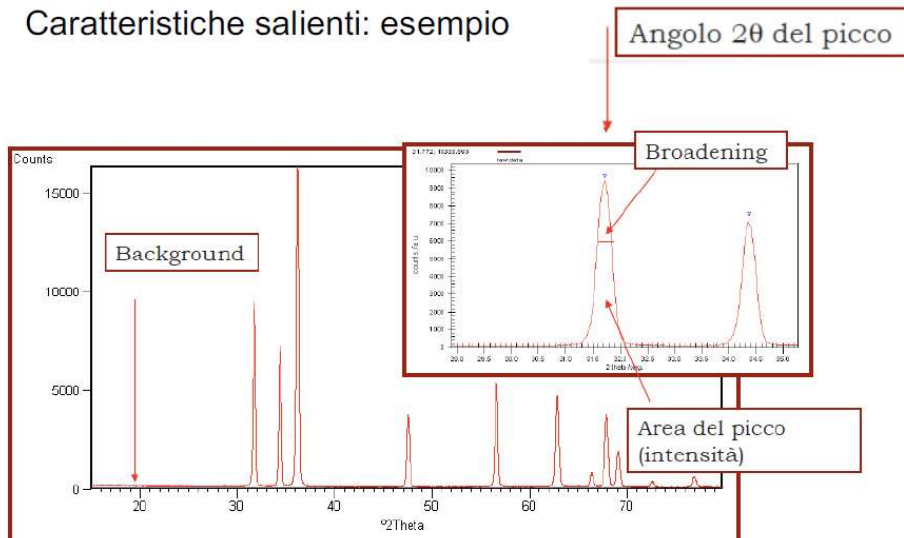
In immagine possiamo osservare un diffrattogramma sperimentale di un campione monofasico e **cristallino**. Si tratta di una struttura abbastanza complessa, è un silicato, il silicato di zirconio, che prende il nome di Zirconio. È una cella elementare abbastanza complessa, e infatti lo spettro di diffrazione di questo campione monofasico è



caratterizzato da molti picchi perché si possono individuare molti fasci di piani caratterizzati da diverse orientazioni. questo nel caso di un materiale cristallino. Questo ci dà molte informazioni:

- posizione angolare dei picchi: dipende dalle distanze interatomiche, a parità di cella cubica, diversi materiali che cristallizzano con la stessa cella cubica saranno caratterizzati da distanze interatomiche diverse, a seconda del raggio ionico degli elementi presenti.
- intensità dei picchi (area del picco): dipende dagli atomi presenti nella cella elementare e dalle loro posizioni.
- broadening dei picchi, cioè larghezza dei picchi: questo dipende dalla microstruttura e dalle imperfezioni del materiale. Tanto più i grani cristallini sono nanometrici, tanto più il picco sarà allargato.
- rumore di fondo: dipende dalle interazioni casuali della radiazione con l'aria, il diffrattometro, ecc.

Caratteristiche salienti: esempio



La linea di fondo in questo diffrattogramma è praticamente senza rumore di fondo, questo vuol dire che l'acquisizione è stata fatta molto bene. Si vedono molto bene i picchi che hanno un' ampiezza relativamente piccola e si possono definire molto bene le intensità. il picco a poco meno di 43, quello più alto sarà il picco a maggiore intensità, il picco principale della mia fase cristallina.

trova ad un angolo di diffrazione 2θ pari a 26.587. Poi dice che intorno a questo picco a massima intensità è presente, a sinistra, un picco con intensità relativa 25%, ad un angolo 2θ pari a 20.885. Poi dice che un altro picco con intensità elevata, pari al 25% del picco principale, si trova, per un angolo 2θ pari a 50.079. Quindi, il primo

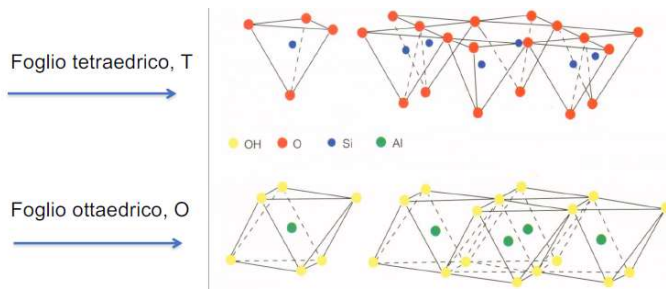
4	1	0	2	2.29000	39.312	10.0
5	1	1	1	2.23000	40.416	6.0
6	2	0	0	2.12000	42.612	9.0
7	2	0	1	1.97000	46.035	8.0
8	1	1	2	1.82000	50.079	25.0

passo quando si fa un'analisi mineralogica è vedere se sono presenti i tre picchi con maggiore intensità. La presenza di questi

tre picchi fa sì che si possa ragionevolmente pensare che all'interno di quel materiale incognito sia presente quella fase. Quindi, nel nostro caso, se è presente quarzo, devono essere presenti il picco a 50.079 e i due picchi che abbiamo sottolineato prima, ovvero a 26.587 e a 20.885. Osservando il diffrattogramma possiamo notare il picco effettivamente a maggiore intensità che si trova ad un angolo di 26.587 e anche gli altri due picchi. Quindi, la nostra analisi ci dice che il quarzo è una fase presente all'interno del mio materiale, perché sono presenti tre picchi a maggiore intensità. A questo punto posso andare a vedere se sono presenti anche tutti gli altri picchi, quindi andiamo ad analizzare in parallelo il grafico del mio materiale incognito con la lista dei picchi della scheda di riferimento. Se sono presenti dei picchi non appartenenti al quarzo, allora il mio materiale non sarà puro, ma sarà presente un'altra fase. Nella lista tra il primo picco al 25% e quello principale al 100% non sono presenti altri picchi, ma nel grafico già in questa zona vediamo che c'è un altro picco. La cosa si ripete anche in altri punti, allora posso dire che questo quarzo che mi è stato fornito NON è un minerale puro perché sono presenti picchi di un'altra fase rispetto a quella del Quarzo. Mediante analisi chimica potrò andare a verificare quali sono gli altri elementi presenti quindi, capire quale sia la fase presente come impurezza all'interno della mia polvere. L'intensità dei picchi di impurezza, in questo caso, è molto bassa quindi la fase principale sarà il quarzo, però non è l'unica fase presente. C'erano anche altri picchi con intensità al 25% nella lista dei picchi (l'ho tagliata), semplicemente si è scelto i primi due insieme al picco principale, nulla vietava di sceglierne altri due, ma la sostanza alla fine non sarebbe cambiata. Devo comunque scegliere i due principali insieme a quello a intensità 100, se ce ne sono tre al 25% dopo quello al 100, ne scelgo due a caso.

Analisi quantitativa

Si può dire che esiste una proporzionalità diretta tra l'intensità dei picchi e la sua concentrazione, ma in realtà, tale proporzionalità si verifica se sono soddisfatte alcune condizioni. Innanzitutto, le fasi presenti devono avere una distribuzione granulometrica comparabile, perché questo va ad incidere sulla forma del picco. Supponiamo che il materiale sia costituito da due fasi A e B, le due fasi devono avere granulometria comparabile; inoltre deve essere comparabile il disordine strutturale, perché incide sulla forma del picco. Inoltre, non si deve manifestare un'orientazione preferenziale dei cristalli, perché questo va ad incidere sull'intensità del picco. Inoltre, il coefficiente di assorbimento di massa μ , che dipende dal numero atomico, deve essere simile. Con queste considerazioni, allora si può ipotizzare un'analisi quantitativa con diverse formule.



L'immagine mostra nuovamente quanto visto in precedenza, in una forma tridimensionale. A sinistra è mostrata l'unità ripetitiva del foglio, per il tetraedro di Si si usa solitamente la lettera T. Legandosi insieme ad altri tre tetraedri va a formare un foglio, un piano di tetraedri da cui sbucano gli ioni

ossigeno presenti sullo spigolo lasciato vuoto. Questo dà la possibilità al foglio tetraedrico di legarsi ad altre strutture, e in particolar modo, nelle argille, questi fogli tetraedrici si alternano a fogli ottaedrici, che vengono rappresentati con la lettera O. Sono a base di ottaedri (numero di coordinazione 6) lo ione verde al centro è infatti coordinato dai 6 ioni gialli. Quello verde può essere alluminio, e quindi il foglio ottaedrico si chiama gibbsite; oppure può essere Mg, allora il foglio ottaedrico si chiama di tipo brucite. In entrambi i casi gli ioni gialli sono ioni OH. Per condensazione le due tipologie di fogli possono reagire fra loro e legarsi attraverso gli ioni ossigeno dei fogli tetraedrici e quelli OH degli ottaedri. In particolar modo, dalla sovrapposizione di fogli ottaedrici e tetraedrici si ottengono i motivi strutturali fondamentali di tutte le argille note presenti in natura. Quindi, nelle argille abbiamo una struttura lamellare, dove in ogni lamella fogli ottaedrici e fogli tetraedrici si legano tra loro attraverso legami ossigeno. Dalla diversa alternanza di questi fogli si ottengono tutte le possibili argille presenti in natura; queste possono essere classificate in base alla struttura: -a due strati: indicate con il termine T-O oppure 1:1; -a tre strati: T-O-T; -a tre strati più uno; -tipo a strati misti

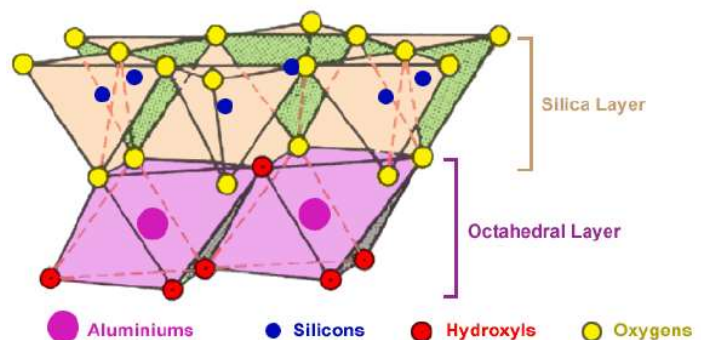
Struttura lamellare TO

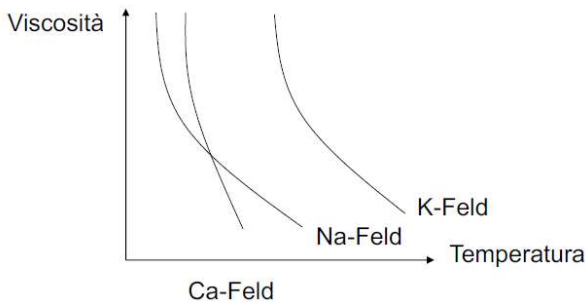
Caolinite: è una delle argille maggiormente utilizzate in campo ceramico, grazie alla sua elevata purezza e al suo colore bianco. Per questo è utilizzata anche come filler, per esempio nella carta, per dare elevata colorazione bianca. Inoltre, è poco costosa perché è una materia prima naturale. L'acqua presente nella formula è strutturale, non è adsorbita dall'argilla;

sono quei famosi gruppi OH presenti ai vertici dell'ottaedro. Questo vuol dire che non evapora a 100 °C ma si allontanerà dalla struttura a circa 550 °C, con il conseguente collassamento della struttura. La struttura ha uno strato tetraedrico che si abbina ad uno ottaedrico, questa struttura viene chiamata lamella ed è elettricamente neutra. In particolar modo, le varie lamelle di caolinite si alternano tra loro e tra queste lamelle ci saranno dei legami deboli di natura van der Waals. Tra le lamelle si formano dei veri e propri canali inter-lamellari. La caolinite è molto importante perché, durante il processo di trasformazione termica, dopo la deossidrilazione, porta alla formazione, intorno ai 1100 °C, della mullite.

Struttura lamellare TOT

Prevede l'alternanza di un foglio tetraedrico con un foglio ottaedrico e nuovamente un foglio tetraedrico, che si unisce nuovamente attraverso la condensazione tra il vertice di un tetraedro e il





A seconda della temperatura di sinterizzazione del mio materiale sceglierò la tipologia di feldspato più conveniente. Per esempio, per materiali che si utilizzano a temperatura più elevata conviene scegliere quello di potassio.

In questo modo, quindi, abbiamo visto quali sono i silicati principali che si utilizzano in campo ceramico. Come materie prime, a formare un impasto vengono utilizzate argille e feldspati. Argille che poi, ad elevate T formeranno Mullite, che è un silicato in cui sono presenti esclusivamente tetraedri di silice non legati tra loro.

2.8. Nitruri e ossinitruri

Il **nitruro di boro** ha, anch'esso, un polimorfismo; ovvero, a bassa temperatura e bassa pressione è presente nella forma esagonale, mentre ad elevata temperatura e pressione è presente nella forma cubica. Come fanno vedere le immagini ricorda la struttura del carbonio e diamante che però sono formate da un unico elemento, in questo caso si ha sia B che N. Nella struttura esagonale boro e azoto, che si legano con forti legami covalenti, si posizionano sul piano a formare un foglio esagonale. Tra i vari fogli esagonali si formano dei legami van der Waals, e quindi questa struttura è facilmente sfaldabile, tenera e questo fa sì che il nitruro di boro esagonale sia utilizzato allo stato solido come lubrificante. Ad elevata temperatura c'è la trasformazione nella struttura cubica a facce centrate di ioni azoto, dove il boro si posiziona nei siti interstiziali. Le proprietà del nitruro di boro cubico sono completamente differenti da quello esagonale: si tratta di una struttura estremamente dura e questo ne definisce appunto i campi di applicazione.

Nitruro di Si: anch'esso è caratterizzato da legami covalenti e dalla presenza di tetraedri con al centro il silicio che i vertici del tetraedro gli ioni azoto. Il materiale a una temperatura di fusione intorno ai 1850 °C, a questa temperatura il materiale tende a sublimare senza formare una fase liquida. Esiste in due forme allotropiche Alfa e beta, due fasi che hanno una struttura molto simile e un passaggio da Alpha Beta è caratterizzato da una trasformazione di tipo displacivo. Nel reticolo è presente anche ossigeno, che può andare a sostituire lo ione azoto all'interno del reticolo.

2.9. Carburi

Il carbonio non ha solo due strutture allotropiche, diamante e grafite. Dobbiamo considerare anche le strutture che il carbonio sviluppa allo stato nanometrico, ovvero solo quando pochi atomi di carbonio sono legati l'uno all'altro. In queste condizioni il carbonio è presente in altre tre forme, può portare a una forma che chiamiamo fullerene oppure tipo nano tubi di carbonio oppure una struttura che viene chiamata grafene.

Fullerene

Si tratta di un cluster di 60 atomi di C, caratterizzato da elevata stabilità. In particolar modo dal carbonio, ibridato sp², si ha la possibilità di formare una gabbia sferica cava, che ha un diametro di circa 5 angstrom. Questa gabbia sferica è formata dall'alternanza di esagoni e pentagoni, proprio perché è una struttura esagonale non riuscirebbe a chiudersi su se stessa (come un pallone da

3. La materia prima del materiale ceramico – LE POLVERI CERAMICHE

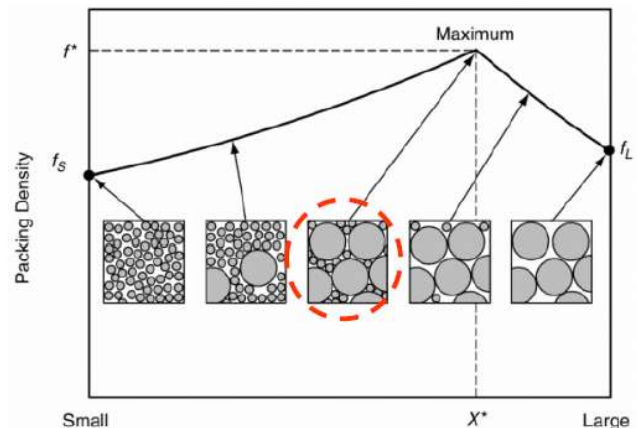
3.1. Processo ceramico da polveri

Le polveri devono essere adeguatamente selezionate e caratterizzate per poi essere modellate; se si tratta di un ceramico tradizionale si parte da argilla che verrà omogeneizzata con acqua che verrà poi allontanata dal verde ceramico attraverso un processo di essiccamento, a cui segue il processo di sinterizzazione. Le proprietà del pezzo sinterizzato dipendono fortemente dalle caratteristiche della materia prima, ovvero della polvere con la quale si vuole ottenere il pezzo finito

3.2. Criteri di qualità di una polvere ceramica

La polvere deve essere chimicamente e mineralogicamente omogenea, quindi deve essere quanto più possibile pura per far sì che le proprietà finali siano quelle volute. È quindi necessario che le fasi che costituiscono la polvere siano stabili o che, durante la cottura, abbiano delle trasformazioni termiche che possano essere controllate dal punto di vista tecnologico.

Dal punto di vista morfologico sarebbe bene che le polveri fossero sferiche, perché una polvere sferica ha una buona capacità di scorrimento e di impaccamento, quindi permette di ottenere un materiale verde di elevata densità. Questo fa sì che il verde non subisca poi dei difetti che non possono essere recuperati durante la sinterizzazione. Inoltre, le polveri dovrebbero avere una granulometria controllata. Particelle grandi hanno una densità maggiore di quelle piccole, il grafico sulla destra mostra come esista un rapporto ottimale e quindi una distribuzione granulometrica ottimale tra particelle piccole e grandi. In quella ottimale le particelle piccole vanno ad occupare i vuoti lasciati dall'impacchettamento delle particelle grandi, in questo modo si ottiene il valore di densità massima.



Altro aspetto che ha influenza diretta sulla reattività in temperatura delle polveri è la loro dimensione, la loro granulometria media; non soltanto perché facilita l'impaccamento, ma anche perché migliora la sinterizzazione. Per esprimere questo concetto si utilizza la grandezza area superficiale specifica (S.S.A.).

SSA (m2/g)	T sinterizzazione (°C)	Ritiro (%)
3,6	1200	5
11,0	1100	11
17,5	1050	13

La polvere con SSA maggiore avrà una dimensione delle particelle più piccola rispetto alle altre due in tabella con SSA minore. Questo comporta che, a parità di tempo di sinterizzazione, che la T di sinterizzazione sia inferiore, e la polvere con SSA maggiore è anche caratterizzata dal livello di ritiro maggiore, che sta ad indicare una maggiore densificazione.

L'obiettivo principale della fase di formatura è quello di ottenere un verde caratterizzato da buone proprietà meccaniche.

potassio, 0.07% di ossido di Fe e osservo che nell'analisi chimica ho perso un 5.8% di altri ossidi, è quello che manca per arrivare al 100%.

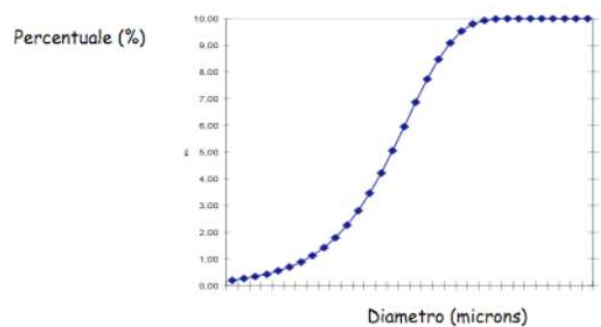
3.3.3. Distribuzione granulometrica – Particle size analysis

Può essere svolta in vari modi. Ad esempio, attraverso un'analisi di immagine. Oppure si può utilizzare uno strumento che si basa sul fatto che la velocità di sedimentazione delle polveri dipende dalla granulometria, quindi una polvere a granulometria elevata avrà una velocità di sedimentazione maggiore rispetto ad una di polvere fine.

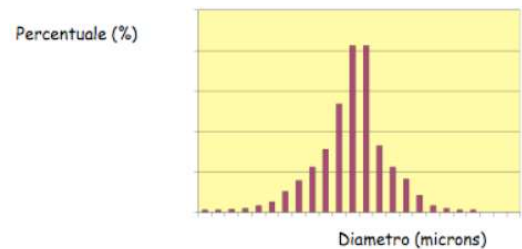
Considerazioni: se ho una particella sferica mi basta un unico numero, cioè il diametro, per descriverla. Se invece ho una particella non sferica dovrò utilizzare diversi valori. Tutte le tecniche elencate in precedenza assumono che le particelle siano sferiche; quindi danno come output dell'analisi una distribuzione granulometrica come valore del diametro equivalente. Solo la microscopia permette di descrivere la particella secondo il suo aspetto reale, permettendo di determinare alcuni parametri come la circolarità o l'aspect ratio che mi danno una quantificazione di quanto mi allontanano dalla circolarità e quindi di quanto l'assunzione che utilizzo si allontana dalla realtà.

Espressione dei risultati: avviene indipendentemente dalla tipologia di tecnica utilizzata per la analisi granulometrica. Si possono esprimere in due modi: attraverso curve cumulative o attraverso curve di frequenza.

Curva cumulativa: indica in ordinata, la percentuale che può essere in massa, in volume o in numero di particelle, quindi la percentuale di campione che ha un diametro inferiore rispetto ad un certo diametro, riportato in ascissa, espresso in micron. Permette di trovare il diametro massimo del 100% delle particelle. La curva arriverà infatti ad essere ad un certo punto al 100%, che corrisponde ad un certo valore di diametro, che sarà il diametro massimo della distribuzione di particelle, quindi tutte le particelle della mia polvere avranno un diametro inferiore a quel valore. Se vado a prendere il 50% troverò un certo valore e potrò dire che il 50% delle mie particelle avrà dimensione inferiore a quel diametro.



Curva differenziale o curva di frequenza: ancora una volta in ascissa abbiamo il diametro delle particelle, espresso in micron. In ordinata abbiamo la percentuale di campione espressa in volume, massa o numero di particelle, questa volta con diametro compreso all'interno di un determinato range.



Bisogna fare sempre attenzione, in entrambi i casi, a che tipologia di percentuale è riportata in ordinata.

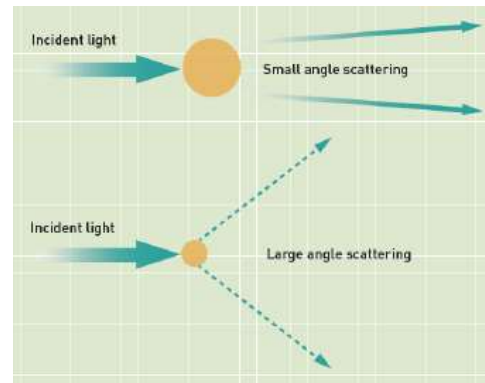
Conoscere la distribuzione granulometrica completa della polvere è molto importante, conoscere esclusivamente il valore medio può portare a degli errori.

Tecniche di analisi granulometrica più utilizzate:

-Analisi di immagine: raccolta di immagini attraverso il microscopio. Vantaggi: tante immagini che, analizzate con opportuni software, permettono di avere una distribuzione granulometrica

tecnica un rigido controllo della temperatura, affinché si abbia la possibilità di comparare risultati ottenuti anche in tempi diversi. Come faccio a conoscere la velocità di sedimentazione? Si utilizza un altro principio che dipende dall'assorbimento di fotoni. Si utilizzano dei raggi X come onda elettromagnetica che illumina la zona di misura; Il fenomeno di trasmissione di queste onde elettromagnetiche è regolato, come qualsiasi altra onda elettromagnetica dalla legge di Lambert-Beer. Questa dice che, nota l'intensità iniziale del raggio incidente sulla cella di misura, allora il rapporto fra l'intensità iniziale e quella trasmessa sarà proporzionale alla concentrazione. Questo permette di sapere quante particelle hanno un determinato diametro, in quanto caratterizzato da una determinata velocità. I tempi di misura vanno dai 5 ai 30 minuti e variano in base alle dimensioni delle particelle.

-Granulometria a diffrazione laser: si basa sul principio che le particelle colpite da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della dimensione delle particelle, l'angolo di diffusione osservato aumenta in maniera logaritmica.



Quanto più piccola è la dimensione della particella, tanto più sarà elevato l'angolo di scattering. Questo è vero per l'angolo di diffrazione, mentre l'intensità di scattering dipende anch'essa dalle dimensioni delle particelle, però ha un andamento inverso, ovvero è tanto più bassa quanto più basse sono le dimensioni delle particelle. Semplificando, particelle grandi diffondono la luce con angoli stretti e ad alta intensità, mentre le particelle piccole con angoli più ampi e bassa intensità. La legge che correla l'angolo di diffrazione alle dimensioni della particella, può essere data da due diversi approcci metodologici.

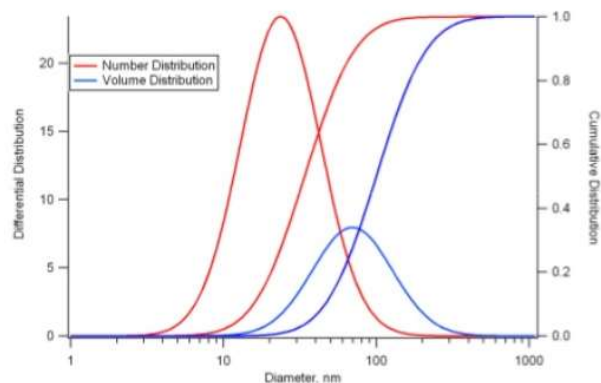
Teoria di Fraunhofer (teoria semplificata) si basa su alcune ipotesi:

- se la particella è molto grande, circa 5 volte rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente
- se la particella è totalmente opaca e non trasmette luce (cioè tutta la radiazione incidente viene diffratta dalla particella)
- se la particella è sferica

In queste condizioni il fenomeno è regolato da questa legge secondo cui il seno dell'angolo di diffrazione è uguale a 1.22 per la lunghezza d'onda della radiazione incidente diviso il diametro della particella ed è completamente indipendente dalla natura del materiale. (Vedere eventualmente altra immagine SL. 3.3.2).

$$\sin \theta = 1.22 \frac{\lambda}{d}$$

Questo metodo può essere utilizzato per polveri che hanno dimensione minima di 3µm. Per particelle inferiori a questa taglia, bisogna utilizzare la teoria di MIE nella quale l'equazione che lega il diametro delle particelle all'angolo di diffrazione è più complessa e contiene anche al suo interno l'indice di rifrazione del materiale e del mezzo, quindi del liquido nel quale viene sospesa la polvere per permettere l'analisi granulometrica. Anche in questo caso, la distribuzione granulometrica è espressa da curve cumulative e curve distributive e potrà essere dato il risultato come percentuale in numero (curve rosse, le due più a sx.) o percentuale in volume, con tutte le considerazioni fatte precedentemente.



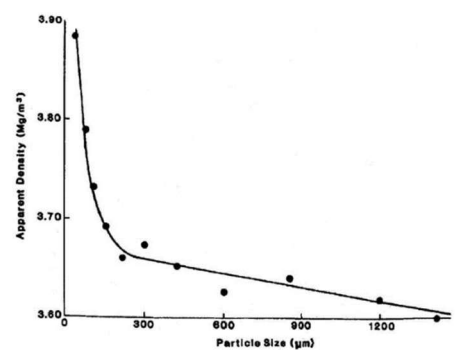
paragonabili a quelle teoriche. Anche un singolo granello di polvere può essere caratterizzato da una porosità chiusa e/o aperta. Quindi anche per la polvere, come per un qualsiasi materiale massivo, possiamo parlare di volume reale e densità reale, di volume e densità apparente se non riesco a discriminare la presenza e la quantità di porosità chiusa presente all'interno della polvere. Si può parlare anche di volume e densità di bulk qualora io non riesca ad individuare la quantità non solo di porosità chiusa, ma anche di porosità aperta presente nei granelli di polvere. Supponiamo di avere una polvere con le seguenti caratteristiche:

La densità vera del materiale (quella teorica) è 2.62 g/cm³: calcolata attraverso metodi teorici, è la massa per unità di volume della sola fase solida; noto il V è stata semplicemente calcolata come m/V. (19.65/7.5).

La densità apparente è 2.46 g/cm³: è la massa per unità di volume del granulo, sottratta la sola porosità aperta.

La densità di bulk è 1.96 g/cm³: è la massa per unità di volume di granulo di polvere, comprensivo di tutta la sua porosità, aperta e chiusa. (19.65/10).

In questo grafico è riportato un andamento interessante: fa vedere come al diminuire della dimensione delle particelle, presenti grazie ad una macinazione, si abbia un aumento della densità apparente. Questo significa che se andiamo a macinare una polvere in modo molto fine, facciamo sì che aumenti la

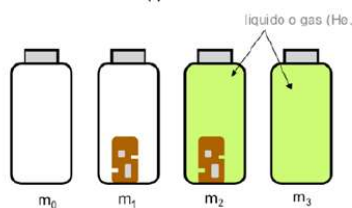


porosità aperta rispetto a quella chiusa, e riesca, man mano che macino la polvere ad arrivare a valori di densità apparente molto vicini a quelli di densità vera.



19.65 g
10.0 cm³ Total
0.5 cm³ Closed Porosity
2.0 cm³ Open Porosity
D_u = 2.62 Mg/m³
D_a = 2.46
D_b = 1.96

Piconometria: è una metodologia sperimentale semplice, che di fatto è uno strumento molto piccolo, si basa sulla penetrazione della porosità aperta mediante un fluido che possa entrare all'interno della porosità aperta. Si tratta quindi di un metodo per la definizione della densità apparente del materiale, poiché non si riesce a quantificare la porosità chiusa. In generale, come fluido si utilizza acqua oppure l'elio. La determinazione della densità apparente si fa attraverso questa formula, lo strumento avrà quindi una cella di misura all'interno della quale andremo ad



$$\rho_A = \left[\frac{m_1 - m_0}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)} \right] (\rho_{\text{liquido}} - \rho_{\text{aria}}) + \rho_{\text{aria}}$$

inserire un pezzo di campione di massa m₁, andremo ad inserire l'elio in modo tale da arrivare ad una massa m₂, nota la massa che ha la cella qualora essa sia riempita esclusivamente con l'elio. Utilizzando questi quattro valori di masse si arriva al valore della densità apparente, nota la densità del fluido (elio in questo caso) e quella dell'aria.

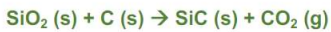
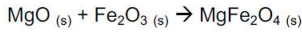
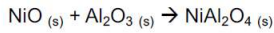
Metodo di Archimede: altro metodo per determinare la densità apparente, che utilizza l'acqua che riesce a penetrare all'interno delle porosità aperte.

introdotto in un forno che seguirà un determinato ciclo termico in modo tale da ottenere il prodotto voluto; -estrazione del crogiolo al termine del ciclo termico.

Mortaio e pestello della macinazione possono creare un inquinamento del materiale.

Con questo metodo di sintesi le polveri finali molto spesso non hanno le migliori caratteristiche di purezza e omogeneità composizionale ma soprattutto non hanno la morfologia sferica che abbiamo detto essere una condizione importante per avere poi processi di sinterizzazione efficaci.

Si considerano reazioni allo stato solido quelle dove almeno uno dei tre agenti si trova allo stato solido: S-S, S-G, S-L o decomposizioni (che portano alla formazione di ossidi, in generale decomposizioni dei carbonati).



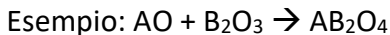
Le prime due reazioni, partendo da reagenti solidi producono ossidi misti. Le ultime due, invece, sono delle tipiche riduzioni carbo-termiche che vengono utilizzate per l'ottenimento di carburi.

Altre reazioni possono coinvolgere una o più fasi solide, unitamente a un fluido che può essere liquido o gas.

Decomposizioni termiche di sali come carbonati (basso costo e maggiormente reperibili) sono condotte a T medio-alte. Possono anche essere sfruttate per arrivare alla formazione di un prodotto. Meccanismi di reazione: si basano in generale sull'inter-diffusione allo stato solido (S-S); oppure, sulla vaporizzazione di uno dei due reagenti e conseguente reazione tra solido e vapore.

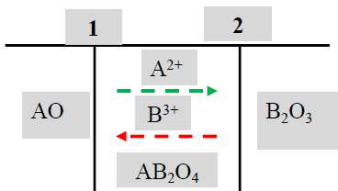
In tutti i casi, comunque, la reazione avviene all'interfaccia tra i diversi granuli delle diverse materie prime, fra i quali deve esserci quindi un'elevata superficie di contatto; oppure, nel secondo caso, sulla superficie del granulo, quindi dalla superficie del granulo si andrà verso il cuore.

Meccanismi diffusionali allo stato solido

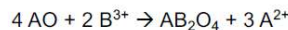


-Diffusione simultanea dei due cationi

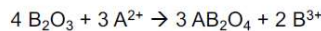
Se la mobilità ionica dei due cationi è, paragonabile allora possiamo dire che la reazione avviene all'interfaccia fra i due ossidi. Quindi, sia sull'interfaccia 1 che 2



All'interfaccia (1):



All'interfaccia (2):



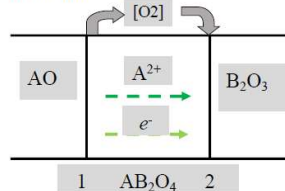
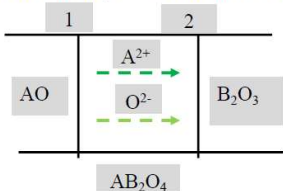
avremo la formazione del prodotto di reazione AB_2O_4 .

-Diffusione prevalente di uno dei due cationi, con diffusione dell'ossigeno allo stato solido

oppure gassoso: è il caso in cui la diffusione ionica del catione A è maggiore di quella del catione B.



→ crescita di prodotto su una sola delle due interfacce



L'interfaccia di reazione sarà, in questo caso l'interfaccia 2. In questo caso il prodotto si accresce quindi solo su una delle due interfacce. I meccanismi in questo caso possono essere di due tipi: diffusione dell'ossigeno per via solida (caso di sx.), oppure

diffusione per via gassosa (caso di dx.). In entrambi i casi, all'interfaccia 1 si avrà la decomposizione dell'ossido, con formazione delle due specie ioniche (1° caso), con formazione di specie ionica e passaggio dell'ossigeno gassoso che passa nell'ambiente e viene trasferito all'interfaccia di reazione per via gassosa (2° caso).

Si fanno questi studi per capire le leggi che regolano queste reattività allo stato solido, e per avere dei modelli che permettano di ottimizzare i trattamenti termici.

note le funzioni $g(\alpha)$ posso riportare rispetto al tempo i vari valori di α . A quel punto, visto che in condizioni isoterme vale la relazione $g(\alpha) = k\Delta t$, posso andare a riportare in grafico in funzione del tempo di reazione le varie $g(\alpha)$, e quindi potrò individuare il meccanismo di reazione, come quello caratterizzato da un andamento lineare. Traccerò quindi la retta che interpola i dati e facendo alcune considerazioni sul coefficiente di correlazione lineare potrò conoscere il meccanismo di reazione con cui sta procedendo la mia reazione.

Condizioni non isoterme: il discorso è del tutto analogo, ma in questo caso dovrò in ascissa mettere $1/T$ perché in questo caso sto facendo avvenire la reazione all'aumentare della temperatura. Come prima, creerò una tabella sperimentale che mi riporta come varia α in funzione non più del tempo ma della temperatura, andrò poi ad utilizzare questi valori di α con le varie equazioni cinetiche $g(\alpha)$ e potrò graficarlo in funzione di $1/T$.

L'Intercetta della retta permette di conoscere la costante cinetica k , mentre la pendenza della retta permetterà di conoscere l'energia di attivazione del processo.

Decomposizioni: $g(\alpha) = kt^n$.

In queste equazioni però non si tiene conto di una cosa molto importante, ovvero che queste reazioni dipendono anche, come tutte le reazioni allo stato solido, anche dalla distribuzione granulometrica e dal raggio delle particelle. Quindi, le equazioni cinetiche viste in precedenza dovrebbero tenere conto di r , permettendo di definire l'influenza della granulometria sulla velocità di reazione.

3.4.2. Sintesi in fase liquida

Non faremo una trattazione particolareggiata di tutti i meccanismi ma si vuole cercare di capire quali siano le variabili che entrano in gioco quando si procede ad una sintesi in fase liquida. Tratteremo solo alcuni processi molto semplici, come per esempio le tecniche di precipitazione per ottenere solidi semplici o co-precipitazione per ottenere solidi misti. Quello che caratterizza queste metodologie di sintesi è l'elevato grado di purezza, questa è la differenza principale dalla sintesi allo stato solido. A scapito della purezza va il costo e una maggiore complessità, le attrezzature di laboratorio, e conoscenze e gli impianti chimici necessari per arrivare ad una produzione con questa tecnica. Si tratta di processi che vengono a temperatura ambiente, al contrario di quelli allo stato solido che sono condotti a temperature dagli 800 °C in su.

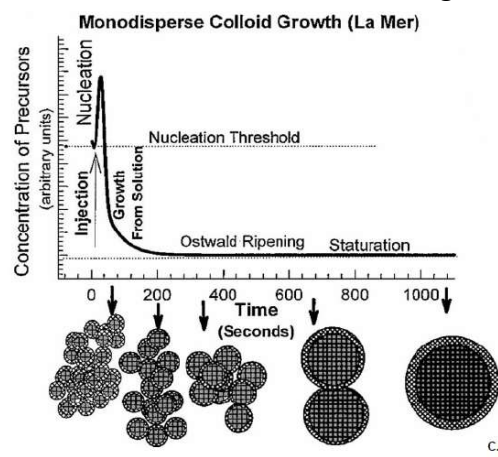
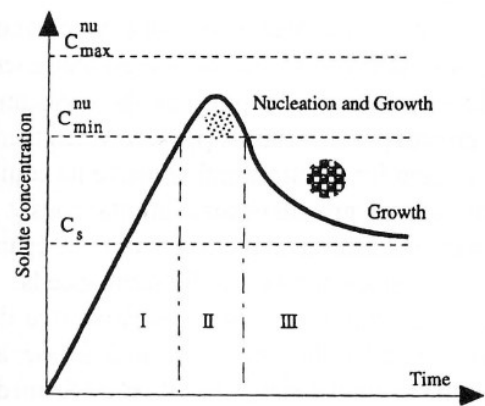
Precipitazione di idrossidi semplici o misti per l'ottenimento di ossidi: si parte da precursori, in genere dei sali che sono disciolti in acqua per avere il solvente più semplice. La soluzione così ottenuta deve essere portata ad un valore di PH tale da riuscire ad ottenere la precipitazione, sotto forma di idrossido, del catione o dei cationi di interesse. In generale il PH di precipitazione degli idrossidi è basico e quindi si va a modificare il PH per aggiunta di basi forti o deboli. A questo punto la precipitazione si dice omogenea. tra tutte le sintesi in fase liquida è quella meno costosa perché ho soltanto bisogno di una soluzione del sale precursore e di un qualcosa che mi modifichi il PH della soluzione, il contro è che questa semplicità porta poi ad una distribuzione granulometrica delle particelle poco controllata. Vediamo un esempio, la più classica precipitazione eterogenea per l'ottenimento di idrossido di Al, che è un precursore che, seguito da un processo di calcinazione, porta all'ottenimento di ossido di alluminio. In questo caso se sfrutto il processo di precipitazione ottengo una polvere molto pura dal punto di vista chimico, ma poi devo fare due passaggi complicati che sono essiccamento e calcinazione. Come si fa a conoscere il pH di precipitazione? Per ogni sistema sono pubblicati questa tipologia di grafici (pagina successiva sulla dx.) che riportano la stabilità dell'idrossido in funzione del pH (in questo caso quello di idrossido di Al). In ascissa abbiamo

destra verso sinistra nelle varie curve, il raggio critico tenderà a diminuire all'aumentare della super-saturazione. Poi, all'aumentare della super-saturazione, il processo di nucleazione è favorito perché la barriera energetica è bassa e il raggio critico dei nuclei sarà molto piccolo. Questo vuol dire che, per ottenere particelle molto fini, dovrò andare in condizioni di super-saturazione molto elevate che garantiscono un processo che porta all'ottenimento di particelle di granulometria molto fine.

Quindi, una delle variabili fondamentali che incide direttamente sulla distribuzione granulometrica delle particelle che si ottengono per sintesi in fase liquida è la super-saturazione, ovvero la concentrazione iniziale di ioni in soluzione. Quanto più è elevata la super-saturazione, tanto più piccole saranno le particelle e tanto più semplice sarà il processo di precipitazione in quanto la barriera energetica sarà inferiore.

Quindi, nei processi di precipitazione si ha un processo di nucleazione ed accrescimento che è regolato dalla concentrazione degli ioni in soluzione, in condizioni di super-saturazione. La nucleazione avviene esclusivamente quando mi trovo al di sopra della concentrazione minima di quel determinato prodotto di reazione in soluzione; quando il prodotto di reazione in soluzione si troverà ad una concentrazione superiore alla concentrazione minima, allora avrò un processo di nucleazione. Man mano che il mio prodotto di nucleazione cristallizza attraverso nucleazione e accrescimento, la sua concentrazione in soluzione diminuirà velocemente e quindi il processo di nucleazione si interrompe non appena mi trovo al di sotto di questo valore di concentrazione minima e quindi la reazione procederà esclusivamente attraverso un processo di accrescimento delle singole particelle abbinato anche, come già detto, ad un processo di Ostwald-ripening. Quindi,

se vogliamo riportare schematicamente il processo di nucleazione e accrescimento da soluzioni di un determinato composto, riportando in un grafico in ascissa il tempo e in ordinata la concentrazione del prodotto di reazione, dobbiamo dire che il prodotto di reazione nella prima fase si forma ma non precipita fino a quando la concentrazione di questo componente in soluzione non è ben superiore alla concentrazione di saturazione. A quel punto inizierà la fase di nucleazione, che però terminerà non appena la concentrazione del componente in soluzione torna al di sotto di un determinato valore (C_{min}). A quel punto inizieranno i processi di accrescimento. Conoscendo e regolando queste variabili si riesce quindi a regolare la distribuzione granulometrica delle polveri che si ottengono in seguito al processo di precipitazione da liquido. C_s indica la concentrazione di solubilità. Le stesse considerazioni sono riportate anche nella seconda immagine, che fa vedere come aumentino nel tempo le dimensioni delle particelle: come prima avremo sulle ascisse il tempo, sulle ordinate la concentrazione; incomincerà a formarsi il prodotto di reazione ma questo non porterà a nucleazione fino a quando non mi trovo al di sopra di una certa concentrazione minima di precipitazione, a quel punto inizia la nucleazione e quindi la concentrazione in soluzione diminuisce rapidamente. La nucleazione si avrà nel breve intervallo di tempo compreso "all'interno del picco", nella quale il sistema ha una concentrazione superiore a quella



C.B. Murray (IBM)

La morfologia del prodotto dipende dal pH a cui faccio avvenire la reazione. Se faccio avvenire il processo in condizioni di catalisi acida, allora il sol sarà costituito da catene polimeriche di una certa lunghezza. All' aumentare del tempo di processo le varie catene si andranno a concentrare in soluzione fino a quando non si creeranno dei veri e propri legami di condensazione fra le varie catene portando alla formazione di un gel. Man mano che il processo aumenta, aumenta la viscosità del materiale fino ad arrivare nelle condizioni gel ad una viscosità infinita. Se, invece, il processo è catalizzato basico, ovvero se vado a far avvenire l'idrolisi a $pH > 7$ (basico), allora si formeranno delle catene molto corte per il processo di idrolisi, che tenderanno ad unirsi fra loro a formare particelle sferiche. Quindi, se abbiamo un processo catalizzato a $pH > 7$ avremo delle catene estremamente corte e molte catene laterali che tenderanno a formare degli agglomerati di natura sferica. Quindi ci troveremo in condizione di sintetizzare delle particelle.

Altri parametri di processo attivi sono: -temperatura di sintesi; -concentrazione del catione metallico in soluzione; -natura del contro-ione, la catena R del precursore organo-metallico dal quale partiamo.

I precursori generalmente più utilizzati per ottenere materiali a base silice sono: -TMOS; -TEOS, dove gli ioni OH ai vertici del tetraedro a base silicio si legano con gruppi etilici. Ognuno di questi alcossidi avrà una sua particolare cinetica di reazione e delle sue specifiche variabili di sintesi.

Considerazioni relative a questi parametri di sintesi:

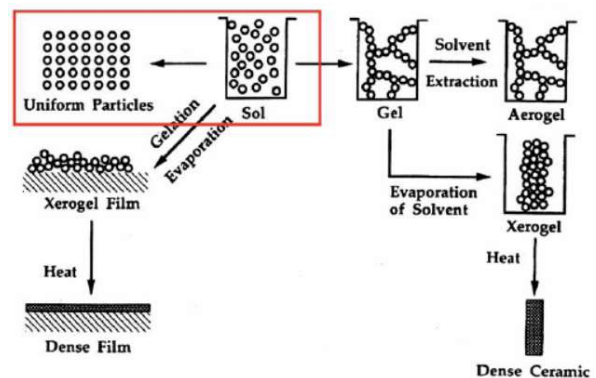
-sintesi sol-gel dell'allumina partendo da alcossidi dell'alluminio, questi si trovano puri al 100% oppure sono diluiti in alcoli, a questi si va ad aggiungere acqua in quantità stechiometrica per far avvenire idrolisi. Si ha così la formazione del sol e partiranno le reazioni di condensazione che portano alla formazione del gel. Successivamente potrà essiccare il materiale ottenuto, se sono in condizioni di pH basico otterrò una polvere a base di idrossido di alluminio che poi, calcinata, mi porta alla formazione dell'allumina.

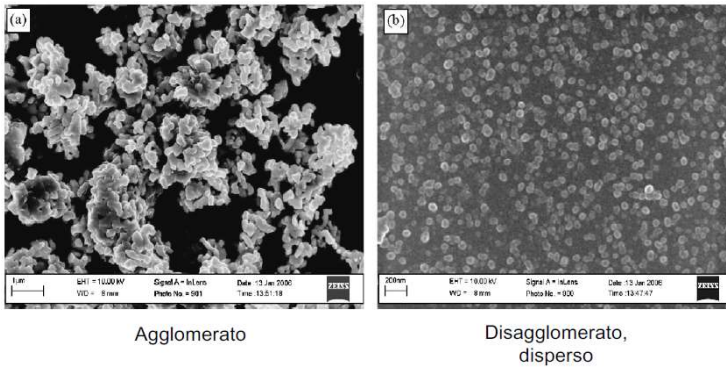
-sintesi sol-gel della titania: anche in questo caso si parte da alcossidi, e in condizioni controllate di pH e T, si arriva, attraverso un processo di idrolisi e condensazione, all'ottenimento della titania.

-processo sol-gel di sistemi multicationici: in questo caso bisogna fare in modo che la velocità di idrolisi dei cationi sia paragonabile, in modo tale da ottenere un network misto dei diversi cationi. Questo è molto difficile da ottenere con gli alcossidi di silicio, perché Si ha velocità di idrolisi molto elevata. Rispetto ad un processo tradizionale, questo è preferito in quanto le polveri che si ottengono sono molto più pure. Esempio: ottenimento di un materiale con tre cationi, Sr, Bi, Ta e quindi si partirà dai relativi alcossidi per formare un gel misto dei tre cationi.

Caratteristiche delle polveri: se faccio avvenire una nucleazione omogenea ottengo delle polveri sferiche che hanno una distribuzione granulometrica molto stretta intorno al valore medio; quindi ottengo particelle sferiche di dimensioni generalmente submicroniche, quindi dimensioni che si aggirano anche nell'ordine dei nanometri. Variando i vari parametri dell'alcossido elencati prima, potrà ottenere distribuzioni granulometriche differenti.

Partendo dalla stessa sospensione di alcossidi, ma in opportune condizioni di pH, tempo e temperatura, riesco a trasformare questo sol in un gel tridimensionale, attraverso un'attenta evaporazione del solvente, ottengo uno Xerogel che potrà poi essere riscaldato per ottenere un ceramico denso; per questo inizialmente avevamo detto che il





La polvere di sinistra, che presenta agglomerati, porterà in fase di sinterizzazione a problemi come la formazione di cluster che tenderanno a ritirare in maniera diversa rispetto al resto del corpo e quindi a creare delle cricche che andranno a diminuire le proprietà meccaniche del materiale.

L'aggregazione può essere di due tipi:

-Hard: si vengono a creare dei veri e propri legami, anche di natura covalente fra le singole particelle. È quello che succede quando sulle mie particelle di ossido sono presenti, per esempio, ioni OH. Questa è una situazione abbastanza comune. La presenza di gruppi OH sulla superficie fa sì che si possano venire a creare dei veri e propri legami ossigeno fra le particelle attraverso una reazione di condensazione e questo fa sì che l'agglomerato che si ottiene sia di tipo hard

-Soft: se utilizzo degli alcoli al posto dell'acqua, allora sulle particelle verranno adsorbite queste catene che creeranno un ingombro sterico, non portando alla formazione di agglomerati di tipo hard. Le polveri si potranno comunque agglomerare, ma non venendo a formarsi legami covalenti, chiamiamo questi agglomerati di tipo soft. Lo stato da ricercare è quindi questo qualora vogliamo ottenere un materiale ceramico con proprietà ottimizzate. Per questo, molto spesso l'ultimo lavaggio o macinazione viene effettuata in alcol etilico in modo da garantire agglomerati di tipo soft. Questo va ad inficiare le proprietà del materiale. In generale bisogna cercare di evitare l'agglomerazione delle particelle, ma se questo avviene bisogna cercare di evitare che l'agglomerazione sia di tipo hard, perché quelli di tipo soft possono essere poi rotti attraverso, ad esempio, processi di natura meccanica (pressatura, ecc.).

[Abbiamo visto i metodi di sintesi delle polveri che vengono per lo più utilizzate per ceramici avanzati o comunque per materiali ceramici che devono essere ottenuti con purezza molto elevate, quando invece si parla di ceramici tradizionali, l'abbiamo detto più volte, si parte da polveri naturali questo perché sono più economiche e mi permettono di ottenere materiali ceramici dal basso costo.]

3.5. Produzione di materiali ceramici partendo da polveri naturali

Prevede la scelta delle materie prime, la preparazione a formare un impasto, la formatura che viene fatta andando ad aggiungere un legante, essiccamento e infine la cottura che è il cuore del processo ceramico.

3.5.1. Estrazione

La scelta della cava è un'operazione determinante per la qualità del prodotto finale. Si utilizzano i classici escavatori metallici. Il materiale viene estratto da più cave e vengono portate poi all'impianto che raccoglie le materie prime e poi le miscela per ottenere l'impasto meccanico.

3.5.2. Estrazione e movimentazione

Si utilizzano nel mondo 320 milioni di ton/anno di materie prime nel settore dei materiali ceramici tradizionali.

Perché facilitano il consolidamento? Perché, durante il processo di cottura, a temperature che variano fra i 700 e gli 850 °C, a seconda che sia un carbonato di calcio puro o un carbonato di calcio e magnesio, decompongono liberando nell'impasto dell'ossido di calcio, attraverso la classica reazione di decomposizione dei carbonati con eliminazione di anidride carbonica. Si creano quindi dei nuovi composti che vanno a consolidare il corpo ceramico, lo rendono cioè insolubile e, a temperature relativamente basse permettono di ottenere proprietà meccaniche adeguate. L'aspetto negativo dei carbonati è che, nel processo di decomposizione ad elevata T liberano CO₂, creando quindi delle porosità all'interno dell'impasto. Quindi, a seconda del mio obiettivo, materiale ceramico poroso (laterizi che in questo modo hanno una conducibilità termica ancora più bassa) o materiale ceramico compatto, allora dovrò scegliere l'adeguato ingrediente. Se voglio un poroso, aggiungo carbonato di calcio; se invece voglio un materiale denso, ad elevata sinterizzazione, allora dovrò aggiungere rocce feldspatiche al mio impasto in modo tale da avere un processo di sinterizzazione in presenza di fase viscosa.

3.5.4. Comminuzione

Il processo di comminuzione consiste nell'applicare energia ad una particella fino a causarne la rottura e quindi la separazione in particelle di dimensione inferiore. La reattività di ciascuna particella dipenderà dalla natura delle materie prime contenute all'interno di quella determinata porzione e dipenderà dalla loro resistenza alla compressione e abrasione, dalla loro durezza, elasticità ma anche dalla presenza di umidità, che può andare ad inficiare i processi di comminuzione. Il processo di comminuzione si divide in frantumazione e macinazione, a seconda della granulometria. Frantumazione: IN 20-30 mm, OUT 5-10 mm; Macinazione: IN 5-10 mm, OUT <50 µm.

La frantumazione avviene per lo più in frantoi che si possono suddividere in frantoi a compressione (frantoi a mascelle, rotativi e a cilindri) e in frantoi ad urto (mulino a martelli). Quelli a compressione lavorano in "Slow compression".

I frantoi a martello frantumano per urto attraverso martelli che vanno così a ridurre la taglia.

Dopo la frantumazione avviene la macinazione, effettuata in mulini dove la riduzione di taglia può avvenire per compressione, percussione, abrasione, urto o taglio.

La macinazione può essere fatta a secco o in umido. Mulino a barre o mulino a sfere, questi oggetti sono i mezzi di comminuzione del materiale: il mulino, ruotando fa ricadere le barre o le sfere sul materiale che così si riduce di taglia. La macinazione in umido ha efficienze migliori e serve per comminuzione più spinta. Se voglio avere poi un prodotto altamente sinterizzato, cioè con poca porosità aperta e chiusa, dovrò partire da materie prime molto fini, quindi meglio utilizzare la macinazione in umido. Un processo di macinazione a umido presuppone un costo maggiore, perché dovrò andare a rimuovere l'acqua, che implica passaggi in più e un maggior costo.

Teoria della macinazione: le valutazioni di consumo energetico sono molto importanti, questi sono processi altamente energivori e quindi costosi. Per conoscere l'energia associata al processo di macinazione si può fare riferimento alla teoria di Rittinger che si basa sul concetto teorico che l'energia necessaria per ridurre dimensionalmente un materiale sia esclusivamente legata all'aumento superficiale realizzata dalla comminuzione. Quindi l'ipotesi fondamentale alla base di questa teoria è che l'energia utile alla macinazione sia integralmente trasformata in energia superficiale e quindi che le particelle si rompano senza deformarsi. L'altra ipotesi di questa teoria è che i materiali di partenza siano strutturalmente integri e che le superfici che si formano siano nuove e non derivanti da eventuali fratture già presenti.

centrifuga applicata a questi corpi; su questi corpi agirà però anche la forza gravitazionale che tenderà a farli ricadere secondo un angolo di cascata β . Questi urti e attriti creeranno l'azione macinante sui corpi. In particolar modo si creerà una accelerazione centripeta sulla particella:

Accelerazione centripeta del mulino

$$a_c = 0.0055 D n^2 \quad [\text{m/s}^2]$$

$$\text{sen}\alpha = \left(\frac{a_c}{g}\right) = 0.000561 D n^2$$

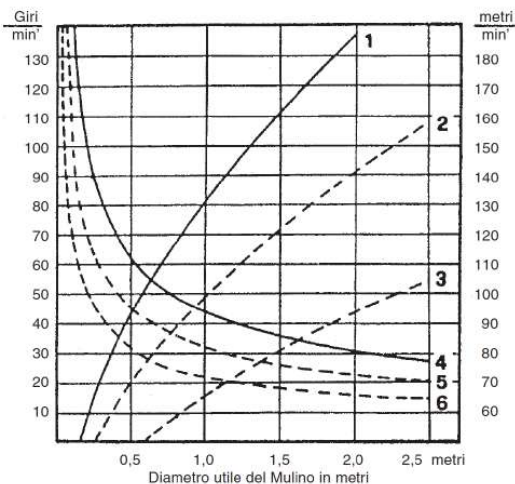
Se l'accelerazione centripeta è molto inferiore a g , allora avrò una scarsa azione macinante e un'usura forte dei corpi.

Se l'accelerazione centripeta è compresa tra il 45-60% di g , allora avremo la massima azione macinante e un'usura minima.

Se l'accelerazione centripeta è circa uguale a g , avremo un'azione macinante elevata ma anche una forte usura sia dei corpi macinanti, sia del mulino stesso.

Se a_c è \gg di g allora avremo una centrifugazione totale e non si avrà la caduta del materiale perdendo completamente l'azione macinante.

Possiamo allora andare a definire una velocità critica che è la velocità del mulino per la quale si inizia ad avere una parziale centrifugazione dei corpi macinanti e che è la velocità al di sopra della quale non si deve andare altrimenti l'azione centripeta è maggiore di g e quindi si avrà una centrifugazione totale. Esiste un valore ottimale della velocità che deve essere compreso tra il 50 e il 75% della velocità critica ed è anche una velocità che ottimizza il tempo di macinazione. Come si vede dal grafico. Sulle ascisse abbiamo la velocità del mulino e sulle ordinate il tempo di macinazione, si vede come all'aumentare della velocità del mulino diminuisce il tempo di macinazione fino ad un valore minimo ma poi, all'aumentare ancora della velocità del mulino il tempo di macinazione aumenta all'infinito perché si andrà a ricadere nelle condizioni di centrifugazione totale.



- 1 $V_c = 133 \sqrt{D}$ m/min
- 2 $V_k = 75\% V_c$
- 3 $V_k = 50\% V_c$
- 4 $n_c = 42,3/\sqrt{D}$
- 5 $n_k = 75\% n_c$
- 6 $n_k = 50\% n_c$

La curva 1 esprime la velocità critica, con la relativa formula riportata a destra del grafico.

Le curve 2 e 3, esprimono in funzione del diametro del mulino (in m) un valore di velocità pari al 75% (curva 2) e 50% (curva 3) della velocità critica. Per avere una macinazione efficiente mi dovrò mantenere all'interno del range compreso tra la curva 2 e 3. In questo modo avremo una macinazione più efficiente.

Corpi macinanti: posso sfruttare all'interno del mulino corpi a bassa densità, con peso specifico compreso tra $2.4-2.7 \text{ g/cm}^3$ (sassi, ciottoli) oppure corpi a bassa densità o ad alta densità, $3.4-3.6 \text{ g/cm}^3$. Più è alto il peso specifico, maggiore è, a parità di volume, l'energia cinetica raggiunta dai corpi durante la rotazione e la caduta e quindi maggiore sarà l'azione macinante. Corpi ad elevata densità costeranno di più dei ciottoli.

4. La formatura delle polveri ceramiche

Finora abbiamo parlato delle materie prime che si utilizzano nel processo ceramico e abbiamo iniziato a vedere quali sono le tecnologie che si applicano per rendere la miscela di materie prime omogenea, sia dal punto di vista compositivo che, soprattutto granulometrico. Ora possiamo quindi passare al secondo grande step, formato da diversi passaggi che è appunto il processo di formatura.

La formatura è uno step sicuramente importante, nel senso che è soltanto attraverso questo importante passaggio che si può dare ad un materiale ceramico la forma voluta. In particolare durante la formatura si otterrà un compatto di polveri, che abbiamo detto chiamarsi verde ceramico. L'obiettivo è quello di ottenere un verde che abbia la maggiore densità perché questo assicura proprietà meccaniche tali da poter movimentare il pezzo. Durante la compattazione, comunque, rimarranno delle porosità fra le polveri che potranno essere allontanate dal corpo ceramico solo col processo successivo, ovvero quello di sinterizzazione.

Esistono diverse tecniche di formatura, che si possono classificare in tre classi diverse, a seconda della quantità di solvente che andiamo ad aggiungere alle materie prime:

-formatura allo stato secco o semi-secco: quando vado ad aggiungere come legante non più del 5-10% di acqua. La tecnica utilizzata è la PRESSATURA, che viene utilizzata per la realizzazione di materiali ceramici dalle geometrie semplici.

-formatura sotto forma di impasti plastici, si ottiene la formatura creando delle vere e proprie paste: si ottiene quando vado ad aggiungere alla miscela di materie prime un contenuto di acqua che si aggira intorno al 15-20%. La tecnica utilizzata è l'ESTRUSIONE, permette per esempio di ottenere laterizi.

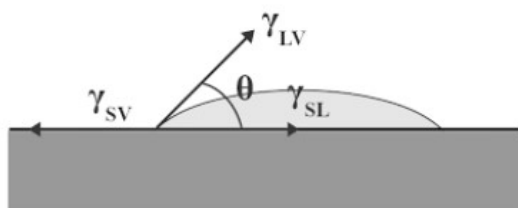
-Formatura usando sospensioni stabili di polveri, le barbotine: il contenuto di acqua si aggira sul 30-35%, ma può essere anche superiore, specialmente nei ceramici avanzati. La tecnica utilizzata è il COLAGGIO in STAMPO, può essere impiegato per produzioni artistiche. Le barbotine devono essere stabili.

4.1. Comportamento della polvere allo stato liquido o plastico

Diversi additivi che si possono utilizzare: liquido (detto anche solvente), tensioattivo, deflocculante, coagulante, legante, plasticizzante, lubrificante, ecc.

Liquidi: utilizzati per bagnare le particelle di polvere e per creare paste o sospensioni (barbotine). La presenza di un mezzo liquido serve anche per solubilizzare eventuali additivi o per introdurre opportuni sali o sostanze polimeriche nella composizione ceramica. Quindi si andranno sempre a scegliere polimeri che abbiano una certa solubilità, in modo che riescano a miscelarsi adeguatamente ed in maniera omogenea alla sospensione. Il liquido maggiormente utilizzato è l'acqua che è un liquido polare ad elevata costante dielettrica e bassa viscosità, inoltre è un ottimo solvente di composti ionici e polari ed è largamente disponibile a basso costo. In casi particolari, specialmente nei ceramici avanzati, sono impiegati i liquidi organici che possono essere alcoli o chetoni, che sono più costosi dell'acqua ma hanno caratteristiche che devono attenzionare l'utilizzo di questo liquido: sono meno smaltibili dell'acqua, possono essere infiammabili e tossici e la costante dielettrica è la tensione superficiale sono generalmente inferiori a quelle dell'acqua.

Quando vado a posizionare una goccia di liquido sopra ad una superficie si creeranno poi, per contrasto a queste forze di coesione, delle forze di adesione che sono quelle che si sviluppano tra il liquido e la superficie del solido, ovvero più in generale tra specie molecolari di tipo diverso.



Equazione di **Young-Dupré**:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Per valutare la porosità dei materiali si utilizza il mercurio che ha un angolo di contatto molto elevato e quindi non bagna la superficie.

Come si misura l'angolo di contatto? Con degli strumenti che permettono di applicare sulla superficie del solido, mediante un ago calibrato, volumi noti di solvente e di inquadrare il processo con telecamere ad alta risoluzione. Si applicano solitamente 10-20 picol di solvente, si va a verificare la condizione di equilibrio e quindi il software va a verificare automaticamente l'angolo di contatto.

Quando l'angolo di contatto si avvicina a 0 la superficie ha un grado di bagnabilità molto elevato; se l'angolo è inferiore a 90°, allora la superficie è idrofila (se abbiamo usato acqua) o lipofila (se abbiamo usato un altro solvente); quando l'angolo di contatto è maggiore di 90°, scarsa bagnabilità e una superficie che chiamiamo idrofoba o lipofoba. Cosa vuol dire dal punto di vista delle forze di adesione e coesione: nel caso di completa bagnabilità, le forze di adesione molto forti rispetto a quelle di coesione; vedere tabella per il resto.

Angolo di contatto	Grado di bagnabilità	Forza di:	
		Adesione	Coesione
$\theta=0$	Perfetta	Molto Forte	Molto Debole
$0<\theta<90^\circ$	Alta	Forte	Forte
		Debole	Debole
$90^\circ<\theta<180^\circ$	Bassa	Debole	Forte
$\theta=180^\circ$	Nulla	Molto Debole	Molto Forte

Vetri, metalli e materiali ceramici hanno tensione superficiale sempre maggiore di quella dei materiali polimerici, che sono superfici a bassa energia. Una fase liquida bagna completamente una fase solida solo se la sua tensione superficiale è inferiore alla tensione superficiale del solido.

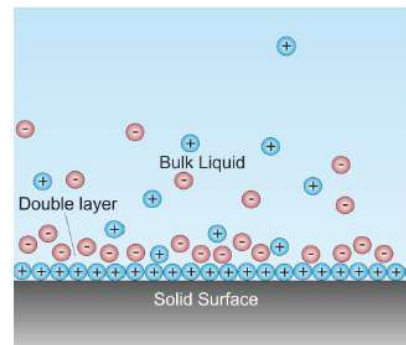
La bagnabilità di una superficie può essere modificata con opportuni additivi, e si dovrà andare a modificare il comportamento dell'interfaccia solido-liquido. Si può fare sia su superfici che su polveri. Le superfici possono essere rese completamente impermeabili all'acqua andando a mettere un film di materiale polimerico; a questo punto devo considerare che il materiale polimerico deve creare un film, quindi deve andare a bagnare la superficie ceramica, dopodiché quando il film si è consolidato avrò modificato l'interfaccia. Questo può essere fatto anche con le polveri, in questo caso si utilizzano dei tensioattivi che sono molecole con una terminazione polare (quindi idrofila) ed una terminazione non polare (quindi idrofobica). Nella parte polare avremo gruppi OH o carbossilici, ecc.; mentre nella parte non polare avremo solitamente delle catene idrocarburiche. Succede che se vado ad aggiungere una molecola di tensioattivo ad un liquido polare ad elevata tensione superficiale come l'acqua, queste molecole si concentrano sulla superficie del solido e si orientano in modo tale da esporre la terminazione idrofila verso il liquido polare. In genere servono piccole concentrazioni per ridurre sensibilmente la tensione della superficie, aumentare la bagnabilità del solido, ma soprattutto per far sì che le particelle riducano l'angolo di contatto con l'acqua. Molecole di tensioattivo possono essere aggiunte anche a polveri in liquido apolare: in questo caso, invece, il tensioattivo si andrà a posizionare esponendo la testa idrofila sulla superficie

ai valori di pH neutro (pH=7), ma cambiano a seconda del tipo di ossido e della sua struttura cristallina e sono per lo più tabulati.

Per l'allumina ad esempio, a pH circa =9 abbiamo un equilibrio fra siti positivi e negativi, per pH inferiore a 9 preponderanza di siti positivi, mentre a pH >9 preponderanza di siti negativi.

Adsorbimento superficiale di ioni presenti in soluzione: possono essere presenti in soluzione altri ioni positivi o negativi che possono andare a reagire poi con la superficie di un ossido che come abbiamo visto è carica. Queste cariche possono portare o alla neutralità della superficie oppure, a loro volta, andare a modificare la carica superficiale delle particelle disperse nella soluzione. Se abbiamo un ossido con carica negativa e in soluzione abbiamo un catione con valenza $m+$, allora questo si può legare con legami di natura elettrostatica e rendere la superficie positiva anche per elevati valori di pH (superiori a quelli di PZC). In questo modo posso andare a modificare la carica delle superfici andando a giocare sulle forze di natura elettrostatica che si possono generare fra le polveri in sospensione e eventuali Sali o ioni che vado a disciogliere nella soluzione stessa. Stiamo mettendo le basi per capire come arrivare ad ottenere una sospensione stabile. In particolar modo, per descrivere cosa succede in un solvente polare, ovvero in acqua, si fa riferimento alla teoria del doppio strato elettrico. Questa presuppone che quando la particella si muove nel liquido, gli ioni che sono presenti in soluzione si muovano con essa. E in particolar modo si potranno distinguere due strati elettrici, un primo strato che si muove in maniera solidale con la particella perché legato con forti legami di natura elettrostatica e un secondo strato, che si muove anch'esso con la particella, nel quale però gli ioni sono mobili e possono essere scambiati con altri ioni presenti in soluzione in modo tale che le dimensioni del doppio strato rimangono costanti.

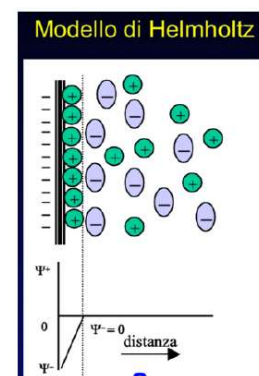
Teoria del doppio strato elettrico: si utilizza per definire cosa succede nell'intorno della superficie di una particella. Si vede in immagine, supponiamo di avere la superficie di una particella, di un ossido per esempio, che è carica, questa avrà un primo strato di ioni fortemente legati sulla superficie. In questo caso la superficie della particella ha carica negativa e quindi avremo ioni positivi strettamente legati alla superficie. Si avrà bisogno di un bilanciamento di cariche che si svilupperà in un secondo strato dove, oltre alle cariche positive avremo anche quelle negative.



Questi ioni che si trovano però in questo secondo strato sono mobili, ovvero interscambiabili con il liquido che si trova intorno alla particella. Questo vuol dire che se la particella si muove, e in generale questo avviene, questi ioni presenti nel doppio strato si muoveranno con lei. Quindi secondo questa teoria, esiste un volume piccolo ma finito che è differente dal volume totale del liquido stesso, in quanto si muove in maniera solidale con la particella.

Questi fenomeni di adsorbimento in funzione del potenziale della superficie possono essere descritti attraverso tre modelli: -di Helmholtz; -di Gouy; -di Stern.

Il doppio strato di Helmholtz: in questo modello ipotizziamo di avere una particella con superficie carica negativamente, come si vede in immagine (zona di sx.). Secondo questa immagine gli ioni con carica positiva, in prossimità degli ioni con carica negativa, si dispongono parallelamente alla superficie, formando uno strato adesivo che chiamiamo strato di Helmholtz.



di taglio prende il nome di potenziale zeta ed è quello che definisce il comportamento dei sistemi dispersi. Inoltre, è caratteristico della coppia solido-liquido che costituisce l'interfaccia.

Per avere una soluzione stabile dovrò fare in modo di massimizzare il potenziale. Sulla destra vediamo l'espressione $\Phi \propto e^{-\kappa(h-H)}$ $h \geq H$ che lega il potenziale alla sua diminuzione man mano che mi allontano dallo strato di Stern. κ è lo spessore del doppio strato elettrico, h è la distanza alla quale mi trovo dalla superficie, H è lo spessore dello strato di Stern. Quando lo spessore del doppio strato è grande, allora abbiamo sulle particelle l'influenza di un potenziale ripulsivo che si estende lontano dalla particella. Quindi, per ottenere una sospensione stabile dovrò cercare di massimizzare lo spessore del doppio strato, ovvero il valore di κ . Lo spessore del doppio strato è direttamente proporzionale alla costante dielettrica del liquido ed è inversamente proporzionale alla concentrazione e alla carica degli ioni in soluzione.

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{F} \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 R T}{\sum_i c_i z_i^2}}$$

F = costante di Farady; c_i = concentrazione dello ione i ; z_i = valenza dello ione i ;
 ϵ_r, ϵ_0 = costante dielettrica relativa del liquido e costante dielettrica del vuoto.

Potenziale zeta: il comportamento di una sospensione di solidi ceramici in acqua dipende dal valore del potenziale zeta. Noto questo valore potrò andare ad aggiungere sali in modo da stabilizzare la sospensione. Sperimentalmente è una misura facile perché si basa sul fatto che una porzione carica di ioni del doppio strato solidale a una particella si può muovere con una certa velocità se applico una differenza di potenziale alla sospensione. Le particelle avranno una specifica velocità elettroforetica, quindi da misure di velocità elettroforetica posso risalire a misure del potenziale zeta. La mobilità delle particelle dipenderà dalla costante dielettrica e dalla viscosità del mezzo di sospensione, dal potenziale elettrico all'interfaccia, ovvero dal potenziale elettrico e dal campo applicato.

$$\zeta = (f_H \eta v_e) / (\epsilon_r \epsilon_0 E)$$

Da queste misure, attraverso la relazione mostrata sulla destra, si può risalire a valori del potenziale zeta. Se ho una sospensione acquosa, la formula si può semplificare alla formula di Smoluchowski, mostrata di seguito sulla sx.

$$\zeta = (4 \pi \eta U \cdot 9.10^7) / \epsilon \quad U = v / (V/L)$$

η = viscosità della sospensione v = velocità elettroforetica delle particelle (in cm/s)
 ϵ = costante dielettrica della sospensione V = voltaggio applicato (in V)
 U = mobilità elettroforetica L = distanza (in cm) dall'elettrodo

f_H = **funzione di Henry** (dipende dalla relazione tra diametro della particella e spessore del doppio strato; assume un valore pari a 1 se il prodotto tra il diametro della particella e lo spessore del doppio strato è maggiore di 100 e pari a 1,5 se tale prodotto è inferiore a 1)

η = viscosità del mezzo

v_e = velocità elettroforetica sotto il campo elettrico imposto E

ϵ = costante dielettrica del solvente puro (ϵ_0) e della soluzione (ϵ_r)

Il potenziale zeta permette quindi di determinare direttamente la stabilità della sospensione: quanto più il valore del potenziale zeta è elevato in modulo, tanto più la sospensione può ritenersi stabile.

Potenziale ζ [mV]	Stabilità del colloide
da 0 a ± 5	Rapida coagulazione o flocculazione
da ± 10 a ± 30	Instabilità incipiente
da ± 30 a ± 40	Moderata stabilità
da ± 40 a ± 60	Buona stabilità
$> \pm 61$	Eccellente stabilità

Quantitativamente vuol dire che la sospensione è stabile nel tempo a un valore di potenziale zeta che è superiore a 61 in modulo.

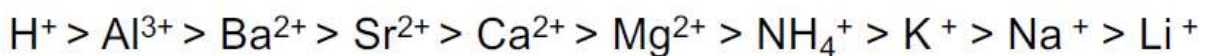
Il potenziale zeta dipende anche dal pH della soluzione, al variare del pH varia il potenziale zeta e quindi avrò che la sospensione è stabile per certi valori di pH e instabile per altri.

energetica fino a quando, per micelle con doppio strato molto piccolo il sistema potrà anche direttamente flocculare, flocculazione quasi istantanea, la curva associata a quest'ultimo effetto è quella più in basso.

Con l'aggiunta di alcuni Sali con opportuni dosaggi è possibile stabilizzare la soluzione.

Stabilità delle sospensioni: per ottenere sospensione stabile si deve andare ad aumentare il potenziale Zeta, in questo modo fra le micelle avrò un aumento delle forze repulsive e quindi mi troverò in uno stato di de-flocculazione, ovvero le varie particelle di polvere rimangono ben separate all'interno della sospensione. Questi sali inorganici o organici che vado ad aggiungere alla soluzione per migliorarne la stabilità, vengono chiamati deflocculanti.

