

1

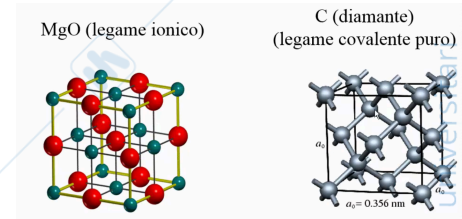
## MATERIALI CERAMICI:

- Materiali inorganici non metallici
- Costituiti da metallo (o semi metallo) e da non metallo
- Atomi uniti da legami ionici o covalenti, molto forti

Stiamo mettendo insieme solidi ionici e solidi covalenti

Due esempi:

- 1) MgO (legame ionico): solido ionico
- 2) C, diamante (legame covalente puro): solido covalente



In entrambi i casi ci ricollegiamo con gli impaccamenti compatti (metalli)

Vedremo che da certi punti di vista queste strutture possono essere viste anche nei materiali ceramici

La struttura dell'ossido di magnesio è la stessa che avevamo visto per il cloruro di sodio (NaCl): cubico a facce centrate

Perché NaCl: ha catione al centro del cubo con coordinazione ottaedrica (data dal rapporto tra raggi di catione e anione)

Anche il raggio di MgO cade nella geometria di coordinazione ottaedrica (0.46)

Nel caso del diamante è sempre possibile riconoscere questo impiccamento compatto:

atomi di carbonio ai vertici e al centro del cubo (ogni C ha geometria tetraedrica  $sp^3$ )

### Proprietà generali:

Hanno proprietà generali molto simili in fase solida

Nei solidi ionici: ciascuno ione si circonda di ioni di carica opposta  
Questo ragionamento per i materiali ceramici ionici e ceramici covalenti

1. Modulo molto elevato: devo applicare forze molto alte e concentