



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: 2526A

ANNO: 2022

A P P U N T I

STUDENTE: Liaci Giulia

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.

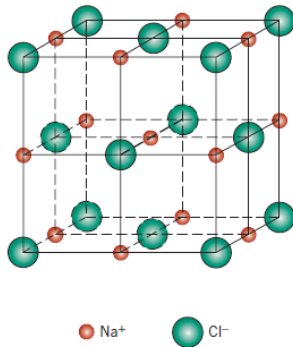
Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica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

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

ARGOMENTI CORSO SUDDIVISI IN LEZIONI

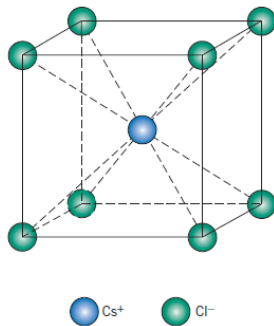
2. Struttura dei materiali ceramici
3. Materie prime del processo ceramico
4. Formatura polveri ceramiche
5. Tecniche di formatura delle polveri ceramiche
6. Essiccamento e debiding
7. Decorazione
8. Materiali leganti e cementizi
9. Degrado del cemento e mix design
10. Vetro
11. Ceramici tradizionali
12. Tecniche di caratterizzazione dei materiali ceramici
13. Proprietà meccaniche
14. Metodo Ashby

- Salgemma (NaCl)



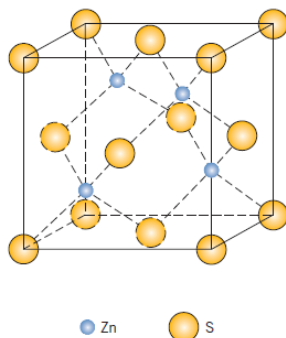
Numero di coordinazione di anione e catione per entrambi pari a 6.
 Cella unitaria cubica a facce centrate (c.f.c.) degli anioni con un catione situato al centro della cella cubica e gli altri al centro di ognuno dei 12 lati che costituiscono il cubo oppure una configurazione c.f.c. di cationi con gli anioni collocati al centro del cubo e al centro di ognuno dei 12 lati del cubo.
 Due reticoli c.f.c. compenetrati, uno anionico, l'altro cationico.
 Isostrutturali con NaCl sono MgO, FeO, CaO, SrO, BaO, CdO, NiO.

- Cloruro di cesio (CsCl)



Ogni ione caratterizzato da un numero di coordinazione pari a 8. La cella non è indicabile come cubica a corpo centrato, in quanto gli ioni coinvolti sono di due specie diverse. Si tratta di due reticoli cubici semplici compenetrati.
 CsCl e NaCl hanno struttura differente perché è diverso NC.

- Blenda (ZnS)



Numero di coordinazione per anioni e cationi pari a 4 → coordinazione tetraedrica.
 L'arrangiamento di tetraedri alternati è tipica del carburo di silicio, SiC, ove i tetraedri hanno composizione CSi₄ e SiC₄, rispettivamente.
 Nessun ossido MO assume la struttura cristallina di CsCl.

STRUTTURE A_mX_p

Il catione e l'anione non hanno ugual carica (m e p possono essere diversi da 1).

- AX₂ (Fluorite)
- OSSIDI MO₂ (Silice, Zirconia, Titania)
- OSSIDI M₂O₃ (Allumina)

Ossido di silicio e di zirconio sono alla base della maggior parte dei materiali ceramici per questo la loro struttura è particolarmente importante.

I silicati hanno come unità ripetitiva il tetraedro di silicio. Gli alluminati puri hanno come unità ripetitiva gli ottaedri AlO₆. Le argille che sono dei silico-alluminati hanno come unità ripetitive l'alternanza dei tetraedri e degli ottaedri.

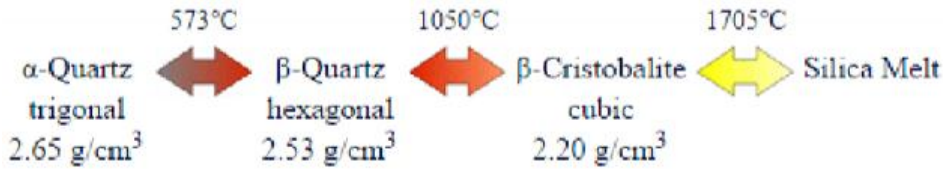
FLUORITE (CaF₂)

NC = 8. La cella elementare è complessa. Si hanno 4 Ca²⁺ e 8 F⁻ per ogni cella.

In generale è una struttura AX₂ → si ha un reticolo cubico a facce centrate di ioni metallici (A²⁺) con cavità tetraedriche occupate da X⁻.

Una volta che il materiale è stato consolidato e ha acquisito le proprietà meccaniche caratteristiche → le trasformazioni di fase al raffreddamento diventano pericolose perché sono accompagnate da una variazione di volume. La variazione di volume può creare tensioni interne al materiale che possono provocare delle cricche o arrivare alla rottura del pezzo.

Le variazioni di volume della cella elementare si ripercuotono anche sulla densità del materiale a base silice. All'aumentare della temperatura diminuisce la densità della silice:



Queste trasformazioni devono essere controllate in fase di cottura. Lo si fa andando a modificare il ciclo termico. Si deve dare al materiale il tempo necessario per far avvenire le trasformazioni di fase lentamente, in questo modo non si creano tensioni interne molto elevate.

Questi problemi si possono verificare anche durante la vita d'uso dei materiali. In particolare se consideriamo materiali refrattari a base silice. Materiali refrattari utilizzata ad alta temperatura, ovvero temperatura maggiore a 870°C.

Sono materiali acidi, utilizzati in particolare per formare la muratura interna, nei forni per la fusione del vetro e dei materiali metallici.

Perciò queste murature sono sottoposte ai processi fusori interni al forno. Quindi si dovrà tenere conto anche di queste trasformazioni.

In particolare per i refrattari a base silice si potrà utilizzare solo silice nella forma di cristobalite e tridimite. Infatti quando si vanno a spegnere i forni per la fusione si deve raffreddare velocemente la muratura in modo tale da evitare la trasformazione della tridimite e cristobalite in quarzo beta.

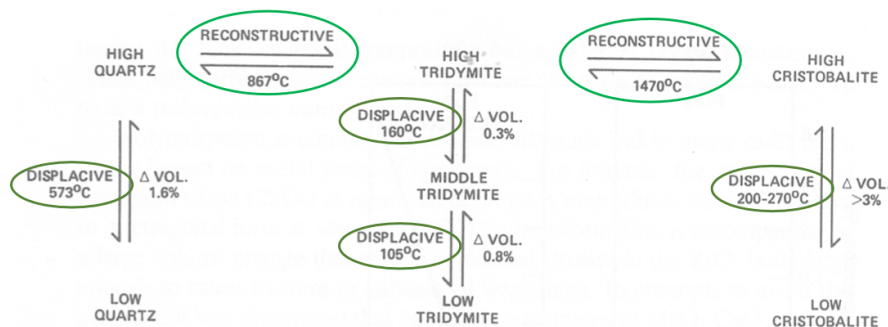
Le trasformazioni della silice possono essere sia di natura ricostruttiva, quindi del primo ordine, sia di natura displaciva, di secondo ordine:

Trasformazione ricostruttiva (reconstructive)

→ **rottura di legami esistenti**, seguita dal riposizionamento degli atomi e dalla ricostruzione di nuovi legami. Questo meccanismo comporta un'elevata energia di attivazione, necessaria per la rottura dei legami, ed è in generale **molto lento**.

Trasformazione dislocativa (displacive)

→ **senza rottura di legami**, attraverso il semplice posizionamento degli atomi, con cambiamento delle lunghezze e degli angoli di legame. L'energia di attivazione è molto bassa e la trasformazione è **molto rapida**.



Displaciva: abbiamo esclusivamente una variazione degli angoli e delle lunghezze di legame, ovvero la trasformazione avviene senza rottura e ricostruzione dei legami.

Dal punto di vista termodinamico:

Sono del primo ordine quelle che hanno una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera rispetto alla temperatura o alla pressione. Quindi alla temperatura di trasformazione l'entalpia, il volume specifico,

La struttura del corindone è una struttura che molto spesso subisce del drogaggi, perché molti cationi (Mg^{2+} , Cr^{3+}) un raggio simile a quello dell'alluminio. Se cromo \rightarrow rubino.

Quindi si formano delle soluzioni solido sostituzionali, che seguono le leggi di Hume:

1. Raggi degli elementi non differiscono di più di circa il 15%
2. Le strutture cristalline dei due elementi sono le stesse
3. Non ci sono differenze apprezzabili nelle elettronegatività dei due elementi in modo che non si formino composti
4. I due elementi hanno la stessa valenza.

Questo è giustificato anche dal diagramma di Stato di allumina-ossido di cromo, il quale evidenzia la completa miscibilità tra i due ossidi, quindi si potranno formare le soluzioni solide.

STRUTTURE CRISTALLINE $A_mB_nX_p$

Strutture più complesse e più importanti a livello industriale: $A_mB_nX_p$.

A e B rappresentano diversi cationi e X l'anione.

- Spinelli: AB_2O_4

Possono essere di varie tipologie:

Spinello II – III se A^{2+} e B^{3+} ;

Spinello II – IV se A^{2+} e B^{4+} ;

Spinello I – VI se A^+ e B^{6+} .

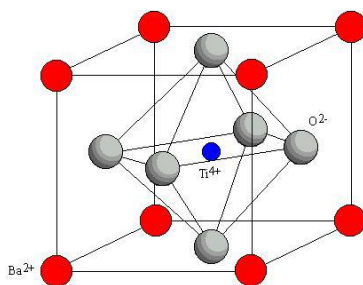
Il più comune e importante è lo spinello magnesio alluminio $MgAl_2O_4$, appartiene alla prima classe.

In queste strutture gli anioni si posizionano con un impaccamento cubico compatto. Dividendo ogni cella cubica in otto parti si trovano degli interstizi tetraedrici e ottaedrici, a seconda del raggio degli ioni A e B si posizionano nei diversi interstizi.

Sono delle strutture molto stabili.

Gli spinelli spesso sono drogati \rightarrow ne esistono varie tipologie. La maggior parte sono della struttura II-III, come l'alluminato di cobalto, utile per la colorazione blu. È termicamente e chimicamente stabile quindi anche dopo la cottura il colore del ceramico rimane inalterato.

- Perovskiti: ABO_3



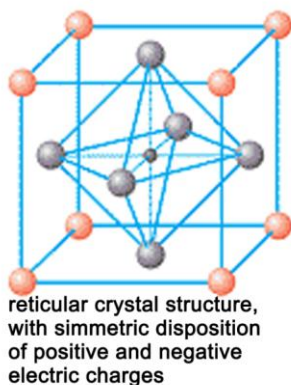
ne è un esempio il titanato di bario ($BaTiO_3$).

La cella è cubica. Ba^{2+} è posizionato agli otto vertici. Lo ione Ti^{4+} si colloca al centro della cella. Gli ioni O^{2-} sono sei e sono posizionati al centro di ogni faccia del cubo.

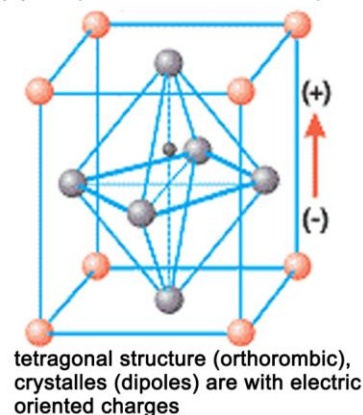
Questi materiali hanno proprietà di piezoelettricità perché di sopra della temperatura di Curie cambia la loro struttura. Si ha un passaggio da struttura cubica a tetragonale. Quindi la struttura si allunga leggermente

\rightarrow si ha uno sbilanciamento della carica \rightarrow si crea un dipolo tale da far muovere gli elettroni all'interno della struttura.

(a) temperature over Curie point



(b) temperature under Curie point



Ben diversa dall'analisi chimica perché:

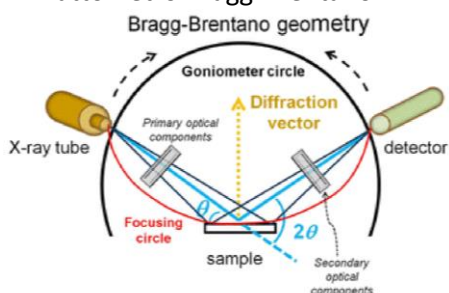
L'analisi chimica identifica gli elementi presenti e in quale percentuale;

L'analisi mineralogica permette di identificare come si legano gli elementi e quali composti sono presenti.

Questa analisi è perlopiù qualitativa, ovvero identifica molto bene le fasi presenti, ma è difficile complesso arrivare alla loro definizione quantitativa. Ovvero sapere il rapporto ponderale delle varie fasi all'interno del campione.

Nella maggior parte dei casi questa tecnica analizza campioni sotto forma di polveri cristalline. Le polveri devono essere estremamente fini, con dimensione inferiore ai 20 micron e sono ottenute mediante macinazione. Utilizzo di polvere estremamente fini garantisce una distribuzione statistica di tutte le possibili orientazioni del cristallo nello spazio. Questo è possibile perché essendo le polveri molto fini allora nel campione ci sarà un numero di granuli molto elevato. Si può perciò assumere che ogni possibile orientazione della cella elementare nello spazio è rappresentata da un granulo.

Diffattometro Bragg-Brentano:



Si ha un porta campione nel quale sarà depositata la polvere incoerente di dimensioni inferiori ai 20 micron.

Lo strumento è poi caratterizzato da due parti principali, da una parte c'è un emettitore di raggi X monocromatici caratterizzati da una ben specifica lunghezza d'onda e dall'altra parte un detector, che mi permette di analizzare l'intensità dei raggi X diffratti.

In particolar modo il generatore di raggi X e il detector si muoveranno intorno al campione per angoli ϑ prefissati. In questo modo il detector

può misurare l'intensità del raggio diffratto per i diversi angoli ϑ .

Man mano che il tubo si muove l'angolo ϑ di incidenza aumenta. Il detector si troverà sempre ad un angolo 2ϑ rispetto alla direzione dei raggi incidenti.

Nel tubo a raggi X è presente un catodo e un anticatodo. Il catodo (solitamente di rame) viene eccitato da un fascio di elettroni ed emette raggi X. Questi raggi X collimati e filtrati, vengono convogliati sul campione.

Il risultato dell'analisi diffrattometrica è un grafico che ha in ascissa l'angolo 2ϑ e in ordinata l'intensità dei raggi X. Il grafico è detto spettro di diffrazione e una tabella sono elencate le distanze interplanari in funzione dell'angolo di diffrazione. Dagli angoli si può ottenere la distanza interplanare attraverso la legge di Bragg. Confrontando i valori ottenuti dall'analisi con quelli noti si può risalire alle sostanze presenti nel campione analizzato.

Dal diffrattogramma si possono ottenere tante caratteristiche salienti:

- posizione angolare (2ϑ) dei picchi
dipende dalle distanze interatomiche, le quali sono caratteristiche del raggio ionico degli ioni presenti
- intensità dei picchi (area del picco)
dipende dagli atomi presenti nella cella elementare e dalle loro posizioni.
- ampiezza del picco (ampiezza a mezza altezza)
dipende dalla microstruttura e dalle imperfezioni del materiale. Quanti più difetti sono presenti nella cella elementare e quanto più piccole sono le dimensioni del materiale → tanto maggiore è l'ampiezza del picco di diffrazione.
Uno stesso materiale microcristallino e nanometrico non cambierà la posizione del picco ma cambierà l'ampiezza del picco.
- background o rumore di fondo
dipende dalle interazioni casuali delle radiazioni con l'aria, il diffrattometro ecc.
Nella zona dove non sono presenti picchi il background dev'essere quanto più basso possibile, in questo modo possiamo capire che l'analisi è fatta in buone condizioni.

Affinché una fase sia presente all'interno della miscela è necessario che siano presenti almeno i tre picchi a maggiore intensità. Esistono software che permettono di cercare automaticamente questi picchi.

VANTAGGI:

- Piccole quantità di campione per arrivare ad un'analisi mineralogica abbastanza accurata
- Tecnica ideale per differenziare le fasi polimorfe perché ogni polimorfismo ha picchi ad angoli diversi.

SVANTAGGI:

- le varie fasi cristalline possono avere un potere di diffrazione dei raggi X diverso.
Quindi in una miscela ci possono essere atomi che tenderanno ad assorbire le radiazioni e altri che tenderanno a diffrangerli.
- Questa tecnica non permette di differenziare fra loro fasi diverse che presentano isomorfismo. Cioè quelle fasi che hanno cella elementare molto simile avranno picchi molto vicini quindi la differenziazione fra queste fasi sarà piuttosto difficile.
Perciò è sempre bene abbinare analisi chimica e analisi mineralogica.
- La prova è distruttiva.
Partendo da un prodotto massivo di composizione mineralogica ignoto lo si deve dividere in frammenti.
Macinare un frammento per ottenere le polveri fini e solo successivamente si può fare l'analisi.

ANALISI QUALITATIVA e QUANTITATIVA

Raramente questa analisi diffrattometrica può anche essere vista come analisi quantitativa perché esiste una proporzionalità diretta fra l'intensità dei raggi riflessi di una determinata sostanza e la sua concentrazione.

Tale proporzionalità si verifica solo se sono soddisfatte alcune condizioni:

- Se la distribuzione granulometrica delle fasi presenti è comparabile.
Perché la distribuzione granulometrica incide sulla forma e intensità del picco.
- Se il disordine strutturale dei cristalliti di ciascuna fase è comparabile
Perché questo va ad incidere sulla allargamento del picco.
- Non ci sia un'orientazione preferenziale dei cristalliti
Perché questa incide sull'intensità del picco. Non si devono orientare i cristalli nel momento in cui si posiziona la polvere nel portacampione.
- Il coefficiente di assorbimento di massa dev'essere simile.
Perché incide sull'intensità del picco.

Quindi l'analisi quantitativa mineralogica è molto più complessa e ad oggi viene fatta con un metodo che si chiama metodo Rietveld. Questo metodo si basa sulla creazione di un diffrattogramma note le fasi presenti e la posizione dei vari atomi. Successivamente attraverso un processo di minimizzazione ai minimi quadrati fra lo spettro calcolato e lo spettro sperimentale, si potrà arrivare a definire qual è il rapporto ponderale tra le varie fasi presenti. È un metodo raffinato che molto spesso non si trova nei laboratori di analisi.

LEZIONE 2C – SILICATI

Il silicio è l'elemento più presente sulla crosta terrestre. Questo legato all'ossigeno e combinato con elementi del primo e secondo gruppo della tavola periodica creano i silicati. L'unica costitutiva dei silicati è il tetraedro di silicio. La struttura tetragonale è compatta anche se per visualizzarla meglio si immaginano gli ossigeni ai vertici. I legami O-Si sono ionico covalente polarizzato, in particolare è 50% covalente e 50% ionico. Ad ogni tetraedro è associata una carica negativa 4-.

I tetraedri possono disporsi nello spazio in vario modo in base al numero di atomi di ossigeno che condividono.

Se non condividono ossigeni → tetraedri isolati. Esempio: Olivine

Se condivide due ossigeno → si formano dei ponti ad ossigeno tra i tetraedri → catena singola. Esempio:

I FILLOSILICATI: ARGILLE

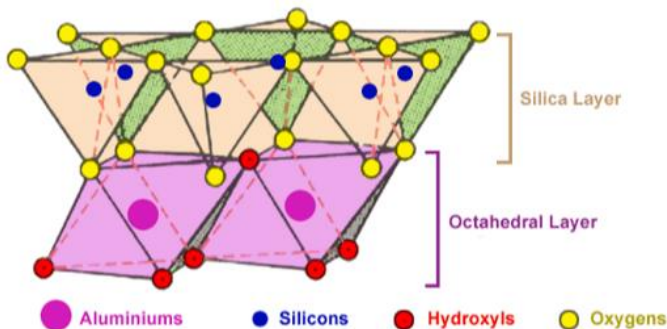
Le argille possono avere struttura:

- A due strati: T-O → 1:1
- A tre strati: T-O-T → 2:1
- A tre strati più uno: T-O-T + O → 2:1:(1)
- A strati misti: sovrapposizione regolare o irregolare dei tipi precedenti.

Materia prima molto utilizzata è la **caolinite** o caolino $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

L'acqua presente nella struttura non è acqua adsorbita ma è strutturale (deriva dai gruppi OH) → non si allontana se si scalda il materiale a 100°C ma se si scalda a 550°C.