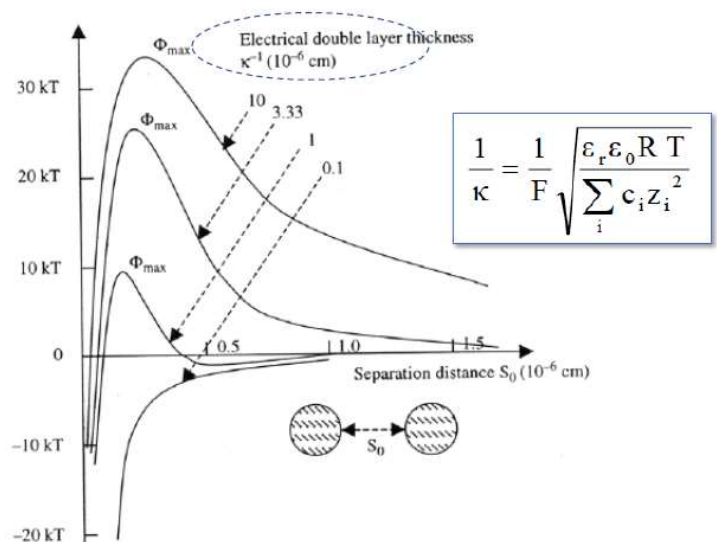
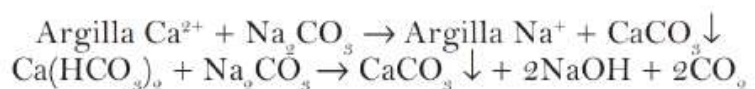
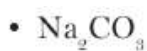
Le stesse considerazioni valgono anche per le argille, in generale in solvente acquoso hanno una carica negativa. Anche per le argille così come abbiamo visto per gli ossidi ceramici, si forma un doppio strato elettrico quando le argille vengono poste in acqua. I de-flocculanti usati per sospensioni argillose sono
 -ioni alcalini e ione ammonio: con questi vado a migliorare la de-flocculazione del sistema e la stabilità della sospensione
 -ioni alcalino-terrosi o ioni come l'alluminio (quindi con valenza elevata): si ottiene la flocculazione. Quindi ioni grandi e a bassa carica porteranno ad uno stato generalmente de-flocculato perché hanno una bassa densità di carica; ioni piccoli possono portare ad uno stato di flocculazione, per questo si considera flocculante anche lo ione H⁺. La possibilità di modificare gli ioni presenti nel doppio strato è dovuta a una proprietà delle argille che abbiamo già visto, ovvero alla loro capacità di scambio cationico, quindi alla capacità delle argille di scambiare gli ioni presenti nei canali interstrato. In generale la tendenza dei cationi ad essere adsorbiti varia secondo questa scala:



Quindi le argille tendono ad adsorbire ioni che portano alla loro flocculazione. Per avere uno stato de-flocculato, posso operare in eccesso di catione andando ad agire sull'equilibrio di scambio, per esempio andando a sottrarre gli ioni man mano che si formano.

Meccanismi di azione dei deflocculanti

Vediamo come funziona il carbonato di sodio: abbiamo un'argilla calcica nella quale voglio andare a sostituire il sodio. Lavoro in eccesso di carbonato di sodio e poi faccio in modo di sequestrare il calcio che si forma, per questo aggiungo carbonato di sodio. Il calcio che si



Deflocculanti per sospensioni acquose di polveri ceramiche	
INORGANICI	ORGANICI
Carbonato di sodio	Polimetacrilato di sodio
Silicato di sodio	Poliacrilato di ammonio
Borato di sodio	Citrato di sodio
Pirofosfato di sodio	Succinato di sodio
	Tartrato di sodio
	Polisulfonato di sodio
	Citrato di ammonio

velocità e dello sforzo applicato. Il grafico mostra il comportamento newtoniano, lineare, ma anche altri comportamenti. Chiamiamo dilatante il comportamento di un fluido che ha una viscosità che aumenta all'aumentare del gradiente di velocità. Chiamiamo Pseudoplastico il comportamento di un liquido in cui la viscosità diminuisce all'aumentare del gradiente di velocità. Infine, chiamiamo plastico il comportamento di un fluido nel quale la viscosità diminuisce all'aumentare del gradiente di velocità ma con un limite di scorrimento che chiamiamo τ_0 . Il comportamento di tipo plastico è molto comune in ceramica, un fluido plastico ha infatti una caratteristica essenziale, quando sono al di sotto del limite di scorrimento, ovvero per sforzi applicati inferiori a τ_0 , lo scorrimento cessa anche se il fluido è ancora sottoposto ad uno sforzo di taglio. Vediamo ora quali sono le leggi che regolano questi comportamenti. I modelli che possono approssimare questi comportamenti sono definiti da una legge di potenza che descrive il flusso di tutti i sistemi newtoniani e non-newtoniani:

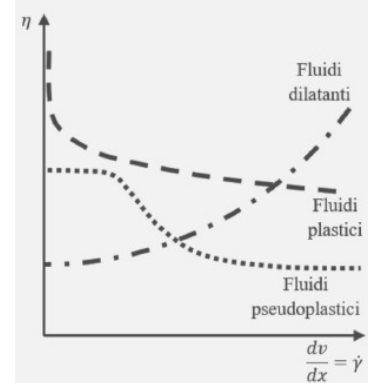
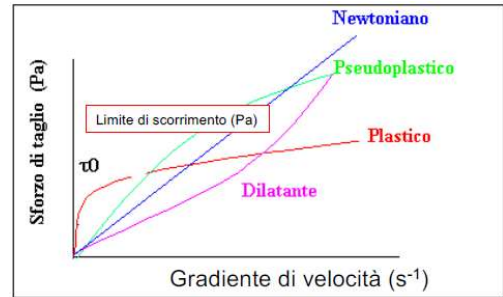
$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$$

Fluido dilatante: si ha questo comportamento per

sospensioni altamente concentrate di materiale solido in un liquido. A riposo dominano le forze inter-particellari di van der Waals; ma all'aumentare dello sforzo applicato, le particelle si aggregano e quindi in moto avremo un aumento della viscosità. Un esempio su tutti è quello dell'amido di mais in acqua.

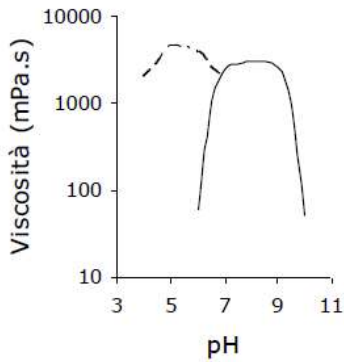
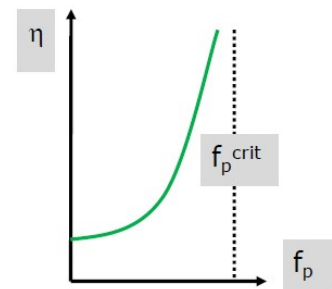
Fluidi pseudoplastici: non c'è un limite di scorrimento, però nella legge di potenza n è compreso tra 0 e 1. la causa è da ricercare nella struttura microscopica del materiale, sono prodotti che sembrano omogenei ma in realtà sono costituiti da particelle di forma regolare. Per esempio, sono costituiti da polimeri a molecole molto lunghe; quando a questi fluidi viene applicato uno sforzo di taglio allora si ha una riorganizzazione delle particelle che si dispongono, per esempio, nella direzione di moto e quindi in questo caso portano ad una diminuzione della viscosità. L'esempio fondamentale è quello del ketchup, che non scende fino a quando non applichiamo uno sforzo.

Fluidi plastici: non scorrono fino a quando lo sforzo di taglio non raggiunge un valore pari a τ_0 . Dopodiché il fluido si comporta come newtoniano nel quale c'è una dipendenza lineare fra sforzo di taglio applicato e il gradiente di velocità. Si tratta in genere di dispersioni che a riposo costituiscono una fitta rete di forze inter-particellari e inter-molecolari che forniscono al materiale una viscosità infinita. Quando lo sforzo di taglio supera lo sforzo di soglia, la rete collassa e quindi il fluido può scorrere con un comportamento del tutto newtoniano.



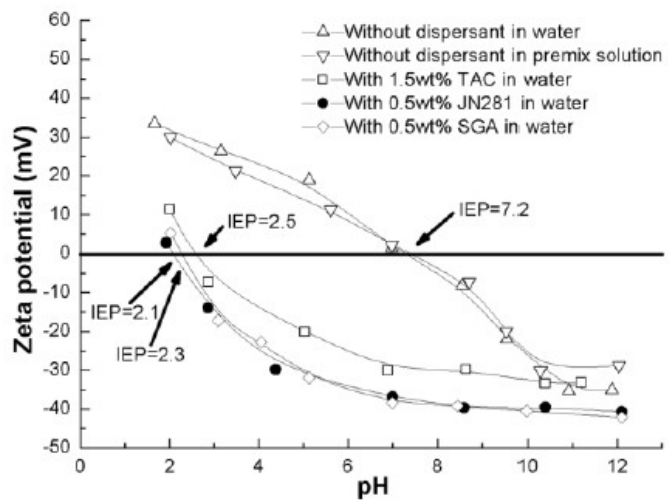
τ_0	n	Tipologia
= 0	= 1	Fluido Newtoniano
= 0	> 1	Fluido dilatante
= 0	$0 < n < 1$	Fluido pseudoplastico
> 0	= 1	Fluido plastico alla Bingham

f_p è la frazione in volume delle particelle in sospensione. Esiste un valore di frazione in volume critica che induce l'arresto del flusso. Quindi non potrò andare a caricare la mia sospensione al di sopra di un certo valore perché la viscosità della sospensione diventa infinita.



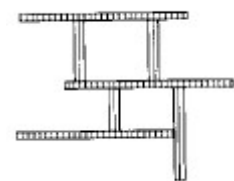
In questo grafico è riportato come varia la viscosità della sospensione in funzione del pH. Questa sospensione è allumina e il punto isoelettrico dell'allumina è intorno 8, infatti se tracciamo una tratteggiata verticale dal centro della parabola rovesciata arriviamo ad un valore di PH che è circa 8. La presenza di additivi modifica la viscosità ma può modificare anche il PH di deflocculazione; la tratteggiata sulla sinistra mostra l'andamento della viscosità in presenza di un additivo che ha spostato il valore del punto isoelettrico per valori di pH più basso.

La curva di potenziale ci dice che il punto isoelettrico è 7.2, quindi per avere una sospensione stabile dovrò lavorare o a pH relativamente bassi o a pH molto elevati. Però lavorare a pH fortemente acidi o basici non è sempre possibile industrialmente, perché vuol dire mettere questi fluidi all'interno di contenitori in grado di sopportare dal punto di vista corrosivo questo tipo di ambiente. In generale si preferisce lavorare in condizioni di neutralità per avere una semplicità di lavorazione. Per questo si va ad introdurre all'interno della sospensione degli additivi che vanno a modificare la curva di potenziale zeta.



Con l'aggiunta di additivi si ottengono valori di potenziale Zeta molto bassi anche per PH neutri. Questi additivi modificano completamente il potenziale Zeta e il punto isoelettrico, portano il punto isoelettrico a valori di PH molto bassi.

Caso delle argille: caso particolare perché esse sono costituite da lamelle. In particolar modo ipotizziamo di avere una caolinite, che abbiamo detto avere struttura di un foglio ottaedrico uno tetraedrico (struttura TO) che si alternano e che tendono a disporsi con una disposizione esagonale. Se metto un'argilla caolinica in acqua avremo sempre la formazione sulla superficie dei fogli di cariche negative, indipendentemente dal PH della soluzione. Quello che cambia sarà invece la carica che avrò sulla superficie laterale di questi fogli o placchette. In particolar modo, a PH bassi (inferiori al punto isoelettrico) avrò sugli spigoli delle placchette una carica positiva, ma le facce sono ancora negative. Questo fa sì che si formino delle strutture che si aggregano a causa dell'interazione fra particelle cariche. Si creano quindi dei legami elettrostatici fra spigoli e superfici di placchette adiacenti. La viscosità al di sotto del punto isoelettrico sarà molto elevata.



[Da qui in avanti parliamo dell'effetto opposto: ci sono situazioni in cui si vuole destabilizzare la sospensione, quindi posso avere come obiettivo la flocculazione del sistema].

Flocculazione indotta: può essere fatta attraverso l'introduzione di materiali polimerici che possono andare a creare un vero e proprio pontaggio meccanico che crea una formazione di aggregati di grosse dimensioni che tendono a sedimentare facilmente. Oppure posso avere flocculazioni di dispersioni stabilizzate tramite cariche negative, quindi polimeri cationici a catena lunga che possono simultaneamente neutralizzare la carica negativa e pontare particelle adiacenti.

Di coagulazione e flocculazione esistono diversi meccanismi. Si forma coagulazione tutte le volte che fra le particelle e le forze attrattive sono maggiori di quelle repulsive; le forze attrattive portano alla formazione di agglomerati che poi precipitano. Attrazione elettrostatica, carica diversa tra le facce (coagulazione) oppure flocculazione grazie alla presenza sulla superficie delle particelle di catene più o meno lunghe polimeriche che possano creare ponti.

La coagulazione delle particelle può essere indotta da adsorbimento di ioni e piccole molecole; oppure la presenza in sospensione di sostanze pontanti. La coagulazione elettrolitica si baserà sulle stesse considerazioni dell'aumento di stabilità di un colloide attraverso l'introduzione di elettroliti; in questo caso però il nostro obiettivo sarà quello di diminuire lo spessore dello stato diffuso e quindi diminuire il potenziale zeta del sistema, per arrivare quanto più possibile a valori vicini allo zero di questo potenziale zeta. Per farlo si possono aggiungere elettroliti che abbiano dimensioni piccole e con una densità di carica molto bassa. In ordine di potere coagulante si possono usare:

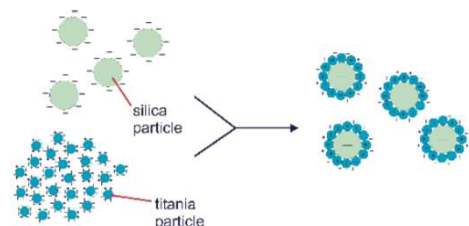
-cationsi monovalenti: facilitano la coagulazione il Litio, più del Sodio, più del potassio, ecc. Questo in funzione del raggio atomico, lo ione Li^+ ha potere coagulante maggiore dello ione Na^+ per il fatto che ha raggio atomico inferiore a parità di carica; così come lo ione Na^+ ha raggio atomico inferiore allo ione K^+ e così via.

-Cationsi bivalenti: Mg, Ca, Stronzio, Bario, in ordine decrescente di potere coagulante.

-Contro-ioni negativi

Effetto principale di questi elettroliti che andiamo ad aggiungere alla sospensione, è quello di avvicinare il sistema al punto isoelettrico; questo lo possono fare anche tutte quelle sostanze che possono modificare il pH del sistema in modo da portare il pH vicino al valore isoelettrico; ovvero quel valore di pH al quale il potenziale zeta è nullo. Si possono usare composti inorganici (cloruro di alluminio per rendere acido, questo viene usato in tutti quei sistemi che hanno punto isoelettrico intorno a 4) oppure composti organici (servono per spostare il pH verso la basicità, si usano per esempio ammine).

Su questo tipo di reattività si può andare a giocare per sintetizzare delle particelle cor-shell. L'obbiettivo in questo caso è ottenere particelle che abbiano un cuore costituito per esempio da, Silice ricoperta da ossido di Titanio. Si utilizza questo tipo di particelle nella cosmesi. Per ottenere questo coating di titania si può giocare sulle forze elettrostatiche che si possono venire a generare fra particelle di silice quando esse sono cariche negativamente e particelle di titania quando esse sono cariche positivamente. Di fatto c'è un range di pH che porta a questa condizione. La silice per $\text{pH} > 2$ si carica negativamente perché ha punto isoelettrico per $\text{pH} = 2$; mentre le particelle di titania hanno punto isoelettrico molto elevato, quindi fra $\text{pH} = 2$ e pH caratteristico del punto isoelettrico saremo nella condizione in cui silice ha carica negativa e la titania positiva. Quindi mettendo in sospensione queste particelle si potranno attivare delle forze attrattive che portano, in adeguate



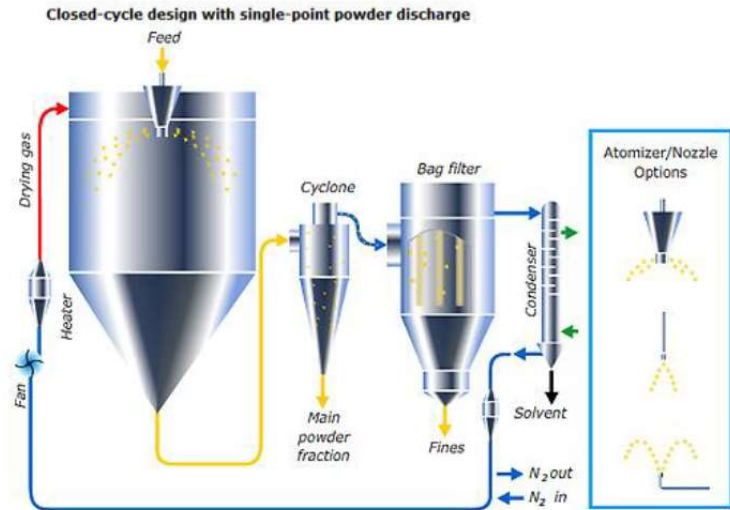
La differenza principale fra leganti organici e inorganici è il residuo di calcinazione. Questo ci porta a dire che se inseriamo all'interno della sospensione ceramica o della miscela di polveri ceramiche è necessario ottimizzare il profilo di sinterizzazione. Con leganti inorganici avrò un residuo di calcinazione elevato, con leganti organici il residuo di calcinazione può essere anche nullo.

-organici: durante il processo di sinterizzazione, una volta svolta quindi la loro funzione legante, possono essere completamente bruciati, quindi si possono decomporre completamente e portare allo sviluppo di CO₂, vapore acqueo che possono essere allontanati dal materiale ceramico. Storicamente si usa la cellulosa. Bisogna fare molta attenzione alla dimensione delle polveri. I leganti organici sono molecole polimeriche di peso molecolare variabile che possono o formare un film attorno alle particelle stesse o andare ad essere adsorbite sulla superficie delle particelle. I più comuni sono il PVA, PVB, PMMA, PEG. Al variare del peso molecolare e quindi della lunghezza delle catene, potrò avere un ingombro più o meno elevato e quindi un più o meno grande effetto sulla viscosità della sospensione. Le molecole di polimero potranno essere non-ioniche, anioniche o cationiche; quindi possono creare anche un effetto sul potenziale zeta della sospensione. Quelli più utilizzati appartengono alle prime due categorie e sono riconducibili a leganti di tipo vinilico, cellulosico o a base di glicoli. Il più usato è il PVA (poli-vinil-alcool) che è idrofilo, promuove la bagnabilità e la solubilità. Un altro legante utilizzato è la cellulosa che è carboidrato naturale, viene usato soprattutto nei processi di colaggio perché riesce a rendere stabili le sospensioni. Altri additivi utilizzati sono l'amido, il PEG (polietilenglicole) che viene usato tutte le volte che il processo di formatura del materiale avviene per pressatura o per estrusione. Il PEG è molto solubile in acqua. Infine si usano anche cere, paraffine derivate da petrolio o cere naturali.

Tra i metodi di formatura, anche in campo ceramico può esserci l'injection molding. In questo caso il legante è addirittura un polimero termoplastico, per dare al materiale la capacità di fluire all'interno dello stampo, di riempirlo e di essere successivamente formato. Quindi si usa PE, PP o PS. Altri additivi che possono essere aggiunti in questo processo sono i plasticizzanti che servono a migliorare la lavorabilità dei leganti, o almeno a modificare la Tg e portarla a temperature di lavorazione idonee.

mantiene la sfericità delle goccioline di partenza anche nella polvere essiccata che può essere poi raccolta nell'atomizzatore. Si tratta di un processo energivoro che richiede degli step precedenti molto controllati e quindi ha un costo maggiore della pellettizzazione.