La caolinite è costituita da più **strutture** lamellari di tipo **T-O**:



Ogni lamella T-O è elettricamente neutra → le varie lamelle T-O si legano tra loro attraverso legami ad idrogeno deboli tra l'ossigeno dei tetraedri e il gruppo OH degli ottaedri.

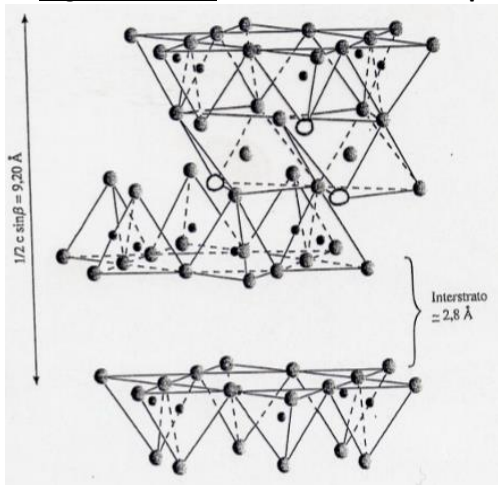
Si può definire la distanza basale, ovvero la distanza che c'è tra una lamella T-O e la successiva. Nel caso della caolinite è 7 Armstrong.

Caratteristica della caolinite che la differenzia dalle altre argille:

Non assorbe acqua e non si espande quando entra in contatto con essa. Questo succede perché le lamelle sono elettricamente neutre e perché la distanza basale tra lamelle è talmente piccola da non far passare le molecole di acqua.

Durante la cottura subisce una serie di trasformazioni termiche che portano alla formazione di mullite. È importante perché la mullite conferisce proprietà meccaniche al materiale ceramico. Perciò per avere un materiale con elevate proprietà meccaniche si deve partire dalla caolinite.

Le argille micacee hanno **struttura di tipo TOT**.

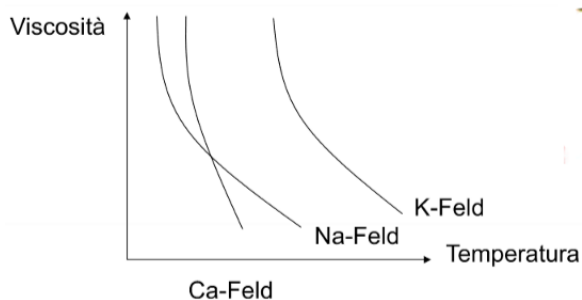


Queste strutture si formano perché nello strato tetraedrico alcuni ioni Si^{4+} sono sostituiti da ioni Al^{3+} → si ha una deficienza di cariche positive. Perciò la lamella non è più elettricamente neutra → nell'interstrato si possono posizionare degli ioni che rendono la struttura elettricamente neutra. Gli ioni possono essere ioni K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i quali formano con la lamella dei legami ionici. L'interstrato può avere spessore variabile tra 2 e 5 Armstrong. La distanza è di 9,2 Armstrong perché si ha l'aggiunta di un foglio ottaedrico.

Tra le lamelle TOT si formano dei legami deboli di tipo Van der Waals.

Anche questo tipo di argille non si espandono o contraggono se entrano in contatto con acqua, perché la presenza di ioni

nell'interstrato ne impedisce l'entrata.



Il feldspato di potassio è quello che rammollisce a T più alta → dev'essere utilizzato per i materiali ceramici che sinterizzano a temperature più elevate (sanitari).

La viscosità del feldspato non dev'essere molto bassa altrimenti durante la cottura si può avere deformazione del pezzo → difetti geometrici del materiale.

Di solito è preferibile usare il feldspato di sodio perché la curva viscosità in funzione della temperatura non è così ripida come nel caso del feldspato di calcio. Se la curva è molto ripida infatti bisogna avere un forno con un elevato controllo della temperatura, così da bloccare il processo ad una temperatura elevata.

LEZIONE 2D – CERAMICI NON OSSIDICI

Tra i ceramici non ossidici ci sono i carburi e i nitruri.

CARBURI

Il capostipite di questa classe è il carbonio. Il carbonio nella scala micrometrica ha due forme polimorfe:

- Grafite

Forma stabile a pressione e temperatura atmosferica.

facilmente sfaldabile a causa della sua struttura.

Carbonio ibridato sp^2 → carboni disposti ai vertici di esagoni regolari formano delle lamelle che sono tenute insieme da legami deboli di Van der Waals.

- Diamante

Fase stabile a pressioni superiori a 4-10 GPa e a temperature tra i 2000 e i 3000°C.

Carbonio ibridato sp^3 → strutture tetraedriche con ai vertici atomi di carbonio e al centro un atomo di carbonio. Infatti questa struttura può essere vista anche come una struttura cubica con 8 atomi di carbonio in una cella a facce centrate, che è data dalla connessione di tetraedri costituiti esclusivamente da atomi di carbonio.

Ha un legame covalente puro → ha un'elevata durezza. È il materiale con durezza massima, la sua durezza Vickers è 9000 Hv.

Se consideriamo il carbonio nella scala nanometrica allora si hanno altre fasi polimorfe:

- Fullerene

Carbonio ibridato sp^2 .

Struttura chiusa sferica o ellissoidale formata da uno strato di carbonio ripiegato su se stesso.

È 0D perché è nanometrico in tutte e tre le direzioni.

Esistono diversi tipo di fullereni ma il più stabile è quello che contiene 60 atomi di carbonio → il C_{60} . In questa struttura ci sono pentagoni di carbonio intervallati ad esagoni. Il C_{60} ha la forma di una gabbia sferica cava di diametro di 7,1 Armstrong. Gli atomi di carbonio sono triconnessi a formare una rete di 20 esagoni e 12 pentagoni.

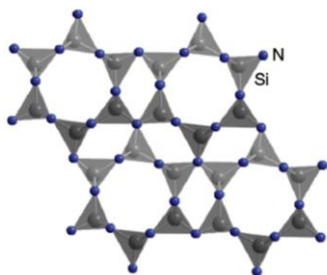
- Nanotubi

Carbonio ibridato sp^2 .

È 1D perché hanno due dimensioni inferiori ai nanometri.

presente a temperatura e pressione costante in fase metastabile (la sua presenza non è giustificata dal diagramma di stato).

Esempio: Nitruro di silicio Si_3N_4



Materiali di sintesi caratterizzato da un'elevata covalenza di legame e da un numero di coordinazione 4.

Si formano tetraedri con ai vertici atomi di azoto e al centro silicio (ibridato sp^3). La forte covalenza permette che il materiale abbia un'inerzia termica molto elevata → è allo stato solido fino a 1800-1900°C e poi sublima senza passare alla fase liquida.

Esiste in due forme, alfa e beta, che si distinguono per l'ampiezza degli angoli di legame e per la lunghezza dei legami. Entrambe le forme si basano sullo stesso network tridimensionale di tetraedri.

Spesso l'azoto è sostituito dall'ossigeno → si formano ossonitruri di silicio $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Per conoscere la concentrazione delle particelle si utilizza la legge di Lambert-Beer che dice che il rapporto tra l'intensità del raggio incidente sulla cella di misura e l'intensità del raggio trasmesso è proporzionale alla concentrazione C.

Vantaggi: le particelle con diametro grande possono essere misurate perché la loro sedimentazione è facilitata dalla forza di gravità.

Svantaggi: Se invece le particelle sono fini allora i tempi per la misurazione sono molto elevati (fino a 3,5 ore per un diametro di 1 micron di SiO₂). Perciò per facilitare la sedimentazione si usa la centrifugazione.

- Granulometria a diffrazione laser

si basa sulla diffrazione di un raggio laser, ovvero sul principio che le particelle colpite da un fascio laser diffondono luce con un angolo legato alla loro dimensione.

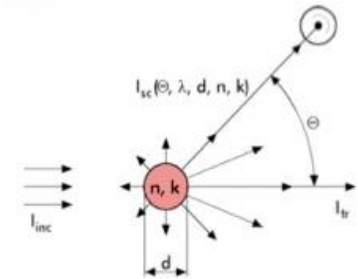
Al diminuire delle dimensioni delle particelle aumenta l'angolo di diffusione.

Gli strumenti di misurazione sono costituiti da un emettitore di raggi laser che viene focalizzato su una cella di misura. Nella cella le particelle sono

disperse in un mezzo liquido, le quali andranno a diffondere la luce ad angoli diversi. Una serie di detector determinano per ogni angolo l'intensità del raggio diffuso. Così si ottiene una distribuzione granulometrica.

La legge alla base di questo metodo è la Teoria di Fraunhofer e si può applicare se sono rispettate le seguenti ipotesi:

- la particella ha diametro almeno 5 volte più grande rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente;
- la particella è totalmente opaca e non trasmette la luce;
- la particella è sferica.



Se sono vere queste ipotesi il fenomeno segue la seguente equazione: $\sin \theta = 1.22 \frac{\lambda}{d}$.

Per particelle più fini il software utilizza la teoria di Mie, che è più complessa. Per utilizzare questa si deve conoscere l'indice di rifrazione del materiale e del mezzo.

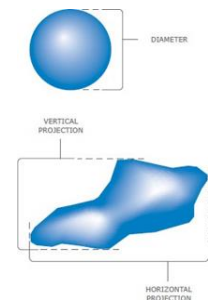
Il campione può essere immerso in un liquido oppure essere analizzato a secco (la quantità di campione è molto minore rispetto al liquido, il piccolo quantitativo dev'essere rappresentativo di tutto il campione perciò dev'essere scelto bene). La polvere viene messa nel liquido, non si ha solubilizzazione ma sospensione perché il materiale ceramico è costituito da legami forti perciò è molto stabile. Si inserisce il becher con il campione in una cella di misura. Qui il liquido con il campione viene aspirato analizzato e riportato nel becher. Nella cella viene analizzato il campione. Se invece si analizzano le polveri secche allora la polvere cade dalla tramoggia alla cella di misura.

In entrambi i casi il software emette la distribuzione granulometrica.

Strumenti di questo genere permettono di studiare dimensioni tra 100nm e 1mm.

Le particelle sferiche sono caratterizzate da una sola dimensione, il loro diametro. Particelle non sferiche hanno diverse dimensioni. Ma tutte le tecniche assumono le particelle come sferiche e danno come output il valore del diametro equivalente. Poi con la microscopia si può scoprire quando ci si sta discostando dalle dimensioni reali della particella. La morfologia delle particelle perciò è molto importante, le particelle possono non essere sferiche quindi è molto importante studiare anche al microscopio.

Perciò quando si parla di polveri non si parla solo della distribuzione granulometrica ma anche la circolarità delle particelle. La circolarità è data dal RAPPORTO tra la circonferenza della particella e il perimetro della particella. Se la particella è perfettamente circolare allora il rapporto è 1. Più ci si allontana dalla sfericità della particella minore sarà il valore della circolarità.

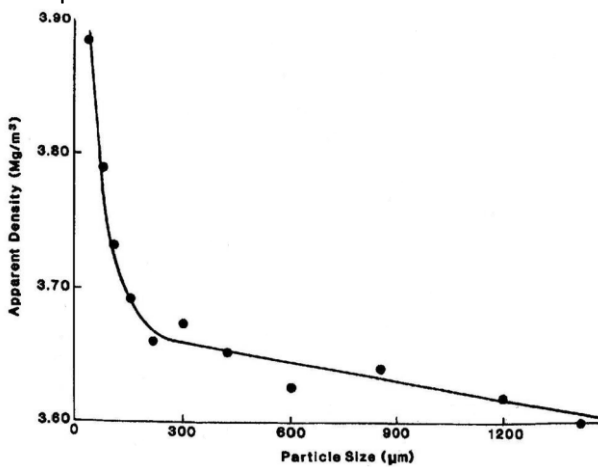


Lo strumento per analisi BET è costituito da tre fiale per la determinazione simultanea della SSA di tre campioni. Le fiale sono sottoposte a pressione variabile e a temperatura costante. Per far sì che la temperatura sia costante il sistema è immerso in azoto liquido. Lo strumento permette di calcolare la SSA delle polveri per vari rapporti di pressione P/P_0 . Questo strumento definisce anche la porosità delle polveri.

Una particella può essere porosa, può essere presente porosità aperta (se è collegata con l'esterno) oppure chiusa. Questo ci permette di scrivere diverse densità:

- densità reale che non tiene conto della porosità → $\text{volume reale} = V_s$
 $\text{densità reale} = \text{massa} / V_s = \rho$
- densità apparente che tiene conto della porosità chiusa → $\text{volume apparente} = V_A = V_s + P_C$
 $\text{densità apparente} = \text{massa} / V_A = \rho_A$
(può essere calcolata attraverso la picnometria)
- densità di bulk che tiene conto di tutte le porosità → $\text{volume di bulk} = V_B = V_s + P_C + P_A$
 $\text{densità di bulk} = \text{massa} / V_B = \rho_B$

Esempio



Dal grafico si riesce a comprendere come aumenta la densità apparente al diminuire della dimensione delle particelle. In particolare si effettua macinazione (comminuzione) per far sì che le polveri diventano più fini. In questo modo aumentano le porosità accessibili (aperte) e si riesce ad ottenere un materiale dalla densità apparente molto simile a quella reale.

METODI DI MISURA DENSITÀ

PICNOMETRIA

Metodo sperimentale semplice per valutare la densità apparente (non si riescono a quantificare le porosità chiuse). Lo strumento è molto piccolo e la misura si basa sulla capacità di un fluido di penetrare all'interno delle porosità aperte del materiale. Si inserisce un campione di massa m_1 all'interno della cella di misura e si inietta il fluido (ad esempio elio o acqua) fino ad arrivare alla massa m_2 . Nota la massa del recipiente di misura riempito solo di elio si può applicare la formula della densità apparente:

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

METODO ARCHIMEDE

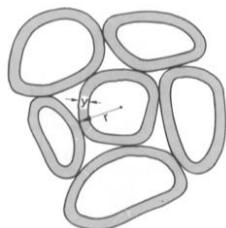
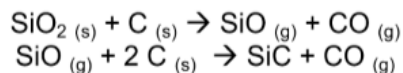
Si misura la massa del campione secco (m_s) e quella del campione immerso in acqua (m_a). Si applica la formula della densità apparente:

$$\rho_A = \frac{m_s}{(m_s - m_a)} \rho_{\text{liquido}}$$

prodotti di reazione.

2. Reazione allo stato solido che prevede la comparsa di un intermedio gassoso.

In realtà la riduzione carbotermica della silice a carburo di silicio non avviene in un solo step:



Il monossido di silicio sarà un intermedio di reazione gassoso che andando ad essere ridotto dalla grafite porta alla formazione di SiC.

Il prodotto cresce all'interfaccia tra i due reagenti allo stato solido.

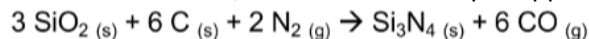
Parte bianca: SiO₂.

Parte grigia: SiC.

Man mano che la reazione va avanti, ovvero il raggio r della particella SiO₂ diminuisce cresce lo spessore y del prodotto.

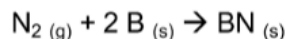
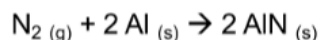
Perciò oltre alle due variabili fondamentali che sono temperatura e tempo è fondamentale anche la granulometria dei reagenti, tanto più fine sarà la silice tanto migliore sarà la diffusione della fase gassosa all'interfaccia con produzione del SiC.

Le riduzioni carbotermiche coinvolgono sempre fasi gassose, lo si può vedere nella formula di produzione del nitruro di silicio, dove l'azoto è sempre apportato in forma di gas:



3. Reazioni che coinvolgono una o più fasi solide unite ad un fluido

esempio con nitrurazione di metalli:

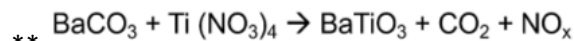
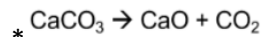


4. Decomposizioni termiche di sali condotte a temperature medio-alte

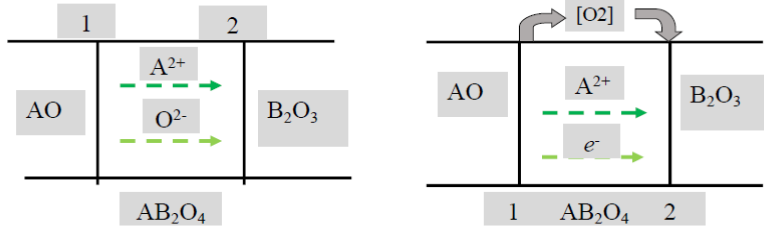
Solitamente si scelgono carbonati perché sono meno costosi e perché nella reazione di decarbonatazione emettono CO₂, ovvero un gas facile da gestire all'interno di un forno. I nitrati invece portano alla formazione di NO_x perciò si dovrà avere un sistema per lo smaltimento di questi gas inquinanti.

Con queste reazioni non si formano soltanto ossidi semplici, come la calce viva*, ma anche più complessi come il titanato di bario**. Questo è una perovskite e ha proprietà piezoelettriche, si può ottenere per sintesi allo stato solido partendo da carbonato di bario e un sale di titanio (esempio: nitrato di titanio).

Studiando il sistema si ottengono le condizioni di temperatura e tempo adeguate per la reazione.



→ crescita di prodotto su una sola delle due interfacce



Esempio: lo zinco ha velocità di diffusione maggiore rispetto all'alluminio. Perciò è lo zinco che si muove preferenzialmente verso l'ossido di alluminio. $ZnO_{(s)} + Al_2O_{3(s)} \rightarrow ZnAl_2O_{4(s)}$

Sperimentalmente è difficile capire quale dei due metodi di diffusione dell'ossigeno è preferenziale. Si può verificare se c'è interdiffusione o se c'è una diffusione prevalente di uno dei due ioni.

Per fare ciò si crea una coppia di diffusione (ad esempio allumina con ossido di nichel) e si studia per tempi diversi lo spessore dei due reagenti e lo spessore del prodotto di reazione. In questo modo si può vedere come procede il processo diffusivo e ottimizzare i tempi e le temperature di trattamento.

Questo tipo di reazioni allo stato solido sono utilizzate per l'ottenimento di pigmenti, polveri colorate che possono essere utilizzate per le decorazioni. Uno dei pigmenti gialli più utilizzati è il silicato di zirconio

drogato con praseodimio: $SiO_{2(s)} + ZrO_{2(s)} + Pr_6O_{11(s)} \rightarrow (Zr,Pr)SiO_{4(s)}$

Nel caso delle DECOMPOSIZIONI:

La reazione è endotermica, si ha $\Delta H > 0$.

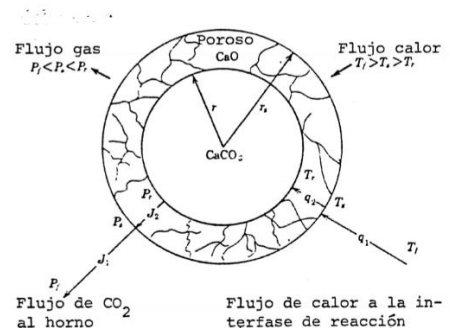
Es: $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ ($\Delta H = + 182.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Schematizzando una particella di carbonato di calcio.

La decomposizione termica avverrà prima sulla superficie esterna della particella perciò man mano che la reazione avviene si formerà uno strato poroso di ossido di calcio intorno alla particella di carbonato di calcio. Poi la decomposizione continuerà ad avvenire all'interfaccia tra il carbonato e l'ossido di calcio.

Se analizziamo cosa succede all'anidride carbonica, allora quella che si forma all'interfaccia tra ossido e carbonato dovrà diffondere nello strato poroso e poi liberarsi nell'ambiente.

Contemporaneamente, siccome la reazione è endotermica, affinché la reazione continui ad avvenire il calore deve spostarsi dall'esterno verso il cuore della particella. Perciò tanto più piccola è la particella tanto più velocemente si riesce a trasformare tutto il carbonato di calcio in ossido di calcio.



VARIABILI DI SINTESI

Nel caso delle reazioni allo stato solido le variabili sono tempo, temperatura e granulometria delle polveri (diametro della particella).

Dal punto di vista sperimentale per ottimizzare tempi e temperature bisogna effettuare i trattamenti per temperature e tempi diversi andando poi ad eseguire una caratterizzazione mineralogica. Così si può vedere se è presente tutto il prodotto o se sono presenti dei reagenti.

In questo modo si può bilanciare il profilo termico da applicare alle polveri in modo tale da ottenere il prodotto di reazione. È sempre conveniente diminuire il tempo e la temperatura del processo di sintesi per risparmiare. Bisogna tenere sempre conto della granulometria delle polveri, tanto più fine è la polvere tanto più veloci sono i fenomeni diffusivi.

Dopo aver effettuato il trattamento termico si verificano le fasi formatesi in temperatura e poi macinare

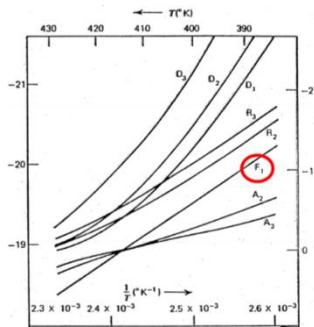
$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_0^\alpha \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad \text{con } x = E/RT.$$

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AE}{\beta R} + \ln p(x)$$

Le equazioni di $g(\alpha)$ sono tabulate in base al meccanismo di reazione.

I meccanismi di reazione sono suddivisi in due categorie: meccanismi che procedono attraverso nucleazione e accrescimento e meccanismi che avvengono mediante diffusione.

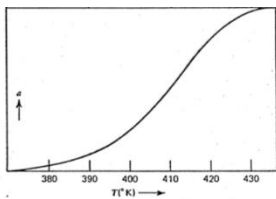
Perciò sperimentalmente si opera calcolando α a diverse T e elaborando i dati ottenuti con le diverse equazioni di $g(\alpha)$ in tabella. Successivamente si crea un grafico attraverso il quale si riesce a determinare il meccanismo di reazione perché sarà l'unico ad avere l'andamento lineare:



D1,D2,D3: meccanismi diffusivi e non lineari.

F1 ha coefficiente di correlazione lineare circa uguale ad 1 → la reazione è una nucleazione random dove per ogni nucleo si forma una particella (è scritto nelle tabelle delle funzioni di $g(\alpha)$).

Grafico sperimentale nel quale in un determinato esperimento si è riusciti a determinare come varia α al variare della temperatura. In ascissa: T e in ordinata: α .

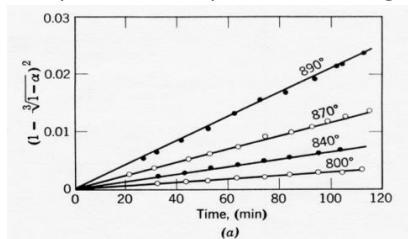


Per la decomposizione termica i dati dimostrano che l'equazione che linearizza i dati a T costante è $g(\alpha) = k t^n$ dove $n = 0,5$ e $0 < \alpha < 1$. Il raggio delle particelle però influenza il meccanismo cinetico, perciò si deve

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \left(\frac{KD}{r^2}\right)t$$

generalizzare l'equazione considerando anche il raggio :

Se riporto i dati sperimentali di $g(\alpha)$ in funzione di T ottengo delle rette lineari a diverse temperature:



Riportando i dati in funzione di $1/k$ riesco a calcolare l'energia di attivazione del processo.

SINTESI IN FASE LIQUIDA (precipitazione)

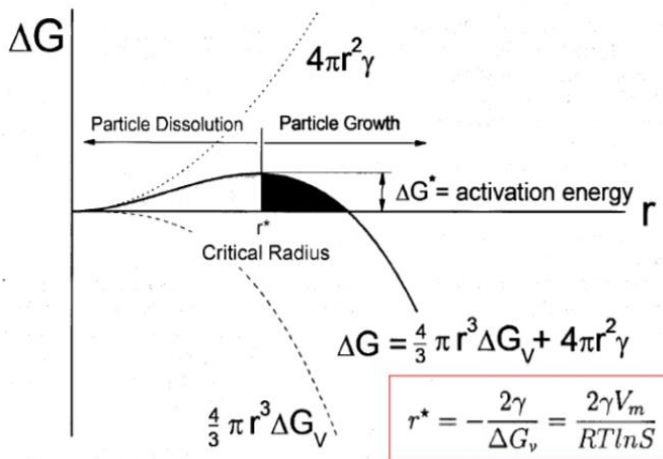
è difficile classificare tutte le sintesi in fase liquida utilizzate attualmente.

A livello industriale sono utilizzati i processi più semplici perché sono anche quelli più facili da governare. I più semplici sono quelli di precipitazione o co-precipitazione per l'ottenimento di polveri ceramiche semplici e complesse. Quello che caratterizza queste sintesi è l'elevato grado di purezza delle polveri ceramiche che si possono ottenere.

La precipitazione più semplice è quella di idrossidi semplici o misti (ovvero caratterizzati da più cationi), avviene andando a modificare il pH della soluzione acquosa.

Perciò si prende un sale solubile del metallo, lo si scioglie in acqua e si ottiene una soluzione contenente gli ioni. La soluzione sarà stabile ad un determinato pH, portando questo pH verso valori basici si avrà

generare dei meccanismi diffusivi per equilibrare la concentrazione locale di equilibrio. Successivamente si ha una precipitazione di soluto sulle particelle più grandi, che tenderanno ad accrescersi.

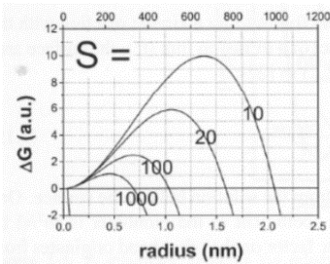


** valgono le stesse considerazioni già fatte per la nucleazione nei materiali metallici. Si ha un contributo di energia superficiale e uno di energia volumetrica (se consideriamo particella sferica allora è dato dal volume della sfera moltiplicato per il ΔG_v). In condizioni di supersaturazione si ha la precipitazione \rightarrow il $\Delta G < 0$.

Quando si forma precipitato si genera un'interfaccia solido-liquido, per far sì che la superficie della sfera aumenti si deve fare un lavoro sul sistema per vincere la tensione superficiale all'interfaccia \rightarrow lavoro positivo. Per $r < r^*$ la particella che si è formata tende a

dissolversi, se invece è maggiore allora la particella crescerà.

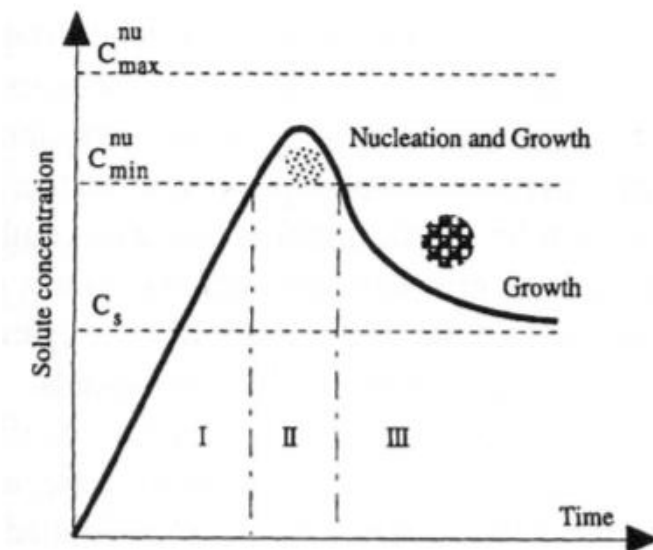
Come abbiamo già visto il fenomeno è governato dalla solubilità (e non dal sottoraffreddamento), infatti il raggio critico dipende da S : solubilità.



Perciò in condizioni diverse di saturazione si hanno curve di ΔG differenti. Il sistema avrà diversi valori di energia di attivazione da sorpassare affinché avvenga il processo di nucleazione e accrescimento.

Nel grafico si vede che tanto maggiore è supersaturazione tanto più piccolo è il raggio critico. Di conseguenza diminuisce l'energia di barriera ΔG .

Supponiamo di avere una reazione che avviene in soluzione e porta all'ottenimento di un determinato prodotto.



I) Man mano che si forma il prodotto di reazione aumenterà la concentrazione in soluzione del composto. Si arriva ad una certa concentrazione C_s , la quale è una concentrazione di equilibrio. Non si ha precipitazione per $C = C_s$.

II) Si ha inizio della nucleazione quando $C = C_{min}^{nu}$. Si è nella condizione di supersaturazione, ovvero la concentrazione del componente in soluzione supera il limite di solubilità C_s . Si iniziano a formare i nuclei, perciò la concentrazione in soluzione di quel componente tenderà a diminuire, tornando sotto ad una $C < C_{min}^{nu}$.

III) Il sistema evolverà nel tempo facendo accrescere i nuclei precedentemente creati. Questo processo può avvenire in due modi.

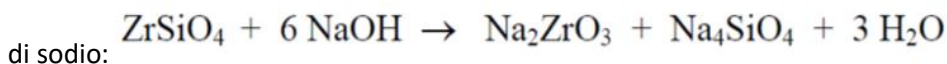
C_s : concentrazione solubilità;

C^{nu} : concentrazione di nucleazione (max e min).

(attraverso dei processi elettrochimici) oppure come tale.

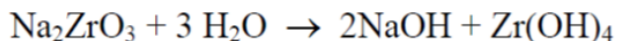
- SINTESI DELLA ZIRCONIA a partire dal minerale, silicato di zirconio o zircone.

Il minerale viene sciolto in idrossido di sodio concentrato e questo provoca la generazione dello zirconato



di sodio:

Portando ad alta temperatura e facendo precipitare l'idrossido di zirconio attraverso l'idrolisi:



- SINTESI DELL'OSSIDO DI TITANIO o titania.

Si può ottenere dal titanato di ferro, il quale lo si fa reagire con acido solforico per portare tutto in soluzione e poi lo si fa precipitare attraverso un processo di idrolisi. Successivamente con il processo di calcinazione si ottiene la titania.

La titania si può ottenere anche a partire dal tetracloruro di titanio attraverso un processo molto simile. Si porta tutto in soluzione e successivamente attraverso l'aggiunta di ammoniaca si fa precipitare l'idrossido di titanio.

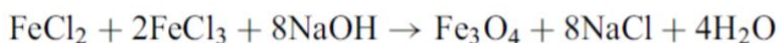
Per ottenere composizioni complesse multicationiche che possono avvenire con una CO-PRECIPITAZIONE

La quale può essere simultanea (detta anche vera) oppure frazionata. Nella prima si ha la precipitazione simultanea dei due metalli, i quali formano un idrossido misto. Questo sarà filtrato, essiccato e calcinato e porterà all'ottenimento dell'ossido misto. La precipitazione frazionata porta prima alla precipitazione di un idrossido e poi alla precipitazione dell'altro. In questo caso si perde uno dei vantaggi principali che è la miscelazione intima tra i cationi.

Si ha una soluzione di Sali di nitrato di due metalli alla quale si va ad aggiungere un agente precipitante. Così si ottiene la co-precipitazione di due cationi.

Esempio:

Preparazione di polveri di magnetite (ossido di ferro che si differenzia dall'ematite(Fe_2O_3) per la presenza di Fe^{2+} e Fe^{3+} → la magnetite è uno spinello con una parte di Fe con n.ox +2 e un'altra con n.ox +3 → (Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{(II)}\text{Fe}^{(III)}_2\text{O}_4$). Perciò si deve ottimizzare la reazione in modo da avere la precipitazione simultanea del Fe^{2+} e del Fe^{3+} . La magnetite si ottiene partendo dal cloruro ferroso (Fe^{2+}) e cloruro ferrico (Fe^{3+}):



Questa soluzione acida viene fatta precipitare goccia goccia all'interno di una soluzione di NaOH, le concentrazioni e le temperature di reazione devono essere ben controllate.

METODI DI SINTESI DI POLVERI CERAMICHE diversi:

PROCESSO SOL-GEL

processo molto versatile perché permette di ottenere dei prodotti molto diversi tra loro. Si possono ottenere network organici, completamente inorganici e anche nanoparticelle. Inoltre sono possibili tutte le fasi intermedie, si possono ottenere dei materiali ibridi con network organici e inorganici compenetrati.

Questi processi si basano sulla transizione di un sistema da una soluzione liquida stabile "sol" (sospensione colloidale di particelle) ad un network "gel" gelatinoso con struttura tridimensionale.

È un processo che può anche essere industriale.

Caratteristiche del processo:

- Elevata omogeneità (sia composizionale sia granulometrica) e purezza del prodotto.
- Le temperature di ottenimento dei prodotti sono molto basse (poco diverse da Tamb), simili a quelle della precipitazione. In questo caso a differenza del processo di precipitazione non si ha quasi mai bisogno della calcinazione.
- È possibile ottenere materiali ceramici o anche vetrosi.
Si possono ottenere tanti tipi di prodotti: film, nanoparticelle, nanoparticelle composite. Questo avviene

Esempio: sintesi allumina

Si può avere come precursore organico l'alcoossido $Al(OC_4H_9)_3$. Questo si dissolve con idrolisi e formazione di Sol in due modi 1. $Al(OR)_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3ROH$ oppure 2. $Al(OR)_3 + 2H_2O \rightarrow Al OOH + 3ROH$ e successivamente si ha condensazione per la creazione del gel e successivo essiccamento. A seconda dell'ossido idrato dal quale si parte si arriverà sempre all'ottenimento dell'alfa allumina o corindone, ma con trasformazioni diverse.

Esempio: sintesi della titania

a) Idrolisi



b) Condensazione



Processo sol-gel. Nello step di idrolisi un alcoossido di titanio reagisce con acqua in quantità stechiometrica. Si inizia a formare l'idrossido di titanio. Poi attraverso un processo di condensazione si forma un ossido idrato di titanio che si potrà essiccare in modo da allontanare tutte le molecole di acqua.

PROCESSO A CATALISI ACIDA

PER CERAMICO DENSO

Per ottenere un ceramico denso (finora abbiamo visto come ottenere delle polveri ceramiche). Si fa avvenire il processo sol-gel con catalisi acida. L'evaporazione del solvente in questo caso deve avvenire in modo controllato, perché deve mantenersi l'unità strutturale del materiale che abbiamo ottenuto. Quando tutto il solvente si è allontanato si ottiene lo "xerogel", il quale può subire un processo termico di sinterizzazione che porta alla formazione del ceramico denso.

I ceramici così ottenuti sono molto interessanti perché hanno dei grani molto piccoli che non interferiscono con la luce → permettono di ottenere delle strutture trasparenti.

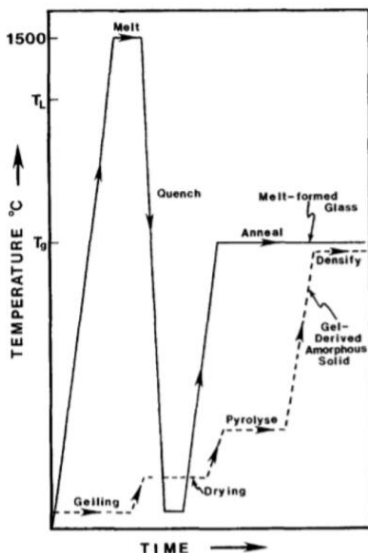
Con questo tipo di processo si ottengono delle forme molto semplici.

Esempio: lenti

Con questi metodi si ottengono anche delle lenti trasparenti in allumina. Vantaggio perché così le lenti si possono produrre con un materiale ceramico. Le lenti solitamente sono in vetro, il quale è un materiale caratterizzato da una temperatura di rammollimento. Ha una resistenza termica che dipende dal valore della T di transizione vetrosa e che è relativamente basso rispetto alla T di fusione degli ossidi ceramici. Se si riesce ad ottenere una lente con un ceramico trasparente allora si hanno delle proprietà migliori rispetto a quelle del vetro, sia dal punto di vista termico (che sono stabili fino alla loro T di fusione) e dal punto di vista meccanico.

Esempio: vetro

Se il sol iniziale contiene un alcoossido di silicio allora si può ottenere un vetro utilizzando questo processo.



Il metodo tradizionale per l'ottenimento del vetro:

1. Porto le materie prima alla T di fusione $1100-1650\text{ }^\circ\text{C}$. (Trattamento termico ad alta temperatura).
2. Raffreddamento veloce, a seconda di come si fa raffreddare si può ottenere un oggetto o una polvere. A questo punto il sistema ha al suo interno delle tensioni dovute al raffreddamento veloce.
3. Perciò si riporta in sistema ad una temperatura vicina alla T di transizione vetrosa in modo tale da dare tempo all'oggetto di rilasciare le tensioni.

Metodo sol-gel per l'ottenimento del vetro:

1. Gelificazione a $25-80\text{ }^\circ\text{C}$
2. Essiccamento lento a $150-180\text{ }^\circ\text{C}$ che porta all'ottenimento di un gel monolitico
3. Sinterizzazione a $600-700\text{ }^\circ\text{C}$ del gel per ottenere un vetro monolitico.

Con questi metodi si possono ottenere ossidi semplici, è difficile ottenere ossidi misti. Si possono ottenere polveri ricoperte, ad esempio: polveri di allumina ricoperta da metalli come il platino.

Questi processi sono molto produttivi.

VARIABILE di processo è anche il diametro dell'ugello dal quale si crea lo spray che porta alla formazione degli ossidi.

Uno dei metodi più semplici è l'utilizzo di una FIAMMA. Si ha una torcia in cui entrano dei precursori che vengono pirolizzati nella fiamma stessa. Nella fiamma si ha un liquido, un gas di atomizzazione e l'ossigeno nel caso in cui si vogliono ottenere degli ossidi. Si ha la pirolisi dei precursori con formazione in fase gassosa degli ossidi (se nella fiamma c'è ossigeno) che tenderanno a cristallizzare e a formare le particelle man mano che ci si allontana dalla fiamma.

Effetto domino: le performance dei materiali ceramici sono determinate in prima battuta dalle proprietà delle polveri e successivamente dal processo di consolidamento. Le proprietà delle polveri influenzano il compatto di polveri, ovvero il materiale verde, successivamente il materiale consolidato e quindi il materiale finale.

Perciò è fondamentale ottimizzare le polveri. Per avere dei materiali con proprietà elevate è necessario partire da polveri caratterizzate da uniformità composizionale, chimica e morfologia sferica. È importante anche lo stato di AGGLOMERAZIONE delle polveri, uno stesso prodotto sintetizzato può essere ottenuto con diversi gradi di agglomerazione. Se il sistema è disaggregato allora le polveri sono disperse.

Quando parliamo di stato aggregato possiamo suddividere gli aggregati in base al tipo di legame:

- Aggregato di tipo hard, dove l'aggregazione è dovuta alla creazione di legami covalenti tra particelle.
Es: ossido metallico. Sulla superficie degli ossidi sono sempre presenti dei gruppi OH, i quali possono condensare formando un ponte ad Ossigeno → legame covalente. Questo può succedere spesso con la zirconia:
$$\text{Zr-OH} + \text{HO-Zr} \Rightarrow \text{Zr-O-Zr} + \text{H}_2\text{O}$$

- Aggregati di tipo soft, dove l'aggregazione è dovuta principalmente a legami deboli.
Es: Se ultimo lavaggio delle polveri con etanolo, allora sulla superficie delle polveri non c'è solo il gruppo OH ma anche delle molecole di etanolo. Queste molecole andranno a legarsi mediante legame ad H con i gruppi OH presenti. Così si formano dei gruppi etilici, i quali creeranno un ingombro sterico intorno alla molecola, la quale potrà formare solo dei legami deboli → agglomerato soft.

Le agglomerazioni possono portare a dei problemi nella fase di sinterizzazione delle polveri. Un agglomerato grosso tenderà a ritirarsi durante il processo di sinterizzazione rispetto alla matrice e si formeranno delle fratture che porteranno alla rottura del pezzo. Sono preferibili delle agglomerazioni soft perché queste possono essere rotte facilmente mediante metodi meccanici. Ad esempio si possono rompere anche nel processo di formatura attraverso pressatura del materiale ceramico.

gli agglomerati soft possono essere dispersi qualora le particelle siano disperse in un liquido --> portano alla formazione di una sospensione abbastanza stabile.

Gli agglomerati hard non possono essere facilmente rotti perciò devono essere evitati o rimossi dalle polveri mediante il processo di setacciatura.

A seconda del metodo di formatura si possono avere delle microstrutture differenti. In particolare si possono avere o non avere degli agglomerati. Il metodo di formatura attraverso pressatura porta alla formazione di agglomerati. Mentre altri metodi di formatura, come lo slip-casting portano ad un impaccamento migliore delle particelle, le quali rimangono isolate.

- Carbonati o feldspati → Hanno la funzione “fondente”, ovvero sono promotori di sinterizzazione o consolidamento. Permettono che il materiale consolidi a temperature minori. Promuovono una migliore greificazione del materiale finale.
Si possono avere due tipi di promotori di consolidamento:
 1. Il tipo, ovvero di tipo carbonatico:
i carbonati intorno a 850-900°C decompongono liberando anidride carbonica e portando nell'ambiente di reazione ossido di calcio e/o ossido di magnesio. Questi reagiscono velocemente con le fasi presenti nell'impasto → danno al pezzo che sta cuocendo elevata resistenza meccanica a bassa temperatura. Il materiale che si ottiene è poroso perché nella decomposizione termica si è creata anidride carboniche diffonderà dal cuore del pezzo all'ambiente, lasciando delle porosità.
 2. Il tipo, ovvero di tipo feldspatico
i feldspati sono agenti greificanti perché sono caratterizzati dall'aver una temperatura di rammollimento. La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura, perciò se presenti all'intero di un oggetto formano una fase fluida che andrà a bagnare i grani andando a chiudere la porosità esistente. I feldspati sono tanto più pregiati quanto più piccola è la quantità di ferro presente nella loro composizione (perché la presenza di ferro modifica il colore finale dell'oggetto).