L'atomizzazione o spray-drying avviene negli atomizzatori e comporta l'evaporazione del liquido per spruzzatura attraverso un ugello in queste camere di essiccamento contenenti aria calda. La suddivisione nelle goccioline fini è ottenuta attraverso un ugello pressurizzato oppure da un atomizzatore a disco rotante. Le dimensioni degli agglomerati sferici alla fine del processo dipendono dalle pressioni con le quali si spinge la barbottina all'interno dell'ugello e dalle caratteristiche stesse dell'ugello. La tecnologia più comune è quello dello spray-dryer a ciclone: in questo impianto la barbottina viene pompata nell'atomizzatore e si utilizza aria calda che induce l'evaporazione del liquido in sospensione; la polvere essiccata viene separata dal gas attraverso dei cicloni



separatori che operano per effetto centrifugo. In questo caso la barbottina viene alimentata dall'alto di questo atomizzatore in cui avremo l'ugello che separa la sospensione in goccioline fini e sempre dall'alto il sistema viene alimentato con gas caldi e secchi in modo che si riesca a essiccare tutta l'acqua e l'agglomerato che rimane delle particelle mantenga la morfologia sferica. A questo punto le particelle essiccate ricadono nel cono dell'atomizzatore e possono essere separate attraverso questi cicloni; naturalmente ci saranno dei filtri. Esistono diverse tipologie di ugelli di atomizzazione. Ci sono atomizzatori in cui la barbottina viene spinta dal basso verso l'alto in modo che sia in controcorrente rispetto ai gas caldi che entrano nell'atomizzatore stesso. Quindi le condizioni operative possono essere in:

-co-corrente: la sospensione è spruzzata nella stessa direzione del flusso di gas caldo e in questo caso le operazioni vanno fatte con cautela perché il gas produce un'evaporazione molto rapida che può portare ad una perdita di sfericità dell'essiccato.

-contro-corrente: il gas tende a raffreddarsi e umidificarsi man mano che scende attraverso l'atomizzatore incontrando il vapore d'acqua che risale, quindi si induce una evaporazione progressiva e meno spinta rispetto al caso precedente.

La capacità produttiva di questi spray-dryer è proporzionale alle dimensioni dell'apparecchiatura e può andare da poche centinaia di grammi (atomizzatori da laboratorio) fino a centinaia di Kg/h.

Processo energivoro, solitamente sottovalutato.

Con il processo di atomizzazione faccio in modo che una polvere macinata acquisti una geometria sferica. La polvere atomizzata scorre molto meglio di quella solo macinata e quindi obiettivo primario del processo di atomizzazione è quello di avere polveri sferiche che scorrano bene e riempiano in modo migliore lo stampo. La scorrevolezza delle polveri, come già detto più volte, dipende dalla morfologia del grano, ma anche dal contenuto di umidità residua e dalla distribuzione granulometrica delle particelle. Ognuna di queste tre variabili gioca un effetto fondamentale sulla scorrevolezza. Questa è una grandezza che può essere determinata sperimentalmente; è una misura semplice perché si prende un cono di dimensioni note, si va ad introdurre al suo interno una quantità

5.1.Pressatura

Fatte queste considerazioni possiamo dire di avere una polvere granulata con granuli di dimensioni che possono variare da 100 a 600 micron e questo granulato può essere adesso pressato. La pressatura ha come obiettivo fondamentale quello di ottenere contemporaneamente la formatura e la compattazione delle polveri. Quindi, formatura dare al semilavorato la geometria ben definita che si vuole ottenere post sinterizzazione, ma anche andare a compattarlo quindi fornire al pezzo determinate caratteristiche meccaniche in crudo o in verde. La polvere viene quindi inserita all'interno dello stampo che può essere rigido o flessibile e viene applicata una determinata pressione di pressatura per ottenere un oggetto semplice di geometria non molto complessa. Per la pressatura è necessario aggiungere fino a un 5% di legante (acqua o un legante organico).

Pressatura convenzionale: Lo stampo è generalmente in acciaio e le fasi del processo prevedono la produzione per spray-drying di un granulato, la formatura per pressatura e la sinterizzazione. Le pressioni necessarie a questo processo possono variare da poche decine a qualche centinaio di Mpa, a seconda delle proprietà delle polveri e delle geometrie. L'obiettivo è quello di cercare di portare la polvere al minor valore di porosità interna.

Il fattore di impaccamento è il rapporto tra il volume occupato dalle sfere e il volume totale disponibile. Supponendo particelle sferiche e un impaccamento di tipo cubico a facce centrate sappiamo che il fattore di impaccamento è del 74% e quindi la porosità residua sarà del 26%. Se si impaccano con una struttura cubica semplice allora il fattore di impaccamento sarà del 52% e quindi la porosità residua del 48%. La capacità di impaccamento è direttamente dipendente dalla regolarità morfologica delle particelle, quindi è tanto maggiore (maggiormente sferiche) quanto più vicino a 1 è l'aspect ratio delle polveri. In queste condizioni, l'abbiamo già visto, il miglior impaccamento, la migliore densità in verde si ottiene quando la distribuzione granulometrica delle polveri è mista, ovvero ho delle particelle fini che riescono ad andare a posizionarsi tra gli spazi lasciati dalle particelle più grossolane.

Esempio: si supponga di disporre di 3 frazioni di particelle:

- grossolane **G** con fattore di impaccamento F_G
- medie **M** con fattore di impaccamento F_M
- fini **F** con fattore di impaccamento F_F

Fattore di impaccamento massimo F_{max}
calcolabile con il **modello di Furnas**:

$$F_{max} = F_G + (1 - F_G) F_M + (1 - F_G) (1 - F_M) F_F$$

Nel caso di aggregati di particelle sferiche, bisogna considerare che quando vado a pressare la polvere ottimizzata, la pressione di pressatura che si applica sull'agglomerato può portare ad una rottura dell'agglomerato stesso e quindi alla formazione di residui che vanno a riempire le cavità presenti all'interno del pressato. Questo sottolinea come durante la pressatura si possano venire a rompere gli agglomerati formati durante il processo di atomizzazione. Questo stesso effetto si ha anche sugli agglomerati di natura soft.

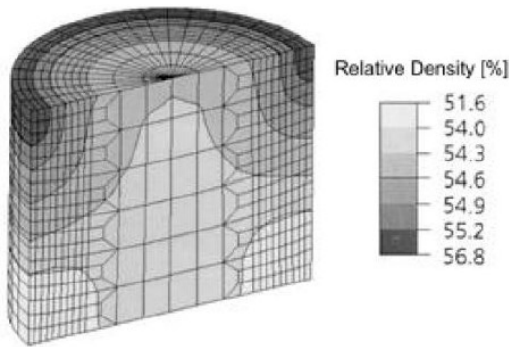
Parametri di processo della pressatura

La pressatura può essere uniassiale o isostatica a freddo. In entrambi i casi la polvere ceramica è compattata per un'azione di sollecitazione di compressione che può essere in un'unica direzione oppure se sono presenti due pistoni abbiamo una pressatura a doppia azione. Quindi la polvere è

minore densità in crudo e ad un intrappolamento di porosità importante sia come percentuale che come dimensione; per questo sono assolutamente da evitare.

Additivi utilizzati: leganti o plasticizzanti. Si usano quantità contenute. Bisogna considerare l'influenza di questi leganti sulla definizione della break point pressure, non la devono aumentare troppo.

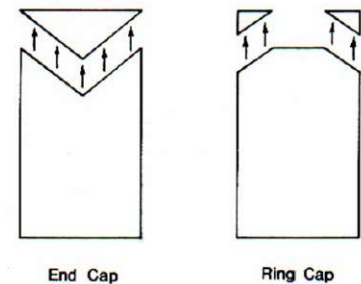
Durante la pressatura poi si vengono a creare dei gradienti di densità all'interno del compatto, soprattutto si vengono a creare delle sollecitazioni di taglio all'interfaccia tra le pareti della matrice e la polvere; queste crescono al crescere della pressione applicata e possono essere ridotte da una lubrificazione dello stampo.



Il materiale in figura non ha più proprietà isotrope, cioè a seconda della zona nella quale mi trovo ha densità diversa. In questo caso vediamo che la pressatura è uniassiale, ci sarà un unico pistone che scende dall'alto e quindi crea una maggiore densità laddove la polvere è a contatto con il pistone e con la superficie dello stampo; quindi nella parte alta e vicino allo stampo la densità sarà maggiore, vediamo in questo caso 56,8% rispetto alla densità teorica. Man mano che vado verso il cuore del

pezzo la densità del materiale scende e arriva fino a 51,6. Un gradiente di densità può portare a problemi in sinterizzazione perché il ritiro delle zone a densità più elevata sarà inferiore al ritiro delle zone a densità più bassa. Quindi dove la densità è maggiore il ritiro è più basso rispetto alle zone dove la densità relativa è più bassa. Questo può portare a difetti quantomeno geometrici all'interno del pezzo, quindi per quanto possibile bisogna minimizzare questi ingredienti di densità.

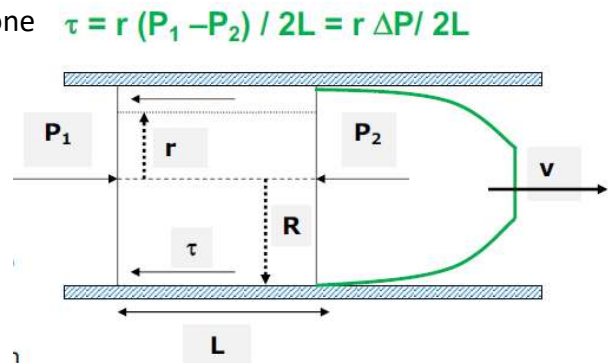
A fine compattazione: il pezzo deve essere estratto dallo stampo. Quindi una volta arrivata la pressione massima, la pressione deve essere ridotta progressivamente e poi il pezzo deve essere estratto dallo stampo. Per evitare difetti bisogna fare in modo che l'attrito fra le pareti dello stampo e il pezzo sia il minore possibile perché altrimenti si possono venire a creare dei danneggiamenti che portano ad uno scarto di lavorazione. Questi difetti che si riscontrano nella pressatura possono essere quindi dovuti ad una non corretta compattazione nello stampo o all'attrito indotto dalle pareti dello stampo o ad un'estrazione non adeguata dallo stampo, troppo veloce o errata nel senso che si generano degli attriti tali da creare rotture. Se l'estrazione è troppo veloce si possono formare dei fenomeni di ring-capping, ovvero di asportazione degli spigoli della faccia superiore, quella a diretto contatto con il pistone. Il pezzo una volta che esce dallo stampo ha un recupero elastico e quindi tenderà a espandersi in uscita dallo stampo. Questo difetto si ottimizza andando ad aggiungere la adeguata quantità di legante, quindi ottimizzando la quantità di acqua. Oppure si possono avere dei fenomeni di end-capping dovuti all'insorgenza di sollecitazioni locali



a trazione che portano addirittura a fessurazione se questi sforzi superano la resistenza meccanica del componente crudo. Anche in questo caso si vanno ad eliminare riducendo l'attrito fra le pareti e lo stampo quindi aggiungendo adeguati lubrificanti oppure ottimizzando la quantità di legante. I lubrificanti che possono essere utilizzati sono liquidi (oli, cere, ecc.) oppure solidi, in entrambi i casi si forma una fase interfacciale che riduce la resistenza allo scorrimento del compatto di polveri lungo le pareti metalliche dello stampo. Per evitare la migrazione del liquido dei lubrificanti all'interno del

premiscelata all'interno di miscelatori, va ad alimentare l'estrusore che non è altro che un sistema a pistone o a vite senza fine che ha il compito di alimentare l'impasto verso lo stampo modellato. Il processo abbiamo detto essere continuo quando è presente la vite senza fine. Per oggetti cavi il sistema è un sistema di bracci, detto ragno, che viene utilizzato soprattutto per supportare la parte centrale dello stampo in modo tale che non collassi sotto il suo peso. Il flusso della massa plastica viene diviso da questi bracci che evitano quindi il collasso e che si formino difetti. La velocità di estrusione più comune è di 1 m/min. Le pressioni si aggirano tra i 4 e i 15 Mpa.

Supponiamo di essere nel caso della estrusione mediante pistone, abbiamo un impasto plastico che assume un flusso laminare che dipende dalle sollecitazioni di taglio τ che si generano all'interfaccia con lo stampo e dalla porzione di materia considerata rispetto alla superficie dello stampo stesso. La fase stazionaria dell'avvio dello scorrimento genera uno scarto di produzione perché il flusso di estrusione ci metterà un po' di



Profilo di velocità di flusso

tempo ad arrivare in condizioni ottimizzate. In queste condizioni lo sforzo di taglio dipende dal gradiente di pressione assiale relativo ad un segmento di lunghezza l compreso lungo lo stampo, il massimo sforzo di taglio sarà presente alla parete dell'estrusore, laddove $r=R$.

La riduzione della sezione D crea una diversa pressione P sul materiale che dipende direttamente dall'angolo di ingresso ed è inversamente proporzionale al valore di D (sezione della bocca di estrusione). Quindi le sollecitazioni tendono a crescere man mano che l'angolo di ingresso nello stampo diminuisce.

La velocità di flusso dipende dalla posizione radiale ma anche assiale di pasta considerata. Quindi la differenza di velocità di flusso tra il centro e le pareti cresce al crescere dell'angolo di ingresso e questo può provocare una delaminazione o della difettologia all'interno del materiale, soprattutto quando si creano anche delle forze attrattive fra la superficie dello stampo e la pasta stessa. Anche in questo caso avremo un ritorno elastico dovuto alle pressioni applicate e qualora questo sia troppo elevato può causare la difettologia nell'impasto.

Una volta avvenuta la fase di estrusione il materiale può poi passare ad altre tipologie di lavorazioni.

5.3.Slip casting: colaggio

Questa tecnica utilizza delle sospensioni ceramiche (slip) che vengono colate in uno stampo a pareti assorbenti e lasciate all'interno fino a quando non si ha la compattazione di un certo strato di materiale. All'aumentare del tempo in cui si lascia la barbotina all'interno dello stampo si avrà uno spessore crescente. Quando si raggiunge lo spessore voluto, allora la barbotina viene svuotata e potremmo avere questi oggetti cavi (drain casting). Si potrà anche avere un slip casting che, in tempi molto più lunghi, porta all'ottenimento dei corpi densi a partire da barbotine.

Operazioni di slip casting: il primo step è la realizzazione dello stampo che è costituito da gesso. Lo stampo dovrà riprodurre al suo interno la geometria del componente da realizzare, tenendo conto del ritiro che la miscela potrà avere durante il processo di sinterizzazione. Chiuso lo stampo, si va ad introdurre al suo interno la barbotina e la si lascia in stato stazionario per un certo tempo in modo da ottenere lo spessore voluto. A quel punto, lo stampo viene aperto e si procede con l'estrazione del crudo, questa è una fase molto delicata, perché il crudo avrà una resistenza meccanica in verde

suzione che infatti dipende dalla porosità e dalla taglia dei pori che deve essere nell'ordine dei micron. Solitamente si utilizzano delle barbotine col 60-80% di materiale secco per avere più elevate percentuali di porosità e una taglia maggiore dei pori.

Limitazioni degli stampi in gesso sono una bassa resistenza a compressione, una forte erosione a seguito di abrasione e una elevata solubilità in acqua che ne limitano il tempo di vita.

Per applicazioni in pressure casting si sono ormai sviluppati stampi in materiale polimerico poroso.

5.4.Tape casting: formatura a nastro

Sempre partendo da barbotina avevamo detto che un altro metodo di formatura è il tape casting che è un metodo che permette di ottenere film ceramici sottili di spessore uniforme e controllato che possono avere anche un'elevata flessibilità. Questi film vengono generalmente utilizzati per circuiti integrati. Si tratta di un processo continuo: la sospensione viene applicata sopra ad un film polimerico, il film passa poi sotto un essiccatore in modo da allontanare facilmente tutta l'acqua presente all'interno della sospensione e formare un film continuo che da crudo può essere flessibile e può essere arrotolato per essere portato nei successivi step di sinterizzazione.

Quindi la sospensione viene fatta depositare sopra un film polimerico, in genere queste sospensioni sono ceramiche altamente concentrate contenenti additivi necessari ad ottenere una buona deflocculazione e un'adeguata reologia. La sospensione verrà spinta sotto una lama che genererà un adeguato spessore della sospensione sopra il film in movimento. A questo punto il film in movimento passerà sotto un essiccatore con aria calda che rimuoverà lo strato di acqua e quindi avremo l'arrotolamento del film ceramico così ottenuto.

Il film crudo solo essiccato ha un aspetto gommoso, è flessibile e ha una superficie liscia e levigata dovuta all'interfaccia con il film polimerico e può essere facilmente tagliato per ottenere supporti, lastre, ecc. In genere si usano sospensioni acquose questo per facilitare il processo di essiccamento ed evitare problemi ambientali.

5.5.Formatore ad iniezione (injection molding)

Si utilizza un materiale polimerico, per lo più termoplastico, per dare al materiale la possibilità di essere iniettato all'interno di uno stampo che permetterà di ottenere un verde ceramico ad elevata quantità di materiale organico che però in questo modo può essere facilmente formato. Con questo tipo di tecnologia si riescono ad ottenere forme complesse, quindi può essere utilizzato anche industrialmente per ottenere materiali ceramici con una produttività non troppo elevata. In questo processo un pistone o una vite senza fine sono usati per consolidare l'alimentazione e indirizzarla nella camera di iniezione. Viene alimentata utilizzando granuli; attraverso la vite senza fine, all'interno di questa zona c'è un aumento della T (125-160°C) che porta il materiale polimerico a rammollimento e quindi a formare una massa fluida che può essere iniettata all'interno dello stampo. Questo sarà poi raffreddato procedendo al consolidamento del pezzo al suo interno. Quindi nell'alimentatore sarà presente la polvere ceramica, il legante polimerico, eventuali plasticizzanti (che servono per modificare la Tg) e eventuali lubrificanti. In genere si usano materiali termoplastici con un contenuto massimo fino al 40%, ma si possono usare anche resine termoindurenti.

I difetti che si possono verificare con questa tecnica derivano dalle varie fasi del processo: -una non corretta miscelazione dei componenti possono portare a fenomeni di agglomerazione o segregazione o contaminazione da usura; -non corretto riempimento dello stampo o presenza di aria intrappolata, si possono creare dei ritiri differenziati che portano a difetti geometrici o

6.Essiccamento, debinding e cottura

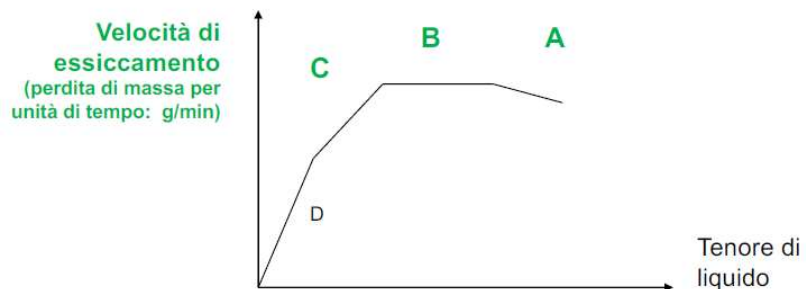
Continuiamo con l'analisi del processo ceramico, abbiamo formato il pezzo e ora procediamo con essiccamento, eventuale debinding e infine il cuore del processo ceramico, ovvero la cottura che porta all'ottenimento di materiali con densità vicina a quella teorica. Dopo la sinterizzazione si può anche avere la decorazione del materiale che può avere sia valenza estetica che funzionale.