Nel materiali ceramici sono sempre presenti queste tre componenti, in percentuali differenti.

Se il materiale è un materiale a basso valore aggiunto (costo basso, come ad esempio i laterizi) allora le fornaci si posizionano vicino a cave nelle quali il materiale scavato ha già al suo interno questi tre componenti. Il prodotto di questa lavorazione non riuscirebbe ad annullare il costo di trasporto delle materie prime perché è molto economico.

Viceversa ci sono prodotti ceramici tradizionali che hanno un costo più elevato, perciò in questo caso si vanno a scegliere le materie prime migliori anche se queste provengono da zone molto distanti.

***ARGILLE**

Sono una grande classe di materiali. Sono dei fillosilicati. Hanno funzione plastificante negli impasti. Possono essere suddivise in:

- Argille magre, dove prevalgono i componenti inerti

→ tra le argille inerti abbiamo:

ARGILLE CAOLINITICHE:

Caolini detti anche china clays. Contengono prevalentemente caolinite. Generalmente hanno granulometria più grossolana rispetto alle argille → sono meno plastici. Sono bianchi per l'assenza o la scarsa presenza di ossidi ferrosi. Questo colore resiste anche alla cottura. Sono refrattari e si usano nella preparazione di ceramici da colaggio (sanitari).

ARGILLE QUARZIFERE:

contengono quarzo e sono scarsamente plastiche.

ARGILLE REFRATTARIE o fire clays:

caratterizzate dalla presenza di ossido di alluminio come elemento refrattario.

- Argille grasse, dove prevalgono le fasi plastiche.

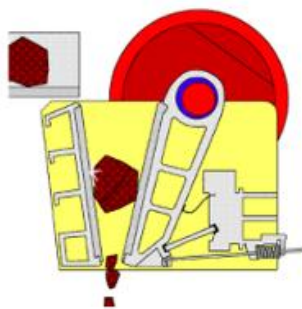
→ tra le argille plastiche ci sono:

ARGILLE CALCAREE

hanno al loro interno carbonato di calcio e carbonato di magnesio. Sono in genere costituite da argille di tipo TOT o da argille costituite da 3 starti + 1. Generalmente al loro interno ci sono composti ferrosi che portano alla colorazione dell'impasto una volta cotto. Il contenuto di carbonati (calcari) in queste argille è variabile. a seconda della concentrazione di carbonati si stabilisce l'utilizzo di queste argille.

Se contenuto massimo del 20% sono dette argille marnose e vengono utilizzate per materiali ceramici porosi (esempio: terracotta).

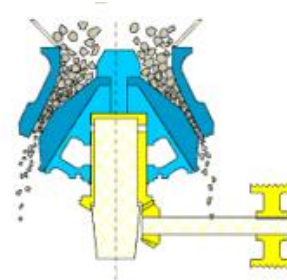
Esempio di frantoio a mascelle:



I frantoi a mascelle sono macchine che operano per compressione molto lenta, applicando sforzi di compressione sul materiale in modo da superare il suo limite elastico e generarne così la rottura.

Sono composti essenzialmente da due superfici rettangolari, dette appunto mascelle (una mobile e l'altra fissa), tra le quali viene interposto il materiale da frantumare. Le particelle da macinare entrano nella zona tra le due mascelle e vengono compresse,

in modo tale che superate la resistenza elastica si abbia la rottura del materiale.



Possono essere semplici come nella figura 1 oppure doppi come nella 2. E quindi avremo una sulla stessa macchina, un doppio sistema che mi porta alla macinazione.

Esempio frantoio a martelli:

Il frantoio a martelli realizza la frantumazione grazie all'effetto di urto prodotto dalla rapida applicazione dell'energia d'urto applicata da questi martelli sulla particella da macinare. In particolar modo le forze necessarie per la rottura del materiale si ottengono accumulando l'energia in volani rotanti ad elevata velocità e dotati appunto di queste protuberanze, chiamate, appunto martelli che urtano violentemente contro il materiale.

Quindi la frantumazione, si ha sia per effetto dell'azione dinamica esercitata sulla roccia da queste sporgenze sia di quella statica dovuta alla corazzatura su cui il materiale viene proiettato.

Dopo frantumazione, ovvero quando il materiale ha acquisito una pezzatura che ricada nell'intervallo di qualche millimetro può essere macinato.

MACINAZIONE A SECCO E AD UMIDO

La macinazione può avvenire con due tecnologie fondamentalmente, la macinazione a secco e la macinazione a umido.

In generale avviene negli impianti chiamati MULINI. Questi sono di forma generalmente cilindrica ad asse orizzontale, che ruotano ad una velocità più o meno elevata intorno al loro asse. All'interno dei mulini vengono inseriti dei corpi macinanti. Quindi le dimensioni del materiale in ingresso vengono ridotte per effetto della compressione, urto, taglio, abrasione dovuto dal moto dei mezzi macinanti che sono messi in movimento dal mulino stesso.

I corpi macinanti possono avere forma (sfere o barre) e diametro diversi. In particolar modo il diametro dei corpi macinanti determina il diametro finale, ovvero la distribuzione granulometrica finale delle particelle delle polveri in uscita dal mulino stesso. In linea di principio possiamo dire che i corpi macinanti sono tanto più piccoli quanto minori sono le dimensioni del materiale da ottenere. Mettendo una carica di corpi macinanti mista all'interno del mulino ci si assicura che possa essere macinato sia il materiale grossolano ma anche man mano che si forma il materiale più fine (fino ad arrivare a granulometrie inferiori).

- Per avere una macinazione ad umido si deve inserire all'interno del mulino dell'acqua. Questo processo introduce un ulteriore step prima del processo di formatura, ovvero il processo di essiccamento della sospensione ceramica. Macinando in umido ottengo una distribuzione granulometrica molto fine, ma quello che ottengo è una sospensione di argille in acqua (non una polvere). Questa sospensione detta BARBOTTINA non può essere formata così com'è ma dev'essere essiccata. Aggiungere uno step disseccamento vuol dire aggiungere un processo che comporta un dispendio energetico, perché bisogna portare la barbottina ad un $T >$ almeno di 100°C , in modo da far evaporare il solvente. Questo tipo di macinazione viene scelta perché permette di ottenere in uscita una polvere con una riduzione granulometrica (polveri < 63 micron) molto spinta e una omogeneizzazione migliore. è più costosa perché c'è lo step di essiccamento in più. La presenza di acqua permette di evitare l'agglomerazione delle polveri e la formazione di uno strato di

In particolar modo se valgono queste considerazioni, allora la legge che lega il diametro delle particelle all'energia di riduzione ha un andamento logaritmico:

$$W = K' \ln\left(\frac{D}{d}\right)$$

D = dimensioni iniziali
 d = dimensioni finali
 K' = costante dipendente dal materiale e dalla macchina utilizzata

Sperimentalmente si è visto che questo tipo di teoria è valida soltanto per materiali molto grossolani, per esempio per i rifiuti.

Questi modelli portarono alla teoria evolutiva del 1951, la teoria di BOND.

È di fatto intermedia tra le teorie precedenti, in quanto le particelle dei materiali con cui si ha spesso a che fare hanno caratteristiche intermedie rispetto a quelle per cui sono validi i modelli di kick e von rittinger. Per esempio, si possono avere delle particelle non completamente prive di fessure e di dimensioni intermedie tra quelle molto fini e quelle grossolane.

HP: Questa teoria si basa sull'idea che l'energia trasmessa ad un corpo solido attraverso uno sforzo di compressione si ripartisca in un primo tempo all'interno della massa, risultando quindi proporzionale al diametro delle particelle al cubo e in seguito con l'inizio della fessurazione superficiale diventi proporzionale al t al quadrato.

TESI:

La legge di bond che ci permette di verificare l'energia di macinazione necessaria nella maggior parte dei centri industriali è data da questa equazione:

$$W = \frac{K''}{\rho_s} \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{D}} \right)$$

D = dimensioni iniziali
 d = dimensioni finali
 K'' = costante dipendente dal materiale e dalla macchina utilizzata
 ρ_s = peso specifico del materiale

In particolar modo secondo la teoria di Bond l'energia necessaria per passare da un materiale dimensioni iniziale di grande a uno di finale di piccolo è calcolabile a partire dalla differenza dei due singoli valori di energia che occorrono per passare da una dimensione iniziale teoricamente infinita alle due rispettive dimensioni D e d.

In particolar modo sono tabulati, basandosi su questa su questa teoria, quelli che vengono identificati come indici di macinabilità di bond. Che non sono altro che la richiesta energetica necessaria per passare da un ipotetico materiali infinitamente grande ad uno caratterizzato da una dimensione finale standard pari a 10 micron.

Possiamo riscrivere l'equazione di Bond utilizzando questo indice W_i [kW/tonnellata]:

$$W = 10 W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d}} - \frac{1}{\sqrt{D}} \right)$$

Per una serie di materiali per i quali si conosca tale indice si può calcolare immediatamente il dispendio energetico necessario per svolgere una determinata operazione di comminazione. Attraverso questa teoria si possono effettuare previsioni, confronti sull'energia richiesta per la riduzione dimensionale.

La determinazione sperimentale di questo indice è possibile mediante l'applicazione di un particolare test, che è stato messo a punto da bond e che viene chiamato prova standard di macinabilità bond.

Questi indici son detti in inglese Bond Work Index (BWI) son definiti come l'energia necessaria per ridurre una tonnellata di un certo materiale da una dimensione propria infinita a quella corrispondente all' 80% del passante attraverso un vaglio pari a 100 micron. Ci si riferisce all'80% perché a seguito di un processo di macinazione le polveri non hanno tutte lo stesso diametro.

Questi indici esprimono la resistenza che il materiale oppone alla comminazione. Quindi a parità di efficienza dell'impianto e di ugual comportamento del materiale posso fare delle considerazioni sull'energia richiesta dal

$$f_c = m v^2 \left(\frac{D}{2} \right) = m g \operatorname{sen} \alpha$$

m = massa del corpo
 macinante
 alpha = angolo di
 sollevamento del corpo

Questa forza provoca uno spostamento della particella di un angolo Alfa, che chiamiamo **angolo di sollevamento del corpo**.

Questa relazione, sottolinea che Alfa è indipendente dalla massa del corpo, ma dipende solo dalla velocità del mulino.

Superato alfa i macinanti si staccano dal tamburo, perché la forza di gravità prevale sulla forza centrifuga. E ricadono sul materiale da macinare con un arco di parabola, definito dall'angolo beta. L'angolo beta è definito angolo di cascata.

Perciò se si ha un mulino, contenente i corpi macinanti, che ruota intorno al suo asse → i corpi macinanti a seconda della loro massa verranno prima alzati di un angolo alfa e poi ricadranno sul materiale da macinare andando a generare un **angolo di cascata beta**.

Questo vale per tutti i corpi macinanti che si trovano attaccati al mulino stesso.

Tutti gli altri corpi macinanti che sono non aderenti al tamburo risentiranno di una velocità periferica minore rispetto a quelli allo strato più esterno. Essi perciò si solleveranno meno e verranno avviluppati dagli strati più esterni.

Quindi il moto di assieme dei corpi macinanti nel mulino risulta composto da una caduta in cascata (quella dei corpi macinanti che si trovano più a stretto contatto con il tamburo del mulino) e da un rotolamento reciproco delle particelle. Quindi la macinazione si ha essenzialmente per due effetti. Per l'azione di urto dei corpi macinanti che ricadono sulla polvere da macinare, ma anche per il rotolamento reciproco dei corpi macinanti che vengono avviluppati dagli strati più esterni.

Possiamo anche definire un **accelerazione centripeta** di questo mulino:

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

Dalla quale si ottiene una relazione per l'angolo alfa:

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

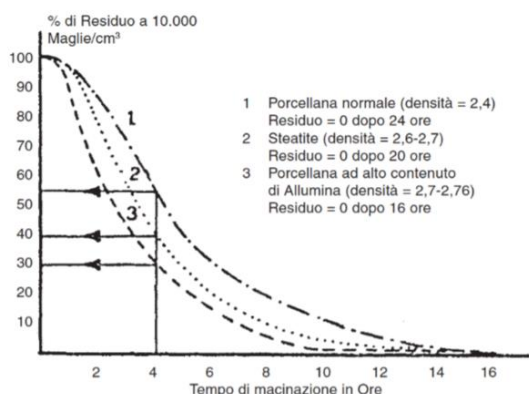
Supponiamo di avere un mulino nel quale ci sono dei corpi macinanti. Il mulino di diametro d ruota con una certa velocità, sulle particelle si genera un'accelerazione centripeta.

Si possono comunque verificare tre possibili situazioni in base al valore dell'accelerazione centripeta:

- $a_c < g$
 l'azione macinante è scarsa perché l'angolo di cascata che si genera è $< 45^\circ$ e l'usura è forte.
 $40\% \text{ di } g < a_c < 60\% \text{ di } g$
 Siamo nel caso della massima azione macinante e minima usura tra i corpi macinanti.
- $a_c = g$
 l'azione macinante è elevata e anche l'usura è forte. Perciò i corpi macinanti devono essere cambiati spesso all'interno del mulino. L'angolo di cascata è circa 90° .
- $a_c > g$
 si ha la centrifugazione totale. $\beta = 90^\circ$. I corpi macinanti rimangono adesi al tamburo e non ricadono perciò non vanno ad esercitare la loro azione macinante per urto.

Questo vuol dire che esiste una **velocità critica** v_c che è la velocità del mulino per cui si comincia ad avere una parziale centrifugazione dei corpi macinanti. È definita da $v_c = 133 \sqrt{D}$. Allo stesso modo si può definire il **numero di giri critico** che dipende dal diametro del mulino: $n_c = 42.3 \sqrt{D}$.

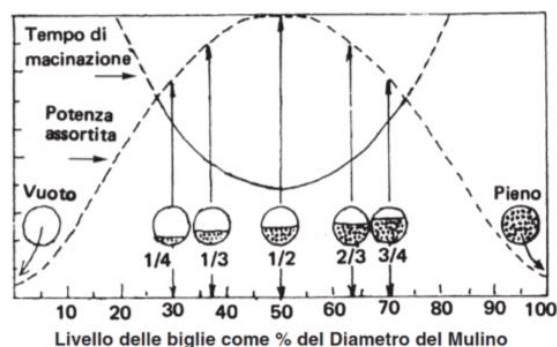
Si deve fare attenzione anche alla forma dei corpi macinanti, ad esempio se sono sferici sono da preferire perché riescono a scivolare meglio tra loro e quindi ad avere un'azione macinante maggiore.



Si vede graficamente l'effetto della **densità**, ovvero la percentuale di residuo in funzione del tempo di macinazione. Il residuo è il materiale che rimane sopra ad un setaccio con 10000 maglie su 1 cm cubo.

La Curva 3 evidenzia come utilizzare dei corpi macinanti ad elevata densità permetta di diminuire il tempo di macinazione. Se consideriamo le 4 ore e troviamo l'intersezione con le tre curve → vediamo come il residuo aumenti al diminuire della densità dei corpi macinanti. L'azione macinante aumenta all'aumentare della densità dei corpi macinati.

Bisogna tener conto anche della **quantità** di corpi macinanti. Il tempo di macinazione diminuisce man mano che il volume di sfere aumenta fino ad arrivare al valore minimo del tempo di macinazione, che corrisponde al 50% del volume del mulino. Man mano che il volume libero diminuisce avremo una diminuzione dell'efficacia di macinazione e quindi un aumento del tempo di macinazione. La quantità di polvere da macinare sarà uguale alla quantità di corpi macinanti.



L'ultimo aspetto da considerare è il **diametro** dei corpi macinanti. Le biglie grandi macineranno solo il materiale a maggior granulometria. Per affinare la granulometria bisogna scegliere le biglie con un diametro via via minore. Perciò bisogna scegliere i diametri delle biglie in funzione della granulometria iniziale e finale del prodotto.

Se il solido è bagnabile → si ha la sostituzione delle interfacce solido-vapore (più energetiche) con quelle solido-liquido (meno energetiche). Si avrà perciò liberazione di calore, il quale viene detto calore di bagnabilità [cal/cm²].

La condizione di una superficie può essere cambiata, si può far variare il valore della tensione superficiale per far cambiare la bagnabilità del solido.

Ad esempio si può impermeabilizzare una superficie attraverso un film polimerico. Oppure si possono utilizzare degli stabilizzanti per far sì che la sospensione che si crea sia stabile nel tempo (non si deve far defloculare il sistema).

Stabilità sospensioni:

È importante che le barbotine non defloccolino durante la movimentazione. Bisogna stabilizzarle, si deve mantenere la sospensione.

La capacità delle particelle ceramiche di rimanere in sospensione dipende dall'interazione all'interfaccia → dipende dalla carica che si ha sulla particella.

Si può avere carica superficiale a causa di:

- **Desorbimento selettivo** di ioni alla superficie del materiale (caso di argille)

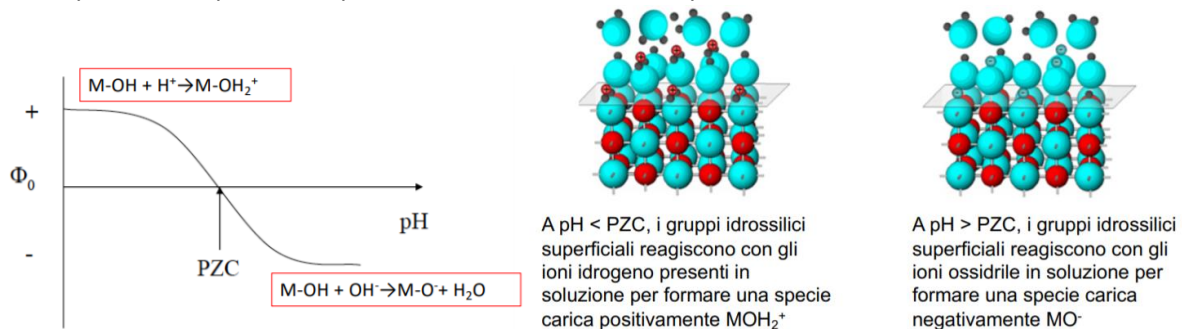
in molte argille sono presenti degli ioni tra le lamelle che neutralizzano la carica complessiva del materiale. Questi ioni possono essere scambiati facilmente se si entra in contatto con acqua. Perciò quando si ha un'argilla in contatto con l'acqua allora si avrà una carica superficiale negativa.

- **Reazione chimica** tra superficie e liquido (caso ossidi ceramici in acqua)

Nel caso degli ossidi ceramici in contatto con vapore acqueo → si ha formazione di gruppo idrossilici superficiali (all'interfaccia si legano i gruppi OH del vapore acqueo).

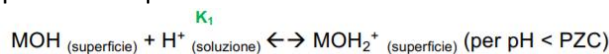
Se invece gli ossidi sono in acqua allora quello che succede all'interfaccia dipende dal pH della soluzione con la quale l'ossido entra in contatto. Esiste una condizione di pH che porta alla carica superficiale nulla, è detta PZC ovvero Point of Zero Charge. Per valori inferiori a PZC si ha un eccesso di carica positiva.

Il punto PZC è caratteristico per ogni sostanza, non corrisponde a pH 7. Il potenziale elettrico superficiale di una particella dipende dal pH della soluzione in cui è dispersa:



Il PZC è una condizione per cui non esiste una carica netta sulla superficie del materiale ceramico disperso in acqua.

In particolare le reazioni di equilibrio per pH > o < di PZC sono caratterizzate dalle costanti K1 e K2, le quali sono dipendenti dalla concentrazione di H⁺.



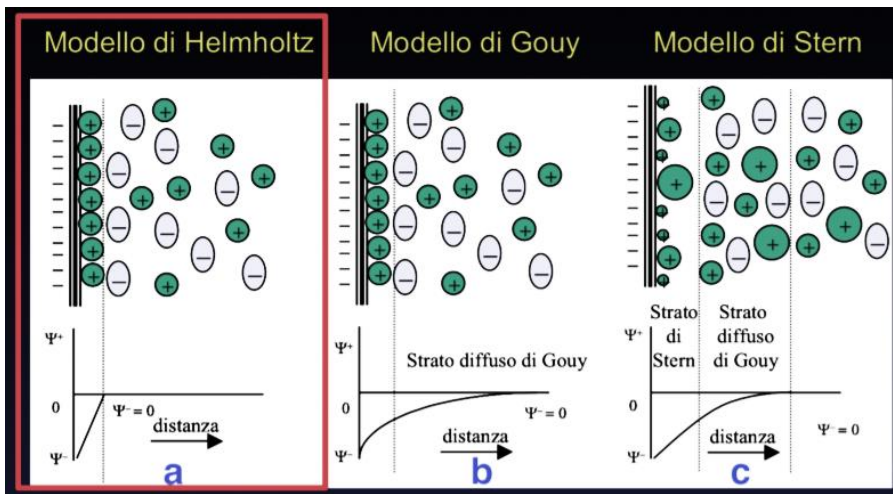
Noti gli equilibri sulla superficie si può calcolare PZC: $PZC = \frac{[pK_1 + pK_2]}{2}$.

ESEMPIO:

Allumina che viene messa in acqua. Noto il suo valore di PZC (8,5) si può capire quale dei due equilibri si attiva:

- se allumina neutra (a pH 8,5) viene a contatto con una soluzione con pH < 8,5 (più acida) → carica positiva sulla superficie (gruppi OH₂)

Variazione del potenziale in funzione della distanza dalla superficie. Per spiegare questo comportamento si utilizzano dei modelli:



Modello di HELMOLTZ, che si basa sull'ipotesi che la particella possa essere considerata puntiforme. Ipotizziamo che la particella sia carica negativamente (ad esempio silice a $\text{pH} > 2$ o allumina a $\text{pH} > 9$). Gli ioni con carica positiva verranno attratti dalla superficie e saranno disposti in modo da aderire completamente alla superficie. Questo è detto strato interno di Helmholtz. Si ha anche un piano esterno di H. in cui si hanno delle molecole di acqua o dei contro-ioni disposti secondo il gradiente di concentrazione.

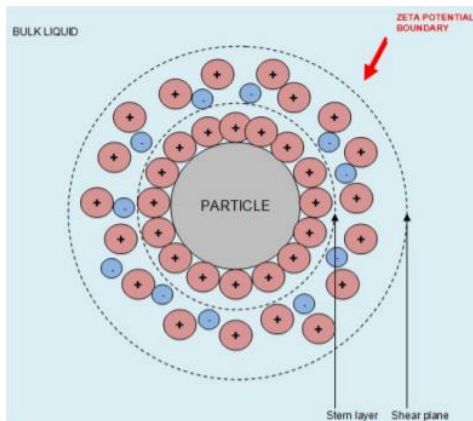
Secondo questa teoria il potenziale di superficie diminuisce in maniera lineare in funzione della distanza dalla superficie. Nell'immagine, grafico a.

Questo modello non corrisponde alle evidenze sperimentali.

Modello di GOUY, si basa sull'ipotesi che esiste una zona di maggiore interazione tra la superficie della particella e il contro-ione. Anche in questa teoria gli ioni vengono considerati puntiformi perciò non si tiene conto del diverso ingombro sterico dei cationi idratati. Inoltre questa teoria tiene conto della normale tendenza del contro-ione di diffondere all'interno dello strato diffuso. In questo modello il potenziale di superficie diminuisce in maniera esponenziale all'aumentare della distanza dalla superficie. Il potenziale non si annulla alla fine del primo strato, come nell'altro caso. Nell'immagine, grafico b. Anche questa teoria non rispecchia la realtà perché gli ioni sono considerati puntiformi.

Modello di STERN, che parla di un doppio strato diffuso. Intorno alla particella carica esiste un doppio strato, il primo costituito da ioni adsorbiti (detto strato di Stern, che tiene conto delle dimensioni degli ioni) e un secondo strato diffuso (già introdotto da Gouy).

In questo caso gli ioni hanno una taglia definita e non possono avvicinarsi a più di qualche nanometro dalla superficie della carica. Si definisce una superficie nella quale è presente una porzione di liquido più ricco in contro-ioni. Questa è detta Shear Plane e delimita il doppio strato diffuso.



In corrispondenza di questa superficie si può calcolare il potenziale, detto potenziale Zeta.

spessorre del doppio strato. $f_H = 1$ se il prodotto tra diametro e spessore è $>$ di 100. $f_H = 1,5$ se il prodotto è inferiore a 1.

η : viscosità del mezzo.

v_e : velocità elettroforetica.

ϵ : costante dielettrica del solvente (0) e della soluzione (r).

E : campo elettrico imposto.

In una sospensione acquosa si valuta la mobilità elettroforetica noto il voltaggio. Il software ci permette di calcolare Zeta attraverso la formula di Smoluchowski:

$$\zeta = (4 \pi \eta U 9 \cdot 10^7) / \epsilon$$

$$U = v / (V/L)$$

η = viscosità della sospensione

ϵ = costante dielettrica della sospensione

U = mobilità elettroforetica

v = velocità elettroforetica delle particelle (in cm/s)

V = voltaggio applicato (in V)

L = distanza (in cm) dall'elettrodo

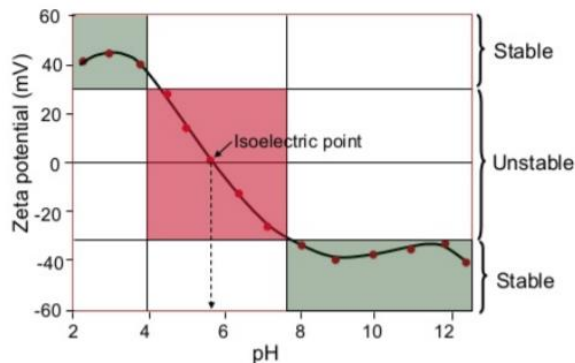
Infine si riesce ad ottenere il valore del potenziale zeta, attraverso il quale si ottengono informazioni riguardo alla stabilità delle sospensioni.

In particolare maggiore è il potenziale \rightarrow maggiori forze repulsive \rightarrow minori quelle attrattive \rightarrow minore possibilità di precipitazione o coagulazione delle particelle \rightarrow maggiore stabilità del colloide.

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

Il valore del potenziale zeta dipende dal pH. Perciò quando si calcola il potenziale zeta si vede anche il suo comportamento al variare del pH. Si definisce un punto isoelettrico IEP, ovvero il valore di pH al quale il potenziale zeta è nullo.

Esempio generico:



Studiando questo tipo di grafici si riesce a vedere per quali pH il colloide è stabile.

Quindi il punto isoelettrico dipende da:

- superficie della particella
- interazione tra liquido e particella
- tipo di materiale ceramico
- legami chimici presenti (se sono prevalenti gli ionici o i covalenti)
- struttura cristallina (ad esempio per la titania, il punto isoelettrico del rutilo e del anatasio è diverso)
- tipologia e quantità di impurezze o altre specie solubili presenti sulla superficie della polvere.

I valori di IEP sono tabellati.

di un doppio strato elettrico intorno alla particella carica negativamente.

Per la deflocculazione delle sospensioni di argilla in acqua si aggiungono polielettroliti. Questi immettono ioni alcalini al posto degli ioni presenti nei doppi strati elettrici che circondano le particelle.

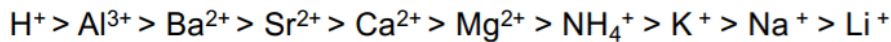
Sono deflocculanti di sospensioni argillose quelle sostanze che scambiano cationi con i doppi strati elettrici delle particelle di argilla, provocando una variazione del potenziale zeta che porta al prevalere delle forze attrattive o delle repulsive.

Ioni alcalini con bassa carica o lo ione ammonio, che è molto piccolo, portano a stabilizzare la sospensione di argilla in acqua (azione deflocculante).

Ioni alcalino-terrosi con alta carica o lo ione idrogeno portano ad uno stato di flocculazione.

La capacità di modificare il doppio strato elettrico si basa sulla capacità di scambio cationico, caratteristica delle argille stesse.

La tendenza dei cationi ad essere adsorbito segue la seguente scala:



si osserva che le argille tendono ad adsorbire gli ioni flocculanti. I cationi necessari per lo stato deflocculato hanno poca propensione ad essere scambiati.

Per risolvere questo problemi si opera sull'equilibrio di scambio cationico, si cerca di spostare l'equilibrio di reazione verso il lato in cui si ha il deflocculante.

Esempio: argilla calcica (Calcio è flocculante) $\leftarrow \rightarrow$ argilla con sodio (sodio deflocculante). In questo caso si vuole spostare l'equilibrio verso destra.

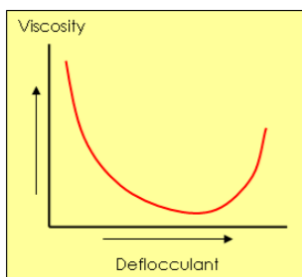
Principali meccanismi di azione dei deflocculanti:

- spostano il pH verso valori basici con immissione di ioni OH⁻;
- sostituiscono con cationi alcalini i cationi presenti nel doppio strato;
- aumentano la carica negativa delle micelle per adsorbimento di alcuni anioni di dimensioni molto lunghe;
- aggiungono un colloide protettore che crea una barriera intorno alla micella, proteggendola dall'azione di ioni flocculanti (ad esempio silicato di sodio);
- eliminano i flocculanti presenti tramite la loro precipitazione o complessazione (esempio: solfato di calcio, solfato di bario).

I deflocculanti possono essere complessi, infatti possono agire in più modi contemporaneamente.

Ad esempio si possono aggiungere dei derivati dell'acido acrilico, quali gli acrilati di sodio. Questi apportano sodio (che stabilizzano la micella) e portano anche degli anioni acrilati che essendo molto lunghi creano anche un ingombro sterico.

Infatti i deflocculanti agiscono modificando anche la viscosità e le proprietà reologiche delle sospensioni stesse:



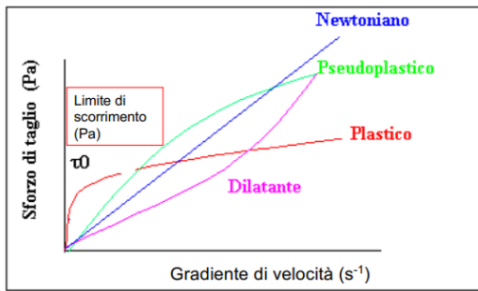
Quindi aggiungendo il deflocculante si deve tener conto della variazione del potenziale zeta ma anche della viscosità.

ESEMPI deflocculanti:

1. Carbonato di sodio Na_2CO_3 , che elimina i flocculanti presenti attraverso la loro precipitazione.

Caso con argilla calcica:

Analizzando i comportamenti reologici si ha la prima distinzione più generale tra fluidi newtoniani e non newtoniani.



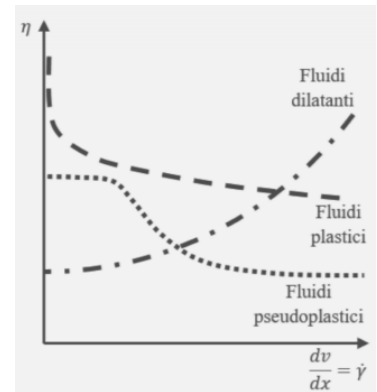
Per il fluido newtoniano si ha una relazione lineare tra lo sforzo di taglio e il gradiente di velocità. In questo caso quindi il coefficiente di proporzionalità (la viscosità) è costante. per la descrizione delle sospensioni ceramiche non si può utilizzare il modello del fluido newtoniano. Le sospensioni ceramiche sono dei fluidi non newtoniani, la viscosità non è costante ma dipende dal gradiente di velocità e dallo sforzo di taglio applicato.

Fluido dilatante se la viscosità aumenta all'augmentare del gradiente di velocità (shear rate).

Fluido pseudoplastico se la viscosità diminuisce all'augmentare del gradiente di velocità.

Anche nel fluido plastico la viscosità diminuisce ma esiste un limite di scorrimento τ_0 . Affinché la sospensione inizi a scorrere bisogna applicare uno sforzo maggiore di questo limite. Questo comportamento è molto presente nei materiali ceramici.

Si può definire una legge generica per determinare l'andamento dello sforzo di taglio in funzione del gradiente di velocità $\rightarrow \tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$.



Da cui si ottiene:

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

FLUIDI DILATANTI, caratterizzati dall'espressione $\tau = \eta \dot{\gamma}^n$ con $n > 1$.

La viscosità aumenta al crescere della velocità di deformazione \rightarrow la resistenza allo scorrimento è maggiore quando il gradiente è elevato. Si ha questo comportamento per sospensioni altamente concentrate di materiale solido in un liquido.

Dal punto di vista microstrutturale:

A riposo dominano le forze intraparticellari di Van der Waals. All'augmentare dello sforzo applicato le particelle di aggregano, questo causa un aumento della viscosità del sistema.

FLUIDI PSEUDOPLASTICI, caratterizzati dall'equazione $\tau = \eta \dot{\gamma}^n$ con $0 < n < 1$.

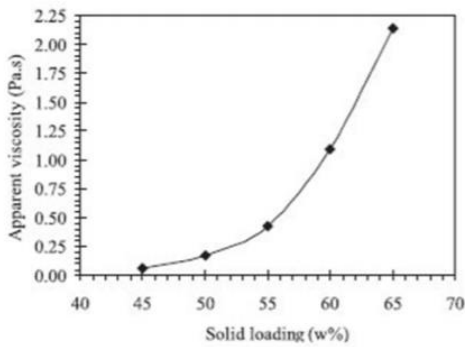
La viscosità diminuisce al crescere della velocità di deformazione \rightarrow la resistenza allo scorrimento è maggiore per piccoli valori di gradiente.

Dal punto di vista microstrutturale:

a riposo il prodotto può essere costituito da particelle di forma irregolare che creano una certa resistenza allo scorrimento. Quando si applica un gradiente di velocità le particelle si possono applicare nel verso dello scorrimento, causando una diminuzione della viscosità.

FLUIDI PLASTICI, caratterizzati dall'equazione $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$.

Il fluido non scorre finché non si raggiunge il valore di taglio limite. Dopodiché il fluido si comporta come un fluido newtoniano. Sono in genere dispersioni che a riposo costruiscono una fitta rete di forze interparticellari



si può definire una viscosità relativa $\rightarrow \eta_r = \eta_s / \eta_L = 1 + K_H f_p$.

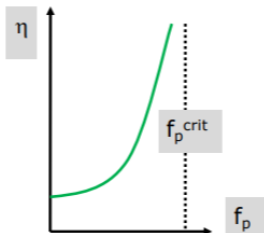
Dove

η_s : viscosità della sospensione; η_L : viscosità del liquido in cui è dispersa

K_H : fattore di forma idrodinamica delle particelle (2,5 se sferiche, > 2,5 e aumenta all'allontanarsi dalla sfericità);

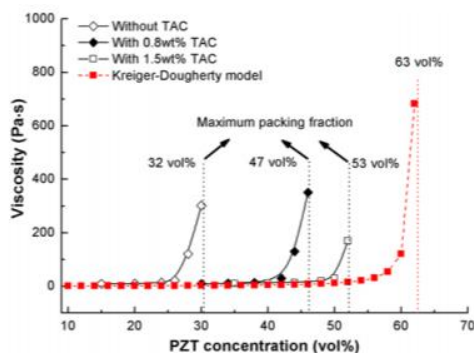
f_p = frazione in volume delle particelle in sospensione.

Riportando in grafico la viscosità in funzione della frazione in volume delle particelle in sospensione:



Il sistema aumenta la sua viscosità fino ad arrivare ad un valore che corrisponde alla frazione in volume critica. Sopra questo valore non si può più avere un fluido indipendentemente dallo sforzo applicato.

Esempio: variazione della viscosità della barbottina al variare della concentrazione di PZT e all'aumentare degli additivi TAC



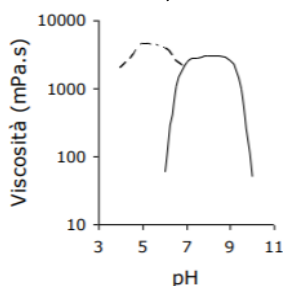
PZT: materiale piezoelettrico a base di titanato di zirconio drogato con piombo.

Con gli additivi si riesce a modificare il comportamento reologico, facendo aumentare la frazione in volume del composto ceramico in acqua.

La viscosità delle barbottine dipende anche dal pH, in particolare dalla prossimità al punto isoelettrico. Se vicino al punto isoelettrico le particelle hanno maggiore tendenza ad agglomerarsi \rightarrow aumento viscosità.

La viscosità si abbassa a valori di pH per i quali il potenziale zeta della sospensione in un liquido risulti elevato in modulo. Se $> 40mV$ o $< -40mV$.

Graficamente, viscosità in funzione del pH per una sospensione di allumina pura o addizionata:



Si ha un aumento di viscosità in corrispondenza del pH al quale corrisponde il potenziale zeta si annulla, ovvero quando si ha il potenziale isoelettrico. La presenza di additivi può modificare l'andamento del potenziale zeta, il pH del punto isoelettrico. In questo caso per la stessa sospensione di allumina addizionata con idrossi-etil-cellulosa i valori di pH si sono spostati verso sx, verso valori basici.

molto viscoso, infatti è molto facile da pulire rispetto al precedente. Non si può utilizzare quando la quantità di particelle in sospensione è molto elevata.

3. Si utilizzano reometri con geometria a piatti paralleli quando si devono analizzare sospensioni con una viscosità più elevata. In questo caso sia il supporto fisso, sia la piastra che si muove sono piane e parallele tra loro. Si può utilizzare anche per materiali non omogenei contenenti molte fibre o particelle.

In un esperimento reologico bisogna definire il ciclo di misura al quale viene sottoposta la sospensione. Si possono definire curve di flusso, curve a singolo step oppure curve a multistep.

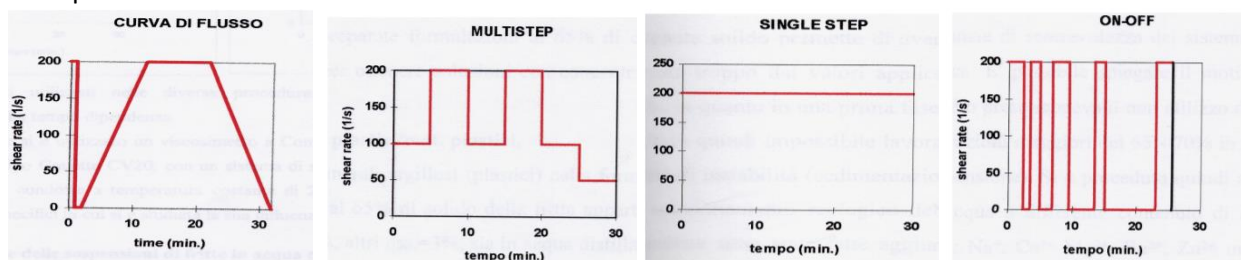
Le curve di flusso permettono di determinare parametri reologici, shear e tempo-dipendenza.

Le curve a singolo step permettono di verificare a gradiente di velocità costante la sedimentazione o reazioni di gelificazione o trasformazioni o tempo-dipendenza.

Le curve a multi step possono essere utilizzate a gradiente di velocità costante ON-OFF per verificare la dipendenza dal tempo dei fenomeni e se i fenomeni sono o non sono reversibili.

Queste misure possono essere effettuate in funzione della temperatura.

Esempi:



REOMETRI NON ROTAZIONALI

Il più utilizzato per la sua facilità è la coppa Ford. Permette di determinare quanto impiega a fluire un determinato materiale attraverso un foro normato dell'imbutto. È una misura indiretta della viscosità stessa. Alla fine della misura si definisce il tempo in secondi impiegato da un volume di sospensione per passare attraverso l'orifizio. Esistono diverse coppe Ford, perciò bisogna definire la geometria della coppa nei dati dell'esperimento.

Vantaggi: economica; semplice; robusta e di facile pulizia.

Svantaggi: non si controlla la temperatura; i risultati non sono esatti se si analizzano fluidi non newtoniani e non può essere utilizzata per campioni con limite di scorrimento.

Perciò si può utilizzare per controlli di routine ma non per caratterizzare la barbotina.

STABILIZZAZIONE delle sospensioni per FATTORI STERICI

Hanno effetto stabilizzante per effetto sterico le molecole polimeriche che possono essere adsorbite sulla superficie delle particelle ceramiche. Si formano delle vere e proprie barriere che impediscono alle particelle ceramiche di venire in contatto e di aggregarsi → no flocculazione.

in particolar modo la stabilizzazione sterica può essere dovuta da due effetti:

- Effetto osmotico dovuto all'elevata concentrazione di elementi di catena nella regione di sovrapposizione;
- Effetto entropico dovuto alla riduzione delle possibili conformazioni delle molecole adsorbite nella regione di sovrapposizione.