6.1.Essiccamento

Step che ha come obiettivo la rimozione del liquido che era stato aggiunto alla materia prima ceramica per permettere una più facile formatura. Il contenuto di liquido in un verde può essere molto variabile e varierà a seconda della tecnica di formatura scelta. In questa fase il materiale è ancora poroso e quindi avremo il trasporto del liquido nel componente e poi quando arriva all'interfaccia la sua evaporazione dalla superficie del pezzo. Mentre l'energia passerà dalla superficie al cuore del pezzo, in senso contrario avremo i vapori che dal cuore si allontanano verso la superficie e poi verso l'esterno. Durante questo processo si ha anche un ritiro (abbastanza contenuto), quindi anche in questo caso si possono generare difetti. Il calore può essere fornito al materiale per conduzione, convezione o irraggiamento ma certamente il processo più comune è la convezione con aria calda (più economico). In questo tipo di essiccamento possiamo individuare diverse fasi di processo. Supponiamo di avere un pezzo con pori capillari di diverso diametro e supponiamo di avere utilizzato come legante acqua; allora avremo il trasporto dell'acqua allo stato liquido dal cuore del pezzo verso la superficie, trasferimento del calore da aria verso la superficie e quindi evaporazione dell'acqua e successivamente il vapore si allontanerà dalla superficie del pezzo. Quando la velocità di evaporazione supera la capacità di trasferimento capillare, allora inizia una ulteriore fase di essiccamento nel corso della quale non avrà più evaporazione dalla superficie del pezzo, ma il fronte di evaporazione si sposta verso l'interno del pezzo stesso e questo può generare difetti, soprattutto se la superficie del pezzo diventa molto rigida. Dovrò bilanciare molto bene questi aspetti in modo tale che questo processo non provi a difetti.

6.1.1.Fasi dell'essiccamento

Vediamo quanto detto finora su un grafico che riporta in ascissa il tenore di liquido contenuto nel pezzo e in ordinata la velocità di essiccamento, definita come perdita di massa per unità di tempo. Si individuano 4 fasi di essiccamento: nella fase A avremo l'inizio del fenomeno di essiccamento, il liquido è rimosso dal componente per evaporazione

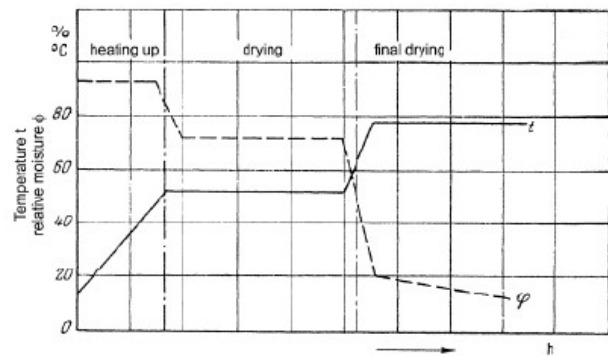


alla superficie esterna del pezzo che è umida, la velocità cresce nel tempo. Nella fase B la velocità di essiccamento diventa costante; questo è vero se la superficie del pezzo è lambita da un flusso di aria a temperatura e umidità relativa costante. Quindi per evitare difetti legati alla formazione di una crosta superficiale dura e la loro rottura bisogna fare in modo che la superficie sia lambita da un'aria a umidità relativa costante ed elevata. Nella fase C la velocità decresce nel tempo e a questo punto la superficie di evaporazione si sposta progressivamente dalla superficie verso il volume del componente; l'evaporazione è un fenomeno endotermico, non avviene più sulla superficie del componente che inizia così a surriscaldarsi piano piano. Man mano che il piano di evaporazione corrisponde a livelli sempre più interni del pezzo, la velocità diminuisce poiché aumenta la resistenza

essiccamento e in ordinata la velocità. Dopo un primo momento in cui la velocità è stazionaria abbiamo l'inizio dell'essiccamento vero e proprio. Nelle tre curve cambia la percentuale di umidità relativa presente nell'aria calda che lambisce il pezzo; quindi al diminuire dell'umidità relativa aumenta notevolmente la velocità di essiccamento. Altre variabili sono la quantità di aria a contatto con il materiale e di fatto anche dallo spessore del materiale.

6.1.4. Essiccatoi convenzionali ad aria calda

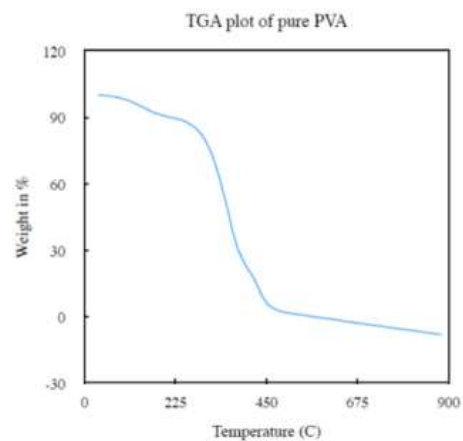
Nella prima zona il materiale viene lambito da aria calda, caratterizzato da elevata umidità relativa che deve essere ben definita, a seconda del tipo di materiale, del suo spessore e del contenuto di acqua. Man mano che il pezzo entra, incontra questo flusso di aria calda e umida; ad un certo punto il materiale riceve però aria più calda in controcorrente, in questo modo avrà il completo essiccamento del pezzo. Il pezzo rimane negli essiccatoi per ore, in modo da arrivare al quantitativo minimo di liquido contenuto all'interno. Il grafico mostra cosa accade al pezzo, in ascissa abbiamo il tempo in ore, in ordinata la T ma anche il grado di umidità relativa. Il profilo di temperature è descritto dalla curva che parte più in basso sulle ordinate: c'è un primo aumento di T che dà inizio all'essiccamento poi c'è un momento stabile e poi il pezzo passa a T maggiore dove ci sarà l'essiccazione finale; tutto questo per far sì che la velocità di evaporazione non superi quella di diffusione dell'acqua all'interno del pezzo e questo per far sì che il fronte di essiccamento rimanga il più possibile sulla superficie.



Gli essiccatoi possono anche essere verticali.

6.2. Debinding – rimozione dei leganti e additivi

Non ci soffermiamo troppo perché già spiegato in altre occasioni. Solo una slide che serve a capire a che T devo portare il materiale per effettuare il Debinding. Ipotizziamo di avere utilizzato come legante il PVA, il grafico rappresenta la TGA (analisi termogravimetrica: tecnica sperimentale che permette di verificare come cambia il peso del campione al variare della T). Questo materiale vediamo che subisce la completa combustione perché il suo peso arriva allo 0% rispetto al suo peso iniziale quando la temperatura è al di sopra dei 500°C. Per questo tali processi vengono effettuati a queste temperature.



6.3. Cottura

Processo che permette al verde, quindi al mio compatto di polveri, di raggiungere, grazie all'azione del calore, le proprietà meccaniche finali ed essenzialmente il processo ha l'obiettivo di rimuovere la porosità interna presente all'interno del materiale. Consiste nel riscaldamento del manufatto già essiccato fino ad una T ottimizzata, che chiamiamo temperatura di consolidamento, per un tempo definito. Quindi si dovrà conoscere a priori la T e il tempo ottimali di consolidamento, in modo che possano avvenire le trasformazioni che portano il manufatto a possedere le proprietà richieste. Le

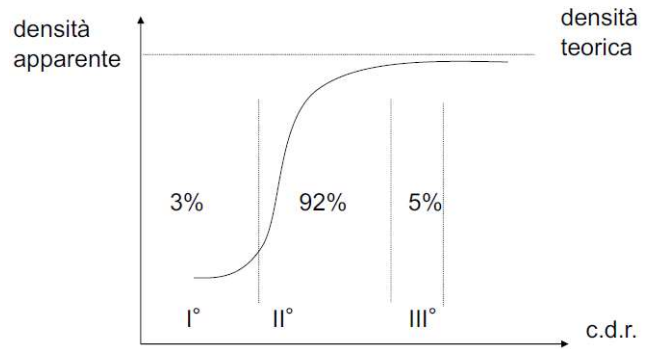
posizionare intorno ai grani, soprattutto se il suo quantitativo è molto elevato e in questo modo avremo una elevata greificazione nei ceramici tradizionali.

Oppure la sinterizzazione può essere suddivisa in:

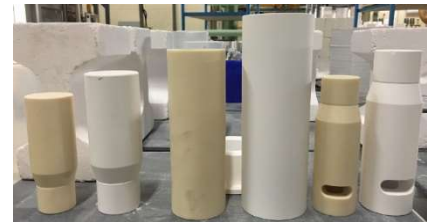
-reattiva: la polvere iniziale è composta da una miscela di due o più fasi, tali che durante il trattamento termico oltre al processo di densificazione possono anche portare alla formazione di un composto intermedio. Caso non molto comune.

-non reattiva: il materiale, dopo sinterizzazione, ha la stessa composizione chimica della polvere iniziale ed è il caso più comune.

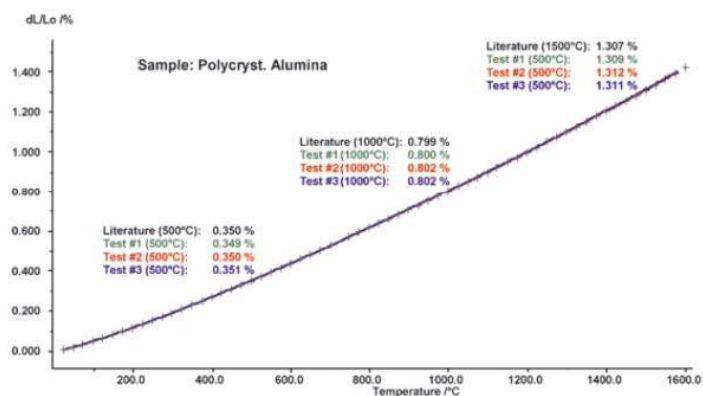
Qualunque sia la tipologia di sinterizzazione si possono individuare tre fasi: la prima di formazione dei colli, la seconda in cui si ha la rimozione della porosità aperta e la terza nella quale si ha l'allontanamento della porosità chiusa. Nel primo step ci sarà un primo aumento della densità abbastanza limitato, il sistema invece evolverà molto nel secondo step con aumento elevato della densità; nel terzo step la velocità di sinterizzazione diminuisce ancora e il sistema tende lentamente a portare la densità apparente ai valori di densità teorica.



Se sono in condizioni isoterme partirò da un materiale che ha una densità relativa del 55% e il sistema tende ad una densità relativa del 100%. Durante questa operazione si ha un considerevole ritiro. L'immagine mostra coppie di oggetti pre e post sinterizzazione (quello a sx. è l'oggetto sinterizzato).

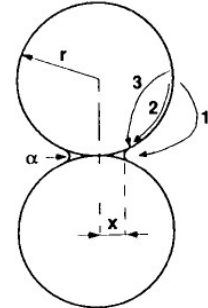


Quindi posso seguire sperimentalmente il processo di sinterizzazione attraverso la misura delle dimensioni del materiale e quindi la tecnica sperimentale principe per studiare la sinterizzazione è la dilatometria che è una tecnica di analisi termica e permette di determinare le dimensioni del campione. Da questa analisi si ottiene un grafico che riporta in ascissa la temperatura del campione e in ordinata la deformazione dimensionale del campione. La curva che si ottiene ha una pendenza che permette di determinare il coefficiente di espansione termica lineare del materiale. Quindi permette di valutare cosa succede al campione durante il trattamento termico e permette anche di conoscere il coefficiente dilatometrico del pezzo. La dilatometria può anche essere utilizzata per seguire il processo di sinterizzazione e quindi per conoscere le temperature di sinterizzazione e il ritiro.

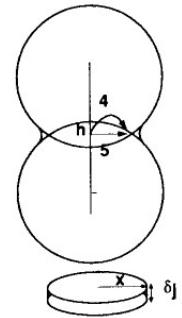


Modellizzazione della sinterizzazione in fase solida: ipotizziamo di avere delle particelle sferiche; studiando la sinterizzazione di due singole particelle, la sinterizzazione inizia con la formazione dei colli, ovvero queste giunzioni tra particelle. Il collo è caratterizzato dalla presenza di angolo diedro che per minimizzare l'energia superficiale del sistema tenderà a diventare di 180°. Quindi dovremo avere diffusione della materia verso la zona dei colli, in modo tale da passare ad una situazione in cui si ha l'abbassamento dell'area superficiale specifica. Sono possibili vari percorsi:

-diffusione superficiale: in particolar modo dalla superficie dei grani possono essere attivati i meccanismi 1,2 e 3. In questa immagine vediamo due particelle di raggio r (costante), con formazione di un collo dove il raggio di curvatura del collo sia α e le dimensioni del collo siano pari a x . La materia tenderà a diffondere per aumentare x e potrà diffondere con questi 3 meccanismi. Il meccanismo 1 è un flusso in fase gassosa per evaporazione e condensazione; se la tensione di vapore sulla superficie delle particelle è maggiore rispetto alla tensione di vapore sulla superficie del collo, allora per creare un equilibrio, la materia tenderà a evaporare dalla superficie delle particelle per andare poi a condensare sul collo. Oppure può avvenire attraverso il flusso della fase solida, dalla superficie delle particelle verso il collo, attraverso un flusso di superficie (meccanismo2) oppure attraverso un flusso di volume (meccanismo3).



-diffusione dal centro dei grani: la diffusione può avvenire anche dal centro del grano, attraverso una diffusione di volume, che caratterizza il meccanismo 4 (dal centro del grano verso il collo) oppure attraverso un flusso a bordo di grano, quindi dal punto di contatto che definiamo h delle mie due particelle verso la superficie del collo (meccanismo5).



Andiamo a vedere i parametri in gioco nel meccanismo 1: essenzialmente questo dipende dalle pressioni di equilibrio tra la fase solida e l'ambiente circostante e sarà funzione della temperatura e del raggio di curvatura delle particelle stesse. Se diciamo che su una superficie piana abbiamo tensione di vapore infinita, allora diciamo che quando il raggio di curvatura è positivo la P di equilibrio sarà maggiore della P sulla superficie piana; mentre se il raggio di curvatura sarà negativo, la P di equilibrio sarà inferiore di quella presente su una superficie piana. In questo caso quindi per mantenere l'equilibrio si può ipotizzare un processo di evaporazione della materia dalle zone con raggio di curvatura positivo e una condensazione sulle zone nelle quali abbiamo un raggio di curvatura negativo.

Analizziamo quali sono le leggi che regolano questo meccanismo che abbiamo detto dipendere dalla pressione di equilibrio che si ha all'interfaccia fra la fase solida e quella liquida. Ipotizziamo di avere due particelle sferiche, sul sistema governano diverse pressioni, in particolar modo avremo la pressione interna che si genera nel solido e una pressione esterna. La P interna è governata dalla

relazione di Laplace:
$$P_i = P_\infty + (2 \gamma_{s-g})/r$$

La pressione P_i all'interno di un grano sferico è maggiore di quella che esiste sulla superficie infinitamente piana. All'interno del mio materiale esistono delle forze di compressione che sono tanto maggiori quanto più piccolo è il grano, quindi più il grano è piccolo più le forze di compressione alle quali è soggetto sono grandi.

Nel caso di una porosità si avrà una P interna, il raggio di curvatura è negativo quindi la pressione interna sarà inferiore a quella su una superficie infinitamente piana e quindi sul poro agiranno delle

Velocità relativa di crescita dei colli:

x e x/r (=λ) in f (tempo)

x = raggio del collo

r = raggio delle sfere che lo generano

Caso semplificato, supponiamo che sia attivato un solo meccanismo di trasporto e vediamo come varia x/r in funzione del tempo. Dal grafico sperimentale x/r in funzione del tempo varia al variare della T. Questo vuol dire che si viene a generare un flusso di materia e come tale, questo è regolato dalla legge di

Fick: **$J_i = -D_i \text{grad } \sigma$**

Tanto più piccole sono le dimensioni dei grani tanto maggiore sarà il flusso e tanto maggiore sarà la velocità di formazione dei colli. Questa legge dimostra, ancora una volta, come la maggiore reattività delle particelle di granulometria più bassa sia dovuta a una velocità di formazione dei colli maggiore.

Velocità di formazione dei colli: **$(d\lambda/dt)_i = (k_i D_i) / (r^m \lambda^p)$** con $\lambda=x/r$

Al variare dei coefficienti m e p avrò tutti i meccanismi di trasporto che ho visto precedentemente. Andando ad integrare si ottiene la formula generica per la velocità di formazione dei colli:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{k_i D_i t}{r^m}$$

con $n = p+1$

Legge di similitudine di Herring

$$(r_1/r_2)^m = t_1/t_2$$

Attraverso questa legge si può conoscere quindi l'effetto della granulometria sul tempo di sinterizzazione.

Le velocità non aumentano in modo identico al diminuire della taglia dei grani. Le cinetiche di diffusione superficiale e di diffusione al bordo di grano aumentano molto più rapidamente delle altre cinetiche (valore di m), con netta prevalenza della prima. Le velocità dipendono anche dalla temperatura tramite le energie di attivazione (legge di Arrhenius). In genere, le T inferiori favoriscono la diffusione superficiale rispetto a tutti gli altri meccanismi di trasporto. Le due cinetiche aumentano al crescere della T, ma la diffusione superficiale a minore energia di attivazione è favorita alle T più basse, mentre la diffusione di volume che è caratterizzata da un'energia di attivazione maggiore, è favorita dalle T più alte. Questo vuol dire che, note queste considerazioni, posso giocare sul profilo di sinterizzazione per far sì che il mio processo avvenga attraverso meccanismi di volume che attivano un processo di sinterizzazione, quindi cercando di evitare i processi di diffusione superficiale che creano esclusivamente dei processi di coalescenza tra particelle senza ritiro. Quindi per evitare un meccanismo di diffusione superficiale dovrò nel ciclo termico salire con un gradiente di velocità abbastanza rapido fino alla T di sinterizzazione per ridurre i tempi di permanenza a bassa T, nei quali si ha esclusivamente un ingrossamento dei grani, senza che questo comporti un consolidamento, una densificazione del materiale. Occorre ricordarsi che molto spesso questi meccanismi si sovrappongono gli uni agli altri, possono avvenire simultaneamente a seconda dei parametri.