Questo è un metodo di stabilizzazione termodinamico, le particelle se si agglomerano possono essere ri-disperse. È un metodo che permette di ottenere barbotine con un'elevata concentrazione di solido.

I polimeri si possono ancorare alla superficie in due modi:

1. Se particelle hanno una carica negativa e sono circondate da contro-ioni positivi → polimeri non ionici adsorbiti
2. I polimeri possono essere carichi positivamente (polielettroliti) → si possono creare dei legami di natura elettrostatica con la superficie.

DESTABILIZZAZIONE DELLE SOSPENSIONI

Dalla sospensione stabile si può arrivare alla sospensione di fase in due modi:

- Attraverso la flocculazione, si creano dei flocculi che sedimenteranno per la forza di gravità e successivamente si avrà la separazione netta. La sedimentazione non è molto compatta perché rimane la struttura flocculata.

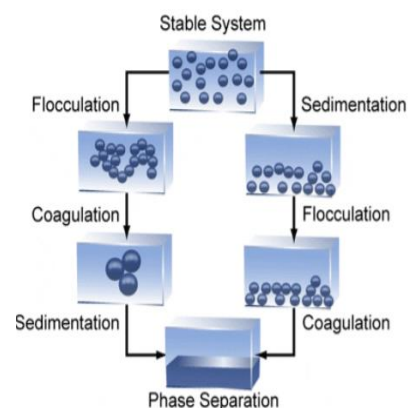
La flocculazione è indotta dall'aggiunta di sostanze capaci di creare dei ponti tra le particelle solide.

La sedimentazione che segue la flocculazione è rapida e il sedimento che si genera è a bassa densità di impaccamento.

- Attraverso la sedimentazione, nel sistema stabile le particelle rimangono disgregate ma sedimentano finché non si arriva alla separazione di fase.

La sedimentazione è indotta dall'adsorbimento di ioni e di piccole molecole (→ le particelle rimangono ben separate tra loro).

Se il sistema è ben deflocculato allora sedimenta lentamente e porta alla formazione di una sedimentazione densa e compatta.



In generale l'altezza del sedimento è indice qualitativo del tasso di coagulazione/deflocculazione.

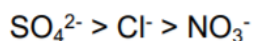
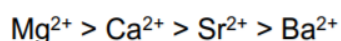
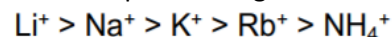
Meccanismi per flocculazione indotte:

COAGULAZIONE ELETTROLITICA

Si introducono elettroliti che permettono una diminuzione dello spessore dello strato diffuso e di conseguenza una diminuzione del potenziale zeta del sistema. Neutralizzando la carica superficiale delle particelle non si ha più repulsione perciò si ha una coagulazione del sistema.

I contro-ioni che hanno valenza più elevata hanno l'effetto più importante nell'indurre la coagulazione. Perciò Al^{3+} ha un forte potere coagulante.

Ordine di potere coagulante:



A seconda del pH della sospensione allora si utilizzano ioni positivi oppure contro-ioni negativi (ultima riga). Si aggiungono i contro-ioni sotto forma di sali, i quali si disciolgono nel solvente liberando gli ioni. Questi vanno a far coagulare la sospensione.

COAGULAZIONE INDOTTA DA VARIAZIONI DI PH

Si aggiungono dei composti in grado di ionizzare la sospensione, di conseguenza varia il pH della soluzione. In questo modo si può avvicinare il sistema al punto isoelettrico. Si possono aggiungere composti inorganici (esempio cloruro di alluminio che riduce il pH a valori intorno al 4) oppure organici basici (ammine).

COAGULAZIONE ETROPOLARE (ETERO-COAGULAZIONE): COATING

Si aggiungono sospensioni contenenti particelle con carica superficiale opposta. Le particelle sono attratte le une dalle altre per le forze elettrostatiche → il sistema coagula, formazione delle particelle core-shell.

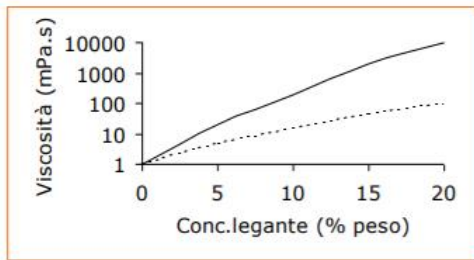
Esempio: particelle di silice in sospensione addizionate a particelle di titania in sospensione.

- Inorganici

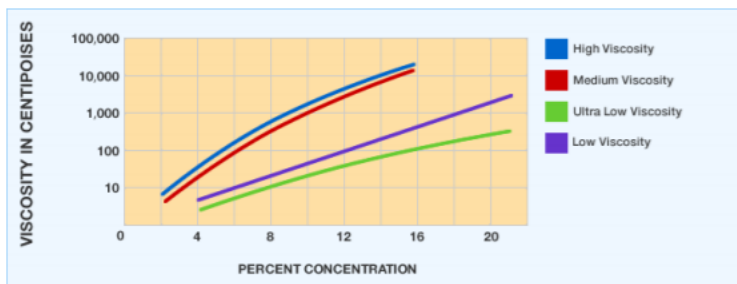
Sono silicati solubili come il silicato di sodio; silicati organici; fosfati solubili agli alcali; alluminati solubili. I più utilizzati nell'industria ceramica tradizionale sono quelli argillosi colloidali (caolino e bentonite). Nell'industria ceramica avanzata prima di utilizzarli bisogna verificarne la compatibilità con le matrici in cui vengono aggiunti. Infatti i leganti argillosi possono avere decomposizione termica durante la sinterizzazione.

Possono essere utilizzati solo quando la loro composizione è compatibile con quella del sistema, perché durante la sinterizzazione non si decompongono completamente → si ha un residuo da calcinazione elevato.

** la viscosità delle sospensioni in presenza di leganti varia al variare della concentrazione e del peso molecolare del legante.



Evoluzione della viscosità dell'acqua per aggiunta di quantità crescenti di legante
 tratto pieno, PVA, PM=50000
 tratteggio, PEG, PM=20000



Viscosity	Viscosity Type	Degree of Polymerization	Average PM
3-4 cps	Ultra Low	150-300	13,000-23,000
5-6 cps	Low	350-650	31,000-50,000
22-30 cps	Medium	1000-1500	85,000-124,000
45-72 cps	High	1600-2200	146,000-186,000

Esempio di una serie di PVA commerciali

LEGANTI PER LA FORMATURA AD INIEZIONE (INJECTION MOLDING)

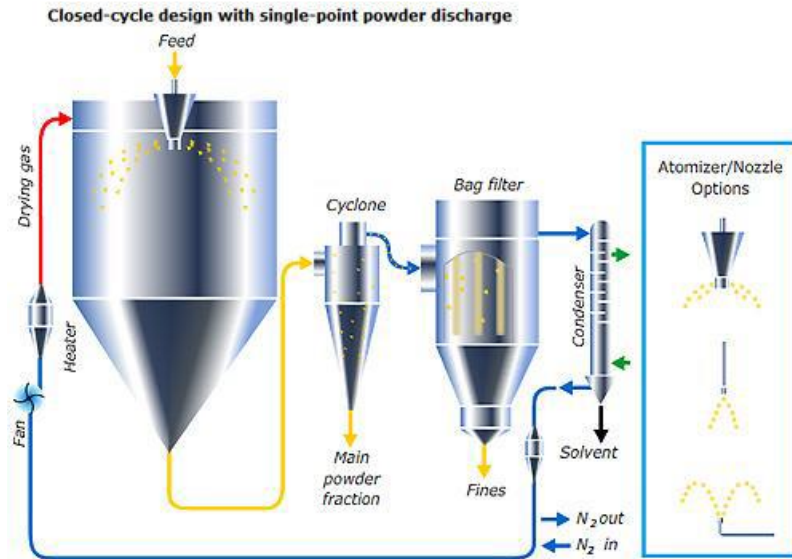
I leganti utilizzati sono resine polimeriche termoplastiche (PE,PP,PS) che subiscono rammollimento all'aumentare delle temperatura. Il legante viene aggiunto alla polvere all'inizio del processo (insieme agli additivi) e si viene allontanato dopo l'iniezione (prima della sinterizzazione). L'allontanamento controllato del legante dal pezzo è detto debinding.

PLASTICIZZANTI

Migliorano le prestazioni del processo, in particolare la deformabilità/ lavorabilità. Sono delle piccole molecole che si posizionano tra le più grandi molecole del legante rendendolo più flessibile. Infatti i plasticizzanti fanno diminuire la temperatura di transizione vetrosa (Tg) portandola ad una temperatura di lavorazione più idonea. I plasticizzanti però rendono il materiale meno resistente meccanicamente.

essere cavi all'interno a causa di aria intrappolata durante il processo.

La tecnologia più utilizzata è quella dello Spray – drying a ciclone:



La barbotina viene inserita nell'atomizzatore e suddivisa in fini goccioline attraverso l'ugello. Si immettono nel sistema gas caldi e secchi dall'alto. La presenza di correnti di gas calde permette l'evaporazione del liquido solvente. La polvere essiccata viene separata dal gas umidificato attraverso dei cicloni separatori che operano per effetto centrifugo.

Gli ugelli possono alimentare l'atomizzatore dall'alto o dal basso.

Condizioni operative:

Alimentandolo dall'alto la barbotina e il gas caldo hanno la stessa direzione di flusso → condizioni operative di co-corrente. In questo caso il solvente evapora più velocemente e si può gestire meno bene l'operazione. Spruzzando la barbotina dall'alto i flussi sono opposti → condizioni operative di contro-corrente. In questo caso il gas scendendo tende a raffreddarsi e umidificarsi. Quindi l'evaporazione del solvente avviene in maniera più progressiva.

Capacità produttiva:

Dipende dalle dimensioni dell'atomizzatore. Si possono ottenere poche centinaia di grammi di granuli o molte centinaia di chilogrammi all'ora.

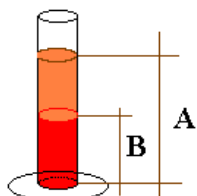
SCORREVOLEZZA DELLE POLVERI

Per riuscire a riempire gli stampi al meglio è anche importante studiare la scorrevolezza delle polveri.

Si può calcolare con delle prove sperimentali:

- TAP DENSITY

Si misura la variazione di volume occupato dalle polveri prima e dopo il costipamento. Si inseriscono le polveri in un cilindro, il quale viene sottoposto ad N vibrazioni. La polvere si compatta e si riescono ad ottenere:



Indice di compressibilità : $C\% = \frac{A-B}{A} 100$;

Rapporto di Hausner : $HR\% = \frac{A}{B} 100$.

Entrambi gli indici permettono di concludere quanto una polvere sia capace di scorrere e compattarsi.

I valori tabellati ci permettono di comprendere la qualità del flusso. (slide 24)

- V – FUNNEL

Si misura il tempo che la polvere impiega per scorrere attraverso un orifizio. Si utilizza un cono dalle dimensioni normate e si deve conoscere la quantità di polvere che si introduce.

- CAPACITÀ IMPACCAMENTO

Dipende dalla regolarità geometrica delle particelle. Infatti non tutte le particelle possono essere assunte come sfere.

Per migliorare l'impaccamento delle polveri si può ottimizzare la scorrevolezza delle polveri e la loro granulometria.

- Far diminuire le interazioni tra le particelle rendendole più sferiche. Aggiungere lubrificante.
- Rompere gli aggregati così da avere granulometria mista. Gli agglomerati si rompono quando sono sottoposti ad una pressione maggiore della loro break – point pressure. I residui di agglomerato riempiono gli interstizi.
Gli aggregati soft possono essere rotti facilmente durante il fenomeno di pressatura. È sconsigliabile l'uso di agglomerati hard perché non si rompono e portano alla formazione di un green molto poroso e successivamente ad un manufatto dalle scarse proprietà meccaniche.

TIPOLOGIE DI PROCESSI DI FORMATURA

PRESSATURA

Tecnologia idonea alla produzione di componenti dalla geometria dalla forma variabile (complessa se isostatica a freddo, semplice se pressatura convenzionale). Si utilizzano polveri granulate con forma sferica, le quali sono inserite in stampi rigidi o flessibili. Si applica una pressione sulle polveri per ottenere il green. Si ha la contemporanea formatura e compattazione delle polveri (100 – 600 micron).

Pressatura convenzionale:

La polvere viene fatta scorrere all'interno di uno stampo metallico (in acciaio) o in carburo di tungsteno. Lo stampo è composto da matrice e pistone, il quale è montato su presse meccaniche e idrauliche. Queste applicano pressioni che possono essere di decine o centinaia di MPa.

Si utilizzano additivi, ovvero leganti, plasticizzanti e lubrificanti. È necessario aggiungere fino al 5% di legante (acqua o organico). Si deve ottimizzare la quantità di legante da aggiungere perché potrebbe portare ad un aumento indesiderato del break-point pressure. Inoltre aggiungere una maggiore quantità di acqua porta da una parte all'ottenimento di un verde dalle proprietà meccaniche migliori, ma dall'altra ostacola lo scorrimento delle polveri all'interno dello stampo (vedi scorrevolezza e umidità residua).

Vantaggi:

È un processo altamente produttivo.

È facilmente ripetibile con le stesse dimensioni.

Il ritiro durante l'essiccazione e la cottura è contenuto.

Pressatura uniassiale:

La polvere si compatta per azione di uno o due pistoni. Se sono un pistone → pressatura ad azione singola, altrimenti a doppia azione.

Step:

1. Granulazione per spray – drying

2. Riempimento dello stampo

Lo stampo viene messo in vibrazione così da ottenere un migliore riempimento.

3. Compattazione

Le polveri si compattano → varia la densità del compatto.

Grafico densità del compatto in funzione della pressione applicata:

Pressatura isostatica a freddo (CIP):

Permette di ottenere componenti dalla forma più complessa e anche di dimensioni medio-grandi. Si applica una pressione isostatica, ovvero una pressione con uguale intensità lungo tutte le direzioni. Per fare ciò si utilizza un fluido pressurizzato. Può essere effettuata con due tecniche:

- Dry bag

si inserisce uno stampo flessibile in gomma all'interno di un contenitore metallico. Si applica pressione radialmente attraverso l'utilizzo di un fluido pressurizzato, contenuto tra il metallo e lo stampo. I cicli di pressatura sono molto più lunghi rispetto alla pressatura uniassiale. La produttività perciò è molto più bassa. Si utilizza per la produzione di componenti dalla forma complessa o per refrattari di grandi dimensioni.

- Wet bag

Si inserisce la polvere in uno stampo in gomma. Lo stampo è messo in vibrazione per ottenere un impaccamento adeguato. Lo stampo è chiuso e immerso in un serbatoio chiuso contenente olio o acqua. Il fluido è messo portato ad una pressione tale da garantire la compattazione delle polveri. Dopo la pressatura si fa abbassare lentamente la pressione e lo stampo si espande, distaccandosi dal verde.

ESTRUSIONE

Tecnica ad alta produttività, che opera in continuo per ottenere dei componenti lineari. Si possono ottenere prodotti di grandi o piccole dimensioni, che possono anche essere cavi.

Si alimenta lo strumento con paste ceramiche e la si spinge attraverso la bocca di estrusione. Lo strumento estrusore è un sistema costituito da un pistone o da una vite senza fine che sposta l'impasto verso l'orifizio. Se si utilizza una vite senza fine il processo è continuo.

La consistenza plastica della pasta è assicurata dalla presenza di argille + acqua e/o leganti polimerici.

Si possono ottenere prodotti cavi se lo strumento è dotato di un sistema di bracci detto ragno, il quale divide il flusso della massa plastica e fa sì che questa non collassi sotto il suo peso.

La velocità di estrusione comune è di circa 1metro/minuto. La pressione di estrusione è più bassa se si utilizza esclusivamente argilla e acqua nella miscela. Se la pasta contiene additivi polimerici allora la pressione di estrusione è maggiore. In generale è compresa tra i 4 e i 15 MPa.

Si deve studiare il flusso della pasta all'interno dell'estrusore per prevenire la formazione di difetti provocati dalle differenze di flusso nell'estrusore. La pasta può aderire troppo alle pareti dell'estrusore e si generano delaminazioni superficiali. Oppure si può assistere a fenomeni di ritiro troppo elevati subito dopo l'estrusione del materiale.

Nel caso di sistema a pistone:

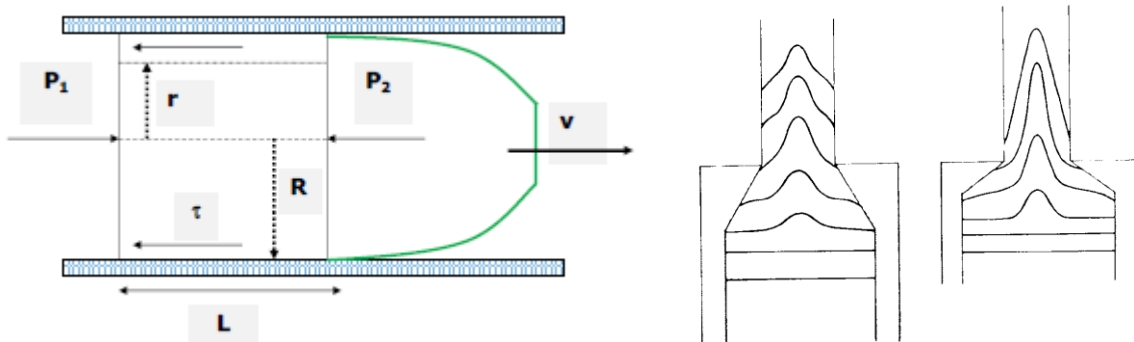
L'impasto all'interno dell'estrusore inizia a scorrere. Durante questa prima fase di transitorio si ha dello scarto di materiale. Successivamente l'impasto assume flusso laminare, che dipende dallo sforzo taglio applicato τ e

dalla posizione radiale r della porzione di materia studiata $\rightarrow \tau = \frac{r(p_1 - p_2)}{2L} = r \frac{\Delta p}{2L}$

dove $\frac{\Delta p}{L}$ è il gradiente di pressione assiale relativo ad un segmento di lunghezza L .

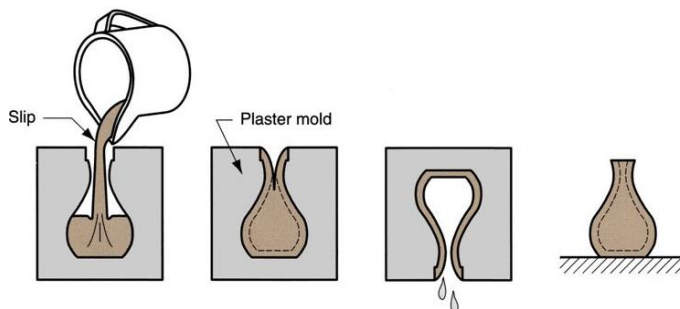
τ è max alla parete.

In figura, il profilo di velocità del flusso in funzione di r e al variare dell'angolo di ingresso nello stampo:



Step:

1. Produzione dello slip;
2. Realizzazione dello stampo in gesso;
3. Colaggio della barbottina nello stampo;
4. Essiccamento lento e controllato;
5. Eventuale eliminazione della barbottina in eccesso, per ottenere componenti cavi;
6. Apertura dello stampo;
7. Estrazione del verde ed eventuale finitura.



*Pressure casting:

Si applica una sovra-pressione al processo di slip casting. Si velocizza di molto il processo di formatura. In questo caso lo stampo ha come unica funzione quella di dare forma al compatto. Il tempo di formatura è controllato unicamente dalla pressione imposta sulla sospensione.

TIPI DI SLIP

Sospensione contenente particelle anisotrope come fibre o placchette:

In questo caso durante il consolidamento le particelle anisotrope arrivano allo stampo e si orientano per effetto delle forze di drenaggio idrodinamico. Se l'angolo di impatto delle placchette o delle fibre non è esattamente perpendicolare allora questa vengono ruotate. Questo porta alla formazione di un materiale anisotropo. Anche in questo caso è meglio avere una barbottina con polveri quanto più sferiche possibile.

Slip di ossidi ceramici:

Gli ossidi ceramici tipo MgO e CaO si idratano rapidamente e non rilasciano molecole di acqua, ma le coordinano → la barbottina non si può ottenere per sospensione di ossidi in acqua. Si utilizzano come solventi alcoli o chetoni + deflocculanti.

Slip di ceramici non ossidici (carburo o nitrato di silicio):

Anche in questo caso si producono sospensioni non acquose. A volte però questi materiali si rivestono di uno strato superficiale ossidico che ne permette un'adeguata dispersione in sospensione acquosa.

STAMPO

Solitamente si utilizza il gesso perché:

- Ha costo contenuto
- Assorbe acqua facilmente, questo riduce anche il tempo di vita dello stampo
- Ha porosità intorno al 40-50% → garantisce un'adeguata suzione
- Permette di ottenere stampi con dettagli abbastanza definiti

Per pressure casting si utilizzano stampi in materiale polimerico poroso.

Vantaggi:

Le polveri possono essere disperse in liquidi poco costosi.

Si possono ottenere oggetti di forma molto complessa a basso costo.

Svantaggi:

I tempi di processo sono molto lunghi → processo poco produttivo.

Gli oggetti che si ottengono sono poco precisi.

LEZIONE 6A – ESSICCAMENTO E DEBIDING

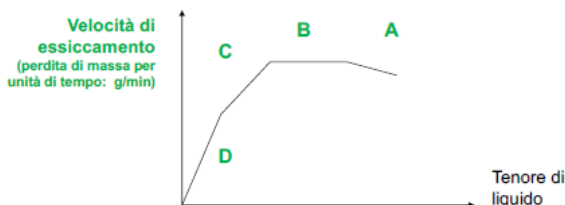
Qualsiasi sia la tecnica di formatura utilizzata si deve fare un processo di essiccamento, che può essere seguito da un processo di debiding se nell'impasto è presente un legante organico e infine il processo di cottura.

ESSICCAMENTO

È il processo che porta alla rimozione del liquido aggiunto all'impasto per facilitarne la formatura. La quantità di liquido presente nella miscela dipende dalla tipologia di formatura utilizzata. In questa fase il verde è ancora poroso perciò si riesce ad eliminare il liquido attraverso il suo trasporto e la sua evaporazione dalla superficie del pezzo. Si somministra calore al sistema, il quale si trasferisce dall'ambiente alla superficie del pezzo e successivamente verso l'interno. Al contrario il liquido si sposta attraverso i pori verso la superficie dove avviene l'evaporazione. Quindi il vapore formato si sposta dalla superficie verso l'ambiente. Durante questo processo si formano delle sollecitazioni dovute al ritiro differenziale oppure all'insorgenza di pressioni gassose dovute all'evaporazione del liquido.

CINETICA DI PROCESSO

Questo processo può essere studiato attraverso delle curve a quattro stadi, che descrivono come cambia la velocità di essiccamento nel tempo.

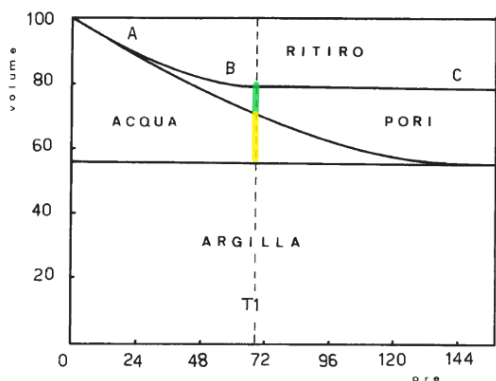


- A) La velocità di essiccamento cresce nel tempo. Il liquido è rimosso dal componente per evaporazione dalla superficie esterna umida.
- B) La velocità di essiccamento è costante. La superficie del pezzo è lambita da aria calda, la quale è caratterizzata da un'elevata umidità relativa, così si mantiene la superficie del pezzo umida e non si surriscalda. Se la superficie del pezzo si surriscalda → si forma una crosta superficiale che si rompe provocando un difetto irrecuperabile. In questa fase si ha un ritiro dimensionale. Infatti durante l'essiccamento le particelle si avvicinano tra loro perché l'acqua evapora. Si ha un ritiro significativo, ma molto minore rispetto a quello di sinterizzazione. Il ritiro termina quando le particelle sono tutte in contatto tra loro. Al termine del ritiro l'acqua rimanente evapora muovendosi attraverso la rete di pori e canali aperti (punto C).
- C) La superficie di evaporazione si sposta dalla superficie del pezzo verso il volume del componente. L'evaporazione (endotermica) non avviene più sulla superficie del componente, la quale inizia a surriscaldarsi. A questo punto la velocità decresce nel tempo perché la velocità di trasporto del liquido dall'interno verso la superficie del materiale è inferiore rispetto alla velocità di evaporazione. I pori così diventano insaturi e incomincia l'evaporazione dal menisco del liquido all'interno dei pori.
- D) Corrisponde alla fine della migrazione capillare. Si ha una notevole variazione della pendenza della curva di velocità di essiccamento. Nel tempo viene richiesto un quantitativo di energia sempre maggiore per allontanare il liquido dai pori più piccoli. Una piccola quantità di liquido permane all'interno del materiale e sarà eliminato a temperatura più elevata durante il processo di cottura.

Effetti macroscopici:

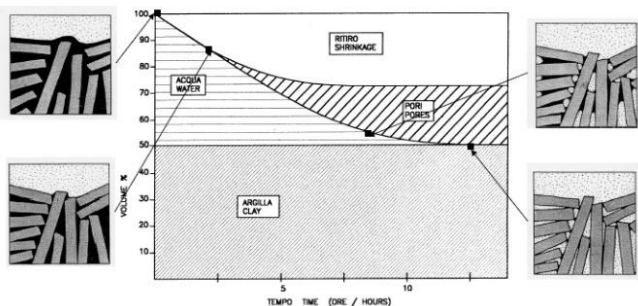
- Perdita in peso
- Ritiro dimensionale del 1,5 - 4%. Questa percentuale dipende dalla compattazione che si ottiene durante il processo di formatura.

Esempio: materiale con il 58% di argilla estruso



Durante l'essiccamento questo materiale segue la curva di ritiro ABC. Dopo 72 ore si raggiunge il ritiro massimo (20% in questo caso). Il ritiro si interrompe ma è ancora presente un certo contenuto di acqua all'interno del pezzo (in giallo). C'è anche una certa percentuale di pori (in verde). L'acqua è completamente allontanata dopo circa 144 ore. A questo punto il materiale non ha cambiato dimensioni rispetto alle 72 ore ma non c'è più acqua.

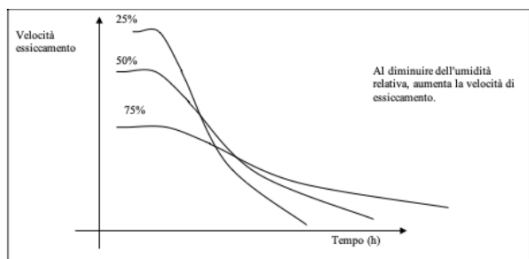
Esempio caolino:



All'inizio il solvente è posizionato tra le placchette. Dopo un certo tempo di essiccamento parte dell'acqua è evaporata, si ha il ritiro del pezzo e le placchette vengono in contatto. Il ritiro del pezzo si blocca, rimane del solvente tra le placchette. L'essiccamento continua senza che il pezzo ritiri ancora.

VARIABILI DI PROCESSO:

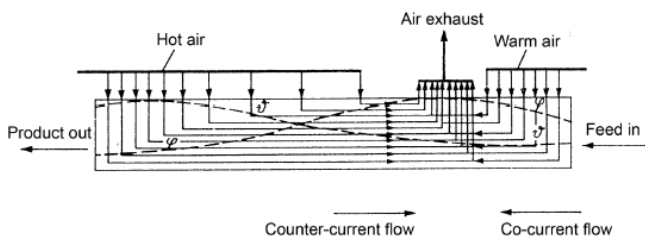
- Temperatura e umidità dell'aria



Ma non si fa diminuire troppo l'umidità per provocare difetti. Un allontanamento brusco del solvente può provocare delle difettologie.

- Quantità di aria a contatto con il materiale
- Rapporto superficie/volume del materiale
Se la superficie aumenta rispetto al volume → l'essiccamento è più veloce
- Dal tipo di materiale e dal suo spessore

ESSICCATOIO CONVENZIONALE AD ARIA CALDA



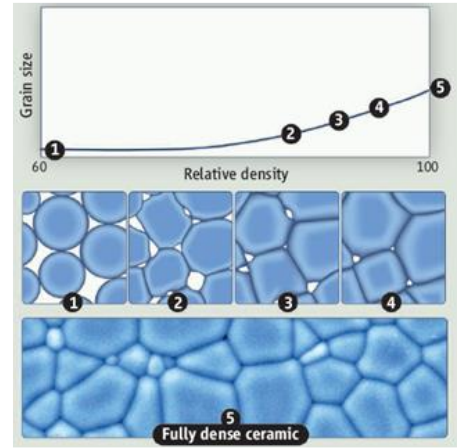
È un grande canale nel quale passano i materiali ceramici. L'essiccatoio può essere diviso in due zone, una in cui si ha il passaggio di aria che va nella stessa direzione del materiale che passa nell'essiccatoio. In questa zona l'aria ha temperatura non troppo elevata ma il tasso di umidità è più alto. La seconda

zona invece è caratterizzata dal passaggio di aria calda secca. In questo caso l'aria arriva in contro corrente così l'aria esausta esce a metà dell'essiccatoio. Man mano che il materiale procede all'interno dell'essiccatoio si ha un aumento della temperatura (ϑ) e diminuisce l'umidità relativa (φ).

La velocità di riscaldamento viene regolata tramite la temperatura dell'aria che va a lambire la superficie del

Grafico densità relativa in funzione della dimensione del grano:

1. Dopo la formatura le particelle (ipotizzate sferiche) sono a contatto tra loro con un certo fattore di impaccamento.
2. Man mano che le particelle coalescono tra loro aumentano le dimensioni dei grani e la densità relativa.
Il processo procede finché non si ottiene un ceramico completamente denso. Cioè finché non sono completamente eliminate le porosità. Si ottiene una densità relativa del 100% rispetto alla teorica.



TERMODINAMICA DEL PROCESSO

La sinterizzazione è un processo termodinamicamente spontaneo perché porta alla diminuzione dell'energia superficiale. Il rapporto superficie/volume delle particelle diminuisce → diminuisce l'energia libera superficiale → diminuisce l'energia del sistema → il processo è spontaneo. Il sistema massimale è più stabile di quello disperso.

Perciò la forza termodinamicamente motrice del processo è la diminuzione dell'area superficiale specifica.

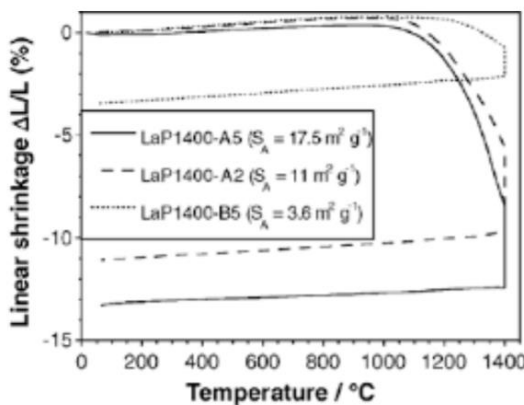
VARIABILI DI PROCESSO:

- Tempo
- Temperatura
- Granulometria delle polveri

Un materiale caratterizzato da polveri più fini ha sinterizzazione più rapida. Graficamente, mantenendo tempo e temperatura costanti si osserva come una densità relativa del 100% si può ottenere solo con dimensioni delle polveri molto più basse.

La SSA (Area Superficiale Specifica) è inversamente proporzionale alle dimensioni delle polveri → il materiale con SSA maggiore avrà granulometria più fine.

Questo fattore influenza la sinterizzazione:



Dal grafico si evince con la temperatura di sinterizzazione si abbassa con l'aumentare della SSA (diminuire granulometria). Di conseguenza all'aumentare della SSA aumenta anche il ritiro del pezzo.

Seguendo la curva nera ($SSA = 17.5\text{m}^2$) si vede che la sinterizzazione avviene per $T = 1100$ circa e raffreddando il pezzo si arriva ad un pezzo con il ritiro del 12/13%.

Curva con $SSA = 3,6\text{m}^2$ la T sinterizzazione è maggiore e il ritiro è di circa il 4%.

Nota la granulometria delle polveri è necessario individuare il tempo e la temperatura di sinterizzazione migliori, in modo da ottenere una densità relativa del 100%.

In funzione di una qualsiasi coordinata di reazione, tempo o temperatura di sinterizzazione → la densità apparente aumenta del 3% nel primo step, del 92% nel secondo e del 5% nell'ultimo.
 Osservando lo stesso sistema dal punto di vista del ritiro → nel primo step si ha un basso ritiro, nel secondo è molto elevato e il terzo step è caratterizzato da un ritiro molto basso.
 Il processo termina quando la densità del materiale è vicina a quella teorica e quando non si ha più ritiro.

SINTERIZZAZIONE IN PRESENZA DI FASE LIQUIDA

In alcuni casi particolari la sinterizzazione può avvenire in presenza di una fase liquida. La fase liquida può provenire da additivi aggiunti nel materiale per migliorare il processo di sinterizzazione. In presenza di fase liquida i processi diffusivi (che sono alla base della sinterizzazione) avvengono con maggiore velocità. La quantità di liquido presente è molto bassa ed è utile per il riarrangiamento delle particelle solide. Al termine del processo si ha un materiale denso dove la fase liquida è cristallizzata ai bordi di grano. Le proprietà finali del pezzo sono influenzate dalle proprietà della seconda fase.

VETRIFICAZIONE o VISCOUS FLOW SINTERING

Sinterizzazione che si ha quando una delle fasi di un sistema polifasico è fluida alla temperatura di sinterizzazione. È il processo fondamentale per i materiali ceramici tradizionali, infatti i feldspati subiscono una fusione per rammollimento → alla temperatura di sinterizzazione creano un flusso viscoso. Si parla di vetrificazione quando la fase viscosa è in quantità >25%.
 La fase viscosa riempie le porosità presenti nel crudo e si posiziona ai bordi di grano, facilitando la diffusione. Dal raffreddamento dei feldspati si ottiene una fase amorfa → alla fine si hanno dei grani cristallini immersi in una fase cristallina o amorfa a seconda del processo di raffreddamento della fase viscosa.

SINTERIZZAZIONE REATTIVA

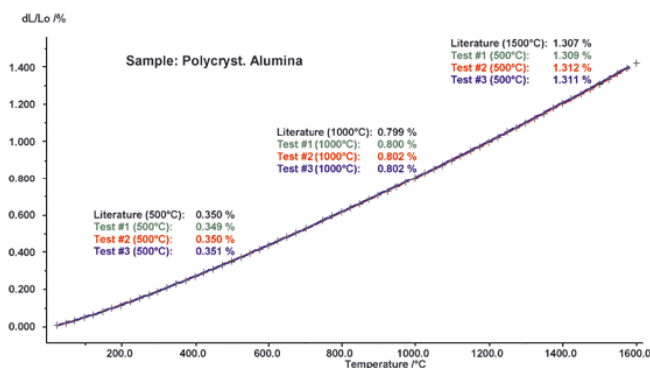
La polvere iniziale può essere composta da una miscela di componenti che durante il trattamento termico portano alla formazione ad un nuovo composto chimico. Questa sinterizzazione può avvenire per reazione con una fase gassosa.

ANALISI DEL PROCESSO:

- Valutazione del ritiro: dilatometria

Analisi che permette di studiare come variano le dimensioni di un provino sottoposto a ciclo termico. Un campione viene scaldato omogeneamente e in modo controllato da un forno circolare. Il campione è inserito all'interno di un alloggiamento in allumina. È posizionata una termocoppia sul campione, così da conoscere la sua temperatura rispetto a quella del forno. Il campione è bloccato solo ad una delle due estremità, l'altra estremità è collegata ad un'asta di spinta in allumina che permette di determinare le dimensioni del pezzo istante per istante.

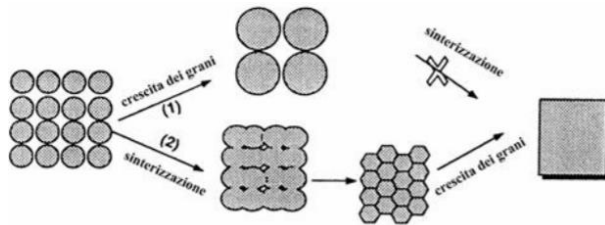
Esempio: campione di allumina policristallina già sinterizzato



In questo caso l'analisi permette di vedere l'espansione termica legata al riscaldamento. L'andamento in questo caso è lineare e la pendenza delle curve è il coefficiente di dilatazione termica α (perché $\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T$).

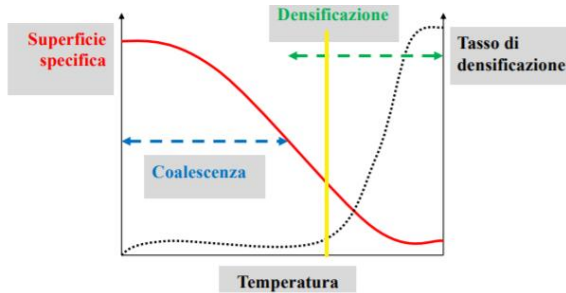
Nel grafico è riportato il coefficiente per 1000°C, 1500°C e 500°C.

Quindi la dilatometria permette di calcolare il coefficiente di dilatazione termica.



Se si segue il primo metodo non si arriva a un prodotto densificato.

I due processi possono prodursi simultaneamente ma gli intervalli di temperatura in cui si manifestano sono parzialmente separati. Si osserva questo dal grafico:



Il processo di sinterizzazione non inizia prima dell'aumento di densificazione molto elevato (linea gialla). Il processo di densificazione ha un intervallo di temperatura per cui avviene che può essere misurato sperimentalmente.

Osservando la curva rossa si nota come il processo di coalescenza avviene a T inferiori.

I due meccanismi si manifestano per intervalli di temperatura separati → si può controllare il processo variando la temperatura. Ad esempio farla variare velocemente all'inizio, così da velocizzare la coalescenza e successivamente soffermarsi di più sulla densificazione.

PRIMO STEP: FORMAZIONE DI COLLI

Dal punto di vista microscopico:

Meccanismo di trasporto del materiale (dalla superficie delle particelle ai colli) dipende dal tipo di sinterizzazione:

- Sinterizzazione solida → meccanismo di trasporto diffusivo, che può essere di superficie, di bordo di grano oppure di volume. La forza motrice è il gradiente di energia libera o il gradiente nei potenziali chimici.
- Sinterizzazione in presenza di vapore → Il meccanismo di trasporto è di evaporazione dalla superficie delle particelle – condensazione sulla superficie del collo. La forza motrice è il gradiente di pressione di vapore.
- Sinterizzazione in presenza di liquido → trasporto avviene per flusso di liquido. Si ha soluzione del materiale nel liquido e poi precipitazione del materiale sui colli. La forza motrice è la pressione capillare e la tensione superficiale.
- Sinterizzazione in presenza di flusso viscoso → il trasporto avviene per flusso viscoso. Si ha diffusione del materiale attraverso il fluido. La forza motrice è sempre la pressione capillare e la tensione superficiale
- Sinterizzazione con creazione di nuove fasi → il meccanismo di trasporto è più complesso e a seconda delle fasi che si creano si ha uno dei meccanismi già visti piuttosto che un altro.

Supponiamo di avere un compatto di polveri di forma sferica. Il processo della formazione di colli può essere modellato. Il trasporto delle particelle dalla superficie della particella al collo può essere di diversa origine. Tra le particelle quando si forma il collo si ha la formazione di un angolo diedro Ψ , il quale aumenta con l'accrescimento del collo, fino a diventare di 180° .

pressione interna ai grani sferici è maggiore rispetto alla pressione che il materiale avrebbe se fosse piano alla stessa temperatura. In particolar modo esistono delle forze di compressione che agiscono alla superficie del grano sferico. Più il grano è piccolo più le sollecitazioni di compressione superficiali $\Delta P = P_i - P_\infty$ sono grandi.

Se si considerano le zone di porosità tra i grani si osserva che vale la stessa relazione di Laplace. I pori hanno raggio di curvatura negativo \rightarrow la pressione sulla superficie del poro è minore rispetto alla P_∞ . In particolare si dice che esistono delle forze di trazione sulla superficie del poro. Più il poro è piccolo maggiori sono le forze di trazione alle quali è sottoposto.

Le sollecitazioni (a trazione e a compressione) causano lo spostamento di materia che poi porta alla densificazione del compatto.