[Sul secondo step del processo di sinterizzazione non ci soffermiamo perché le leggi cinetiche sono più complesse o comunque riconducibili a quelle che abbiamo già visto]

6.3.2. Crescita dei grani nello stadio finale

Nello stadio finale si sono venuti ormai a creare bordi di grano, quindi abbiamo la formazione di semplice porosità chiusa all'interno del materiale e si ha la crescita dei grani attraverso il movimento

-pori che si muovono con una velocità più elevata perché sono molto piccoli e questo può provocare un incorporamento all'interno del grano e diventare pori inter-granulari. Oppure il caso opposto, la mobilità è inferiore rispetto a quella del bordo di grano e allo stesso modo questi pori diventano intra-granulari, cioè si vanno a localizzare all'interno del grano.

I pori che si muovono con velocità pari a quella dei bordi di grano rimarranno localizzati nei bordi di grano e quindi rimarranno inter-granulari; viceversa i grani più piccoli rimarranno all'interno dei grani, intra-granulari. La legge di crescita dei grani controllata dai pori segue la seguente legge

$$r^n - r_0^n = k_i t$$

cinetica:

t = tempo, r_0 = taglia iniziale del grano, r = taglia al tempo t

Variabili di sinterizzazione: t , T e dimensione delle particelle.

Additivi di sinterizzazione: possono accelerare la sinterizzazione perché entrano in soluzione solida con la matrice ceramica oppure perché trasformano il meccanismo da sinterizzazione allo stato solido a sinterizzazione in presenza di fase liquida oppure sinterizzazione in presenza di fase viscosa.

Partiamo dagli additivi che formano soluzioni solide e partiamo da una matrice a base di ossidi. Se ho una matrice a base di ossidi si può avere diffusione per difetti puntuali. La concentrazione dei difetti puntuali dipende dalla T , dalla atmosfera nella quale pongo il mio materiale ma dipende anche dalla natura e concentrazione dei dopanti o delle impurezze presenti all'interno del mio materiale. Supponiamo di inserire all'interno del materiale che voglio sinterizzare un dopante che crei una soluzione solida con il materiale stesso e supponiamo di avere una matrice ceramica di formula $M-O$ che venga dopata con un ossido di tipo L_2O e supponiamo che il diagramma di stato mi dica che c'è una completa solubilità del campione L nella struttura $M-O$. Il meccanismo di promozione di sinterizzazione si basa sul fatto che il catione L è monovalente e va a posizionarsi al posto del catione bivalente M^{2+} . Questo fa sì che nella struttura cristallina si formi una lacuna di ossigeno e si avrà una vacanza di ossigeno ogni due cationi introdotti in sostituzione del catione M . L'introduzione dell'ossido quindi provoca la formazione di due cationi L^+ di un anione O^- e di una vacanza di ossigeno. Quando vado ad introdurre l'ossido quindi, se questo è solubile all'interno della matrice ho l'aumento della concentrazione di vacanze di ossigeno all'interno del mio materiale e quindi vado ad accelerare il coefficiente di diffusione di volume del materiale stesso.

Dovrò però fare in modo che la sinterizzazione non avvenga in un'atmosfera ricca di ossigeno, perché altrimenti l'ossigeno presente in atmosfera andrà a diminuire la concentrazione di lacune di ossigeno che ho appena introdotto con il drogante. Quindi se la sinterizzazione è limitata dalla diffusione di ossigeno, tutti gli additivi o l'atmosfera in grado di aumentare le lacune di ossigeno sono favorevoli alla sinterizzazione. Se, invece, la sinterizzazione è limitata dalla diffusione del catione, tutti gli additivi o l'atmosfera in grado di aumentare la concentrazione di lacune cationiche sarà favorevole alla sinterizzazione.

Per poter eliminare la porosità chiusa all'interno del solido che sta sinterizzando, il gas deve essere solubile nel solido, cioè deve riuscire a diffondere dalla fase solida per poter essere eliminato. La fase gassosa deve avere poi una pressione bassa per facilitare l'eliminazione della porosità chiusa e quindi una sinterizzazione sottovuoto sarebbe da favorire se questa non induce la decomposizione del materiale. Per quanto detto, conoscere la stabilità del materiale nell'atmosfera di sinterizzazione scelta è fondamentale; gli ossidi possono essere sinterizzati in atmosfera ossidante, quindi in aria;

liquido. In questo secondo caso la sinterizzazione inizia a T inferiori ed inoltre si arriva a densità maggiori. Questo tipo di sinterizzazione è utilizzata in modo particolare per i ceramici tecnici, come nitruri, boruri o carburi che richiederebbero per la sinterizzazione delle temperature molto elevate che non sono compatibili con la loro stabilità, ovvero questi materiali subiscono delle decomposizioni termiche e anche delle sublimazioni.

Fasi:

-Riarrangiamento: le particelle tendono a compattarsi maggiormente in presenza del liquido, anche perché questo si pone ai bordi dei grani e andrà a fungere da lubrificante permettendo lo scivolamento reciproco tra le particelle.

-Solubilizzazione e riprecipitazione: il materiale si solubilizza in parte nel liquido e tende poi a muoversi in modo da riprecipitare e cristallizzare sulla superficie del grano vicino. Quindi grani piccoli tenderanno a solubilizzare nella fase fluida che si è formata all'interfaccia per poi cristallizzare in presenza dei grani grossi.

-Coalescenza dei grani: ultimo step di densificazione finale.

Origine del liquido: generato dalla fusione di un componente aggiunto alla miscela di materie prime della fase che si vuole sinterizzare. Abbiamo detto che il solido che si vuole sinterizzare deve presentare solubilità all'interno di questo liquido. Il solido può fondere per fusione incongruente, in questo caso si formano quantità rilevanti di liquido e si ha un controllo difficoltoso del fenomeno di sinterizzazione, soprattutto per quanto riguarda la geometria del sistema. Oppure il liquido può nascere da un solido puro per una sua fusione congruente (maggior parte dei casi).

Questo solido può poi avere due distinti destini:

-può solidificare al raffreddamento come fase inter-granulare, molto spesso amorfa; in questo caso influenza sensibilmente le proprietà del materiale finale perché si forma a bordo di grano una fase con proprietà meccaniche diverse e generalmente più basse.

-può scomparire o per lenta vaporizzazione o perché va a reagire con il materiale durante il processo di sinterizzazione stessa.

Conseguenze del meccanismo di dissoluzione-precipitazione

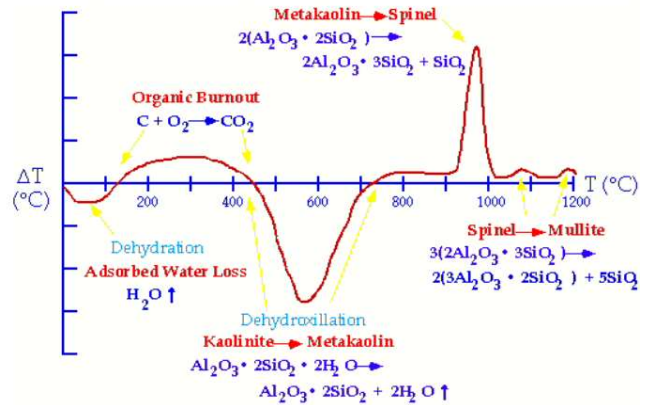
Grazie alla presenza di questa fase liquida potremo avere il riarrangiamento dei grani, la modifica della loro forma e si attiverà un processo di diffusione all'interno della fase liquida del materiale che andrà poi a precipitare all'interfaccia solido-liquido, eventualmente gas se sono presenti porosità. In particolar modo, si ha spesso una crescita di grano maggiore rispetto ai processi di sinterizzazione allo stato solido.

6.3.3.Sinterizzazione in fase viscosa

Quello che cambia tra sinterizzazione in fase liquida o in fase viscosa è la viscosità della fase che si forma. Nel primo caso si ha una vera e propria fusione, quindi la fase fluida ha una viscosità molto bassa; viceversa nel secondo caso vuol dire che all'interno dell'impasto è presente un materiale che, alle T di sinterizzazione o comunque durante il processo di riscaldamento, tende a rammollire formando una fase viscosa ad elevata viscosità. Quindi avremo un'evoluzione della microstruttura controllata dalla lenta ripartizione del liquido viscoso che andrà a bagnare tutti i grani cercando di eliminare la porosità presente a seguito del processo di formatura. La legge cinetica che regola

la reazione di de-ossidrilazione delle argille e infatti si ha un picco di natura endotermica. A 950 °C abbiamo invece la formazione dello pseudo-spinello, evento di natura esotermica come evidenzia il picco verso l'alto; e infine avremo la formazione della mullite, evento ancora una volta esotermico. Alcune di queste trasformazioni potranno essere anche associate a perdita in peso. Però, solo l'analisi dilatometrica può permettere di individuare trasformazioni fisiche come la sinterizzazione; questo perché il processo di sinterizzazione è legato al ritiro del materiale.

Analisi DTA



Reattività termica del quarzo

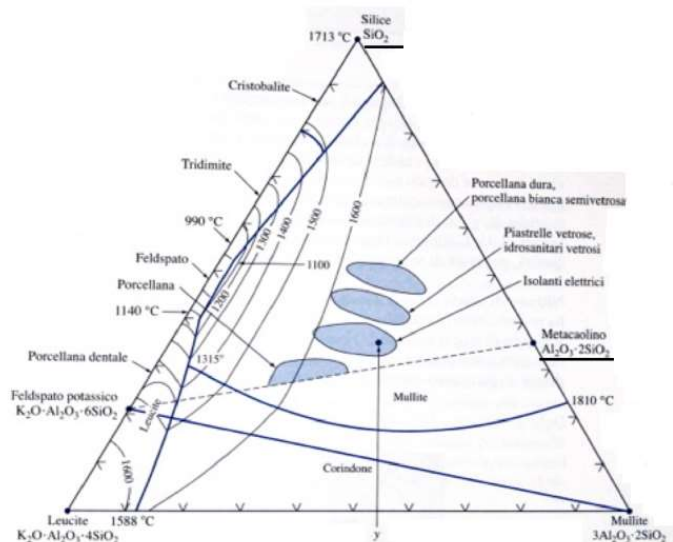
Il quarzo non reagisce con altri materiali ma ha una sua reattività dovuta ai diversi polimorfi presenti all'interno del materiale. [reazioni viste in capitoli precedenti]. Le trasformazioni del quarzo non possono essere viste con l'analisi termogravimetrica, è molto difficile vederle anche con la DTA, mentre si vedono molto bene con la analisi dilatometrica.

Reattività dei feldspati

Ne abbiamo già parlato, la cosa importante è che tende a rammollire in maniera progressiva.

6.3.4. Progettazione degli impasti

Abbiamo detto che gli impasti dei ceramici tradizionali si ottengono andando a miscelare opportuni rapporti di argille, quarzo e dei feldspati. Per verificare la composizione degli impasti ceramici tradizionali si può fare riferimento a questo diagramma di stato ternario che ha ai vertici la silice in alto, la mullite sulla destra e sulla sinistra la leucite. In questo caso è stata inserita la leucite, nel vertice di sinistra si va a inserire il feldspato maggiormente utilizzato nel materiale. Il diagramma di stato non varia molto; si vedono all'interno delle zone che rappresentano l'insieme dei punti, ovvero le composizioni più utilizzate come materiale ceramico tradizionale. Quindi si può notare che quanto più ci si avvicina alla linea della composizione binaria Silice-Mullite, avremo dei materiali duri come la porcellana; invece, man mano che ci si avvicina al vertice del feldspato avremo delle proprietà meccaniche differenti che si esplicano nelle diverse temperature di fusione che caratterizzano l'impasto man mano che si ha un aumento del feldspato.



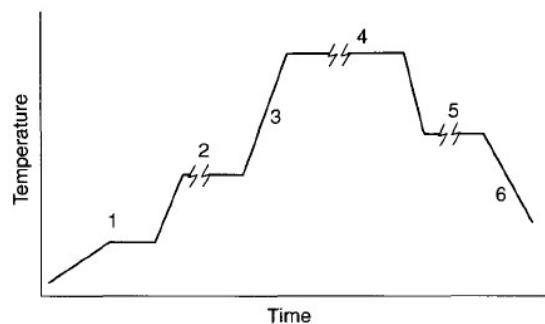
Criteri generali per la progettazione degli impasti: si parla di materiali altamente greificati. Quindi, per ottenere un materiale ad elevata densificazione bisogna partire da materia prime di alta qualità, ovvero devono contenere poche impurezze; si deve partire da materie prime di giacimenti molto

a valori tali da rendere la viscosità della fase viscosa molto bassa, si avrà quella che viene chiamata deformazione piroplastica, ovvero il mio materiale rigonfia, proprio per la presenza di questa fase fluida contenuta all'interno del materiale e quindi macroscopicamente si ha una diminuzione del ritiro, un rigonfiamento del pezzo che perde così la sua geometria iniziale. Anche in questo caso è necessario ottimizzare tempi e temperature di sinterizzazione per evitare di arrivare a tempi o T tali da causare deformazioni piroplastiche al pezzo ceramico che si sta sinterizzando.

Progettazione degli impasti: i laterizi devono essere porosi; anche alcuni tipi di piastrelle, come quelle di rivestimento, devono essere porose, in modo da evitare che il peso delle piastrelle sia troppo elevato, per evitare che si stacchino per esempio dal muro. Queste piastrelle sono costituite da un corpo poroso sul quale è presente uno smalto che garantisce la capacità di non assorbire, e quindi di non sporcarsi. In questo caso si può partire anche da materie prime non completamente pure e di conseguenza anche meno costose. In questo caso il processo di cottura avviene a T non troppo alte, intorno ai 1000°C e il consolidamento non avviene per sinterizzazione. In particolare modo, in questi materiali cambia anche la composizione, a parte le percentuali, la cosa che cambia notevolmente è che in questi materiali è presente un quantitativo di carbonati che può arrivare fino al 25%, la presenza di carbonati nell'impasto ne garantisce la porosità. Questo impasto ad elevata T subirà decomposizione dei carbonati e reazioni di consolidamento. Nel caso di materiali porosi, il consolidamento avviene attraverso reazioni chimiche. Succede che i prodotti di decomposizione delle argille e il prodotto di decomposizione del carbonato di calcio reagiscono tra loro a formare una nuova fase che si andrà a posizionare fra i granelli e quindi a creare una vera e propria giunzione fra i granelli delle diverse fasi.

6.3.5. Recap generico processo di cottura

Un processo di cottura di un materiale ceramico tradizionale può avere un profilo di questo genere. In ascissa abbiamo il tempo, in ordinata la temperatura, avremo una prima rampa di riscaldamento fino ad un plateau a T relativamente bassa (intorno ai 500°C) che è dovuto all'eventuale debinding dei leganti e additivi organici eventualmente addizionati. Quindi il materiale può essere nuovamente scaldato, anche molto velocemente. Lo step 2 eventualmente facilita la reattività fra componenti presenti all'interno della miscela. Infine, si porta il materiale alla T di sinterizzazione per un certo tempo necessario al consolidamento. A quel punto si può raffreddare, anche molto velocemente, fino alla T di trasformazione fra quarzo alpha e beta. Una volta che questa trasformazione ha avuto termine si può raffreddare ancora velocemente con la rampa di raffreddamento finale.



I forni per la ceramica si dividono in due:

I forni per la ceramica si dividono in due:

-forni discontinui a camera: il materiale da sinterizzare viene posizionato sopra ad un supporto e intervallato da opportuni refrattari in modo che i vari pezzi non sinterizzino uno insieme all'altro. Questa camera può essere elevata o la camera del forno può scendere e ricoprire il carrello contenente i pezzi da sinterizzare. Il sistema è poi portato alle T ottimizzate per il processo di sinterizzazione.

-forni continui: possono essere a tunnel per esempio e si usano quando è richiesta una produttività elevata. Sono a fuoco fisso e i pezzi sono posti su rulli che si muovono. Il ciclo di cottura può arrivare anche fino a 45 minuti.

7.Decorazione

7.1.Gli smalti e la smaltatura

Gli smalti sono rivestimenti di natura vetrosa, ovvero che sulla maggior parte dei materiali ceramici vengono applicati questi coating a base vetro per renderle impermeabili. Bisogna essere quindi sicuri che tutta la porosità venga eliminata e si possa considerare il materiale completamente impermeabile, vengono usati anche per rendere la superficie più dura e resistente, in quanto il coating continuo di materiale vetroso che si forma sulla superficie ha una durezza molto elevata rispetto ad un impasto ceramico tradizionale; e poi esteticamente più pregiata. Gli smalti possono essere applicati sia prima che dopo sinterizzazione; questo coating può quindi essere applicato sul verde, dopo i processi di formatura ed essiccamento; oppure può essere applicato dopo che l'impasto ha subito il consolidamento. In questo secondo caso parliamo di bicottura perché una cottura porta al consolidamento dell'impasto e la seconda porta al consolidamento dello smalto applicato sulla superficie. Invece nel primo caso si parla di monocottura, di questo processo andremo a parlare in questo capitolo perché è il processo che viene maggiormente utilizzato a livello industriale perché abbassa i consumi energetici dell'impianto. Fatta questa premessa, cerchiamo di capire da cosa sono composti gli smalti; sono essenzialmente composti da 3 materie prime:

- fritta che è il costituente presente in maggior quantità
- eventuali coloranti o pigmenti
- fluidificanti e deflocculanti per rendere stabile la barbotina

7.1.1.La fritta

Si tratta di un vetro ottenuto per fusione di alcune materie prime e portato ad elevata T, in modo tale da ottenere la fusione di tutte le materie prime. In questo modo durante il trattamento termico, eventuali precursori portano allo sviluppo di un fuso a base di ossidi. A questo punto per ottenere una fritta devo raffreddare bruscamente in acqua il fuso, in modo tale che le tensioni che si generano per lo shock termico dovuto al rapido raffreddamento della T mi portino ad ottenere delle scaglie di vetro; quindi il processo di frittaggio, ha lo scopo di rendere insolubili le materie prime e abbassare la T di maturazione di uno smalto.

7.2.Il vetro

Il vetro è un materiale amorfo, e questo vuol dire che dal punto di vista strutturale è un materiale che è caratterizzato da un ordine esclusivamente a corto raggio, cioè perdo del tutto l'ordine del reticolo cristallino che è caratterizzato invece da un ordine a lungo raggio. Il vetro essendo amorfo manifesta il fenomeno della transizione vetrosa, che in tutto e per tutto è simile al fenomeno della transizione vetrosa dei materiali polimerici.

La formazione del vetro si può ottenere andando a miscelare una grande varietà di precursori con composizioni anche molto differenti, in questo corso parleremo di vetri a base di ossidi, anche perché sono i vetri più diffusi. Il ruolo degli ossidi all'interno della miscela da vetrificare è diverso, in generale posso suddividere gli ossidi costituenti il vetro in tre categorie, in base al ruolo che questi hanno allo stato vetroso:

-ossidi vetrificanti: possono portare alla formazione di una struttura amorfa a lungo raggio. Sono quindi formatori di reticolo. Esempi di formatori di reticolo sono il Boro, il Silicio, il Fosforo, il Germanio, l'Arsenico e l'Antimonio.