All'interfaccia con il gas, ovvero la superficie esterna:

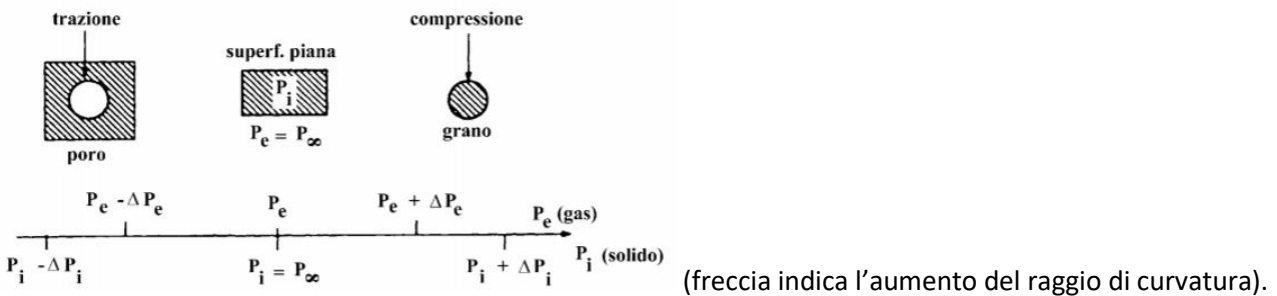
In questo caso si considera la pressione di equilibrio P_e , la quale dipende sempre dalla temperatura e dalla curvatura dell'interfaccia.

$$\ln \frac{P_e}{P_\infty} = \frac{2\gamma_{SG}\Omega}{rRT}$$

In questo caso vale la legge di Gibbs-Thompson: $\ln \frac{P_e}{P_\infty} = \frac{2\gamma_{SG}\Omega}{rRT}$. Dove Ω : volume molare della fase solida e P_∞ è pressione di sublimazione per superfici piane.

Applicando la formula al poro sferico di raggio $r \rightarrow$ la curvatura è negativa $\rightarrow P_e < P_\infty$. inoltre P_e è tanto minore quanto più piccolo è il poro.

Ricapitolazione delle differenze di pressione in gioco



MECCANISMO 2

è un meccanismo di diffusione superficiale per movimento di vacanze. Ha verso opposto rispetto al movimento di materia che si ottiene con il primo meccanismo. Anche in questo caso il gradiente di concentrazione di vacanze che si genera tra le due superfici (a raggio positivo e a raggio negativo) genera un flusso. Dove il raggio di curvatura è negativo (collo) allora si ha un'alta concentrazione di vacanze.

I meccanismi 3,4,5 poiché sono meccanismi di volume dipendono dai coefficienti di diffusione. Sono regolati dalle leggi di Fick.

EVOLUZIONE MICROSTRUTTURALE DEL SISTEMA

è differente a seconda che materia provenga dalla superficie dei grani o dal centro dei bordi di grano.

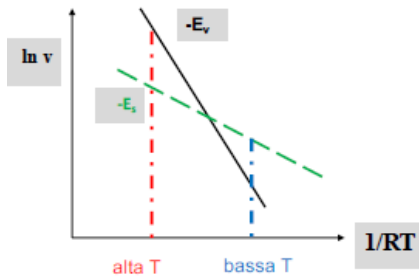
Meccanismi 1,2,3:

Se gli atomi provengono dalla superficie si ha formazione del collo senza un ritiro importante. La diminuzione delle dimensioni esterne è causata esclusivamente dalla sublimazione delle superficie, per cui è trascurabile. Si ha un accrescimento delle dimensioni dei grani che porta al consolidamento del pezzo.

Meccanismi 4,5:

Se gli atomi derivano dal centro dei grani o dei bordi di grano allora si verifica un forte ritiro. Si ha consolidamento e densificazione del materiale.

Esempio: sinterizzazione del rame



Retta in blu, grani di 4 micron → velocità maggiore per il meccanismo di diffusione superficiale
 Retta in arancione, grani di 20 micron → il meccanismo con velocità maggiore, ovvero quello preponderante è di diffusione volumica.

Dipendenza dalla temperatura:

Le velocità dipendono dalla temperatura tramite le energie di attivazione (Legge di Arrhenius). In genere le temperature inferiori favoriscono diffusione superficiale.

Graficamente:

Per temperature maggiori è più veloce il meccanismo di diffusione di volume.

Per temperature più basse sono favorite le diffusione superficiali.

In entrambi i casi all'aumentare della temperatura aumentano le cinetiche, ma la diffusione superficiale che ha un'energia di attivazione più bassa è favorita a temperature minori.

Obiettivo dello studio del meccanismo di sinterizzazione è quello di evitare i meccanismi che non favoriscono la densificazione (i primi meccanismi). Si vogliono ottenere materiali con densità più vicina possibile alla teorica.

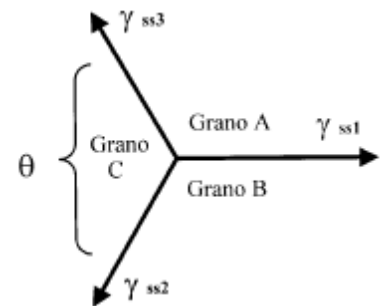
Per non privilegiare il meccanismo di diffusione superficiale si aumenta rapidamente la temperatura, così da ridurre i tempi di permanenza del sistema a bassa temperatura.

ULTIMO STEP:

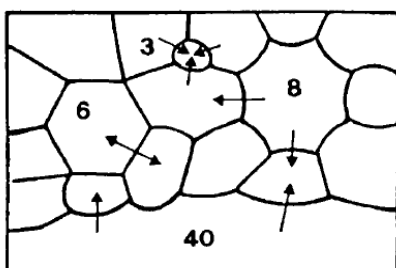
Accrescimento dei grani, step molto complesso perché il movimento dei bordi di grano e di conseguenza delle porosità residue ha una cinetica molto lenta. L'energia superficiale solido-gas è 10 volte maggiore rispetto a quella solido-solido → il processo è favorito perché l'energia del sistema diminuirebbe andando ad allontanare la porosità.

Supponiamo di avere tre grani in contatto tra loro, se questi fossero tutti della stessa dimensione → si arriverebbe ad una situazione finale nella quale si avrebbe una geometria esagonale. Questo succede perché in questo modo si possono equilibrare le tensioni superficiali presenti:

$\gamma_{ss1} = \gamma_{ss2} \cos(\theta/2) + \gamma_{ss3} \cos(\theta/2)$ (tensione 1 = somma proiezione delle altre due). Risolvendo l'equazione di verifica che l'equilibrio si può avere solo quando l'angolo è 120°.



Questa situazione non si verifica mai nella realtà. Non si parte da polveri tutte delle stesse dimensioni → non si possono ottenere tutti grani uguali dalla forma esagonale. In particolare avendo i grani dimensioni diverse → compaiono curvature tra le superfici dei loro bordi di grano, le quali provocano zone di compressione e di



trazione. In particolare il grano piccolo sarà in compressione e il grande in trazione. Il gradiente di sollecitazione che si crea provoca un flusso di materia dal grano piccolo al grande. Quindi il grano grande accresce a spese di quello piccolo che andrà a scomparire. Si ha un grain boundary growth dei grani con numero di bordi di grano maggiore a 6. I grani esagonali rimangono stabili e hanno lati rettilinei. I grani con più di sei lati hanno i bordi concavi, i piccolo convessi.

ADDITIVI DI SINTERIZZAZIONE

Sostanze aggiunte alla miscela di materie prime per velocizzare e ottimizzare la sinterizzazione (si arrivi al massimo valore di densità pur mantenendo una granulometria fine).

Possono entrare in soluzione solida, oppure formare una seconda fase o creare una fase liquida (se la sinterizzazione è in fase liquida).

Sinterizzazione matrice di ossido:

Gli ossidi possono presentare difetti puntuali (Frenkel o Schottky), infatti in questo caso la diffusione di materia si basa sulla diffusione di questi difetti, che può essere per vacanze o per interstiziali.

La diffusione di difetti puntuali dipende dalla temperatura (aumenta la temperatura → aumenta il numero di difetti puntuali → aumenta la possibilità che questi si spostino) e dalla natura e concentrazione dei dopanti e delle impurezze che possono essere presenti all'interno della soluzione (aumentano i dopanti e migliorano i processi diffusivi).

Additivi in soluzione solida

Esempio generale: drogaggio ossido MO (catione con valenza +2) con drogante L₂O (catione con valenza inferiore).

Se si forma una soluzione solida sostituzionale (sostituzione di M²⁺ con L⁺) → si ha una lacuna di ossigeno → si ha una carica effettiva due volte positiva ogni due cationi L⁺ introdotti in soluzione di M.

Creando delle lacune di ossigeno si facilita la sinterizzazione.

Esempio: sinterizzazione allumina con aggiunta di ossido di magnesio.

L'ossido di magnesio entra in soluzione solida con l'allumina e si crea una vacanza di ossigeno.

(*) se si fa avvenire la sinterizzazione in un'atmosfera ricca di ossigeno → la concentrazione delle lacune di ossigeno diminuisce. In questo caso si deve ottimizzare l'ambiente di reazione (ad esempio atmosfera in azoto).

Nel caso degli ossidi se la sinterizzazione è limitata dalla diffusione di ossigeno → gli additivi da aggiungere e l'ambiente in cui si lavora devono essere in grado di aumentare il numero di lacune di ossigeno. Se la sinterizzazione è limitata dalla diffusione del catione allora bisogna far aumentare il numero di lacune cationiche.

Nel caso dell'allumina si può solubilizzare qualche centinaio di ppm di ossido di magnesio per aumentare il tasso di densificazione. La sinterizzazione avviene a 1600°C ed è dovuta alla diffusione dell'ossigeno per lacune e dell'alluminio per interstiziali.

La fase gassosa può influenzare la sinterizzazione in due modi:

- Fisicamente attraverso la pressione del gas sul materiale.

La sinterizzazione può essere assistita dalla pressione in due modi, mettendo la camera sottovuoto (facilita l'espulsione della porosità) oppure applicando la pressione direttamente sul compatto di polveri (quindi si ha pressatura e sinterizzazione).

Una sinterizzazione sottovuoto se non induce la decomposizione del materiale può essere facilitata.

I materiali devono sempre essere molto stabili nell'atmosfera scelta.

La pressione è sfruttata durante due tipi di sinterizzazione: sinterizzazione isostatica a caldo e la sinterizzazione Uniassiale a caldo. La pressione esercitata sul materiale che si sta sinterizzando permette di mettere in compressione i grani nei punti di contatto e di riorganizzare i grani per lo scorrimento reciproco.

tungsteno si aggiunge del rame.

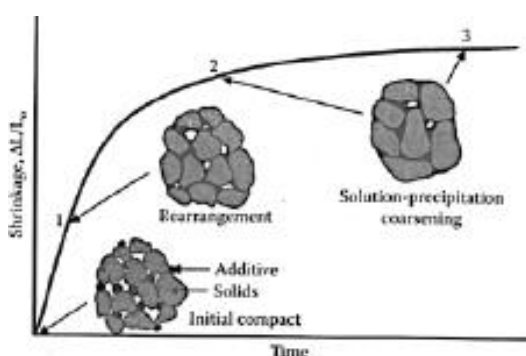
Si può aggiungere un costituente che reagisca con il materiale da sinterizzare per formare una fase liquida.

La fase liquida può avere due destini:

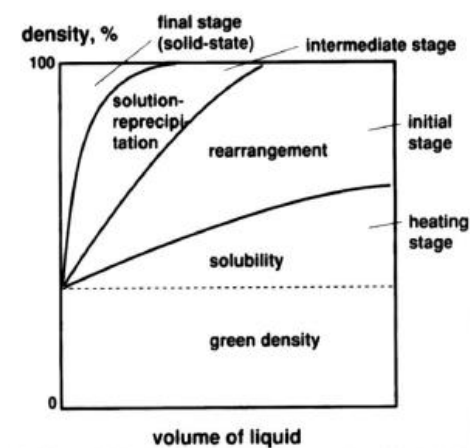
- Può perdurare per tutta la sinterizzazione e solidificare al raffreddamento come fase amorfa intergranulari → influenza sensibilmente le proprietà del pezzo
- Può essere consumata progressivamente o evaporare durante la sinterizzazione, così da scomparire alla fine del processo → no influenze sul pezzo.

In questo caso il meccanismo è caratterizzato dal processo di dissoluzione – riprecipitazione → la cinetica è regolata dalla dissoluzione all’interfaccia solido-liquido, dalla diffusione nella fase liquida e dalla precipitazione all’interfaccia solido-liquido-gas.

Alla fine del processo le particelle piccole saranno scomparse perché disciolte e precipitate sui grani grandi. Grafico ritiro-tempo:



Il volume di liquido che dev’essere presente nel materiale affinché questo ottimizzi il processo di sinterizzazione dev’essere ben calibrato. Per avere una densità del 100% è necessario avere dei volumi di liquido molto piccoli (vedi grafico). Se c’è una grade quantità di liquido il processo si ferma prima della fine e non si riescono ad eliminare tutte le porosità.



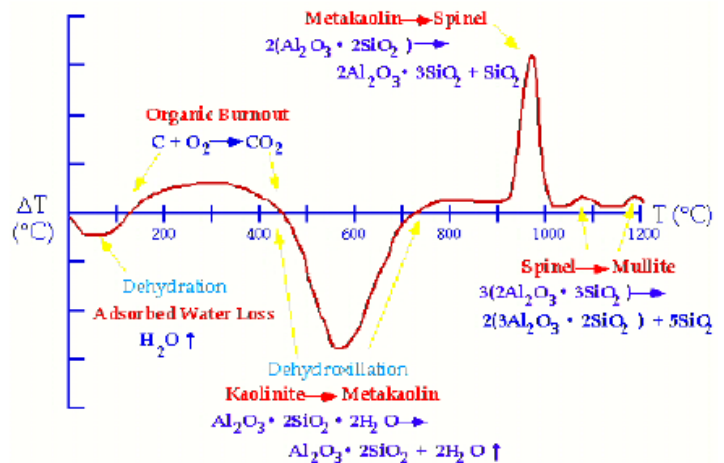
Sinterizzazione in presenza di fase viscosa ad alta viscosità (vetrificazione)

La viscosità della fase fluida che si forma è elevata. Il processo di sinterizzazione è regolato anche dalla viscosità del liquido che si forma, la quale dipende dalla temperatura con una relazione di tipo Arrhenius. Il fluido non riempie la porosità e quindi non permette di eliminare tutte le porosità. Questo tipo di sinterizzazione avviene per i ceramici tradizionali.

campione e l'altro un materiale refrattario, che non subisce nessuna reazione. Il calore che viene fornito dal forno a questo materiale inerte viene utilizzato dal materiale refrattario solo per innalzare la sua temperatura. A seconda della differenza di temperatura tra due termocoppie si ottengono informazioni riguardo al tipo di reazioni. Quando il campione ha temperatura inferiore rispetto al riferimento ($\Delta T < 0$) \rightarrow sta avvenendo una reazione endotermica. È necessario che in ogni grafico sia descritta la direzione della reazione esotermica perché dipende dal tipo di strumentazione utilizzata. Si riesce ad arrivare a temperature molto maggiori rispetto alle DSC.

Dal grafico si vede:

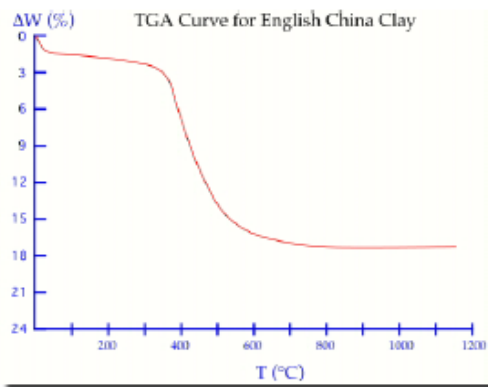
1. Picco iniziale allargato a circa 100°C dovuto all'allontanamento dell'acqua presente sul caolino
2. Si ha una fase esotermica, che può non esserci nelle argille. Si ha allontanamento del materiale organico.
3. Picco di natura endotermico che inizia a 450 °C, che è attribuibile alla deossidrilazione della caolinite
4. Reazione esotermica
5. Formazione della mullite con reazioni esotermiche.



Quest'analisi è spesso accompagnata da un'analisi termogravimetrica (TG), la quale permette di misurare il peso del campione al variare della temperatura. Nel caso precedente le uniche reazioni che sono accompagnate da una variazione di peso sono le prime tre. Le altre reazioni non sono associate ad una perdita in peso.

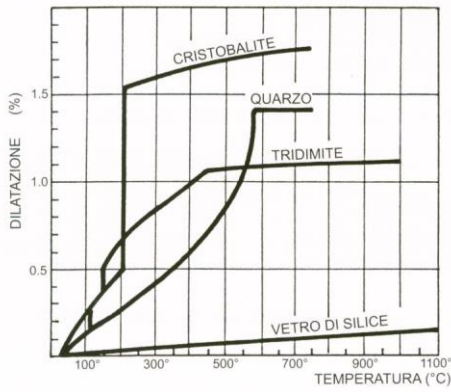
Esempio TG:

Solo due perdite, una dovuta alla perdita di acqua e la seconda è la deossidrilazione. Non si ha combustione di materiale organico e successivamente alla deossidrilazione il peso del materiale non varia.



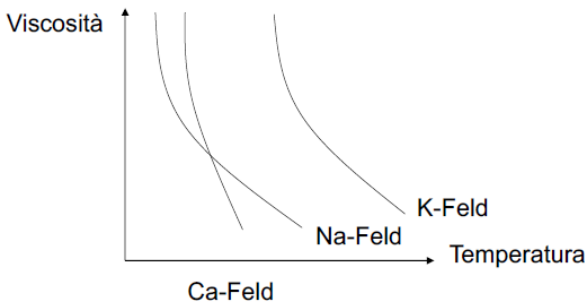
Analizzando le trasformazioni caratteristiche della caolinie con un dilatometro. Ovvero effettuando l'analisi dilatometrica su una pastiglia di caolino, si può vedere la temperatura di sinterizzazione caratteristica del caolino puro.

sono quelle di cristobalite e tridimite. Di questo bisogna tenerne conto nella definizione del profilo termico.



Reattività FELDSPATI

I feldspati fondono con rammollimento progressivo a temperature diverse a seconda che il feldspato sia di sodio, potassio o calcio. Le temperature di rammollimento del feldspato di sodio e di potassio sono molto vicine. Ma il feldspato di sodio è da preferirsi a quello di calcio perché la rapidità con la quale la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura è più bassa → si facilita il mantenimento della geometria dei pezzi durante la sinterizzazione perché il controllo della temperatura del forno è più facile.



Viceversa per materiali ceramici tradizionali che sinterizzano a temperature maggiori sarà necessario utilizzare feldspato di potassio, ad esempio per i sanitari.

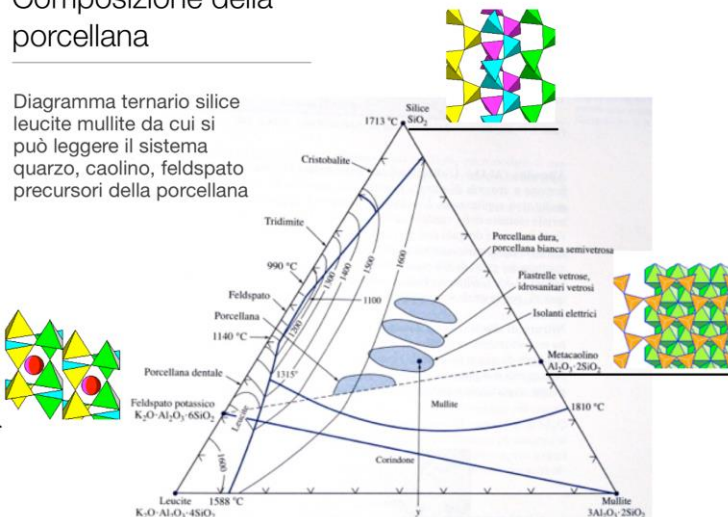
PROGETTAZIONE IMPASTI

La progettazione dell'impasto deve tener conto delle temperature di sinterizzazione e delle fasi che si sviluppano. Si può fare riferimento al diagramma di stato delle fasi che sono presenti nel materiale alla fine.

Esempio: diagramma di stato con ai vertici silice, mullite e leucite

Composizione della porcellana

Diagramma ternario silice leucite mullite da cui si può leggere il sistema quarzo, caolino, feldspato precursori della porcellana



La mullite è la fase che deriva dalle argille. La silice deriva dal quarzo. La leucite deriva dal feldspato di potassio.

L'aumento di argilla e quindi di mullite → facilita i processi di formatura e porta a delle proprietà meccaniche migliori.
L'aumento di feldspato → diminuisce la temperatura di sinterizzazione perché introduce una quantità maggiore di fase fluida nel materiale.
L'aumento della silice limita i ritiri e le deformazioni in cottura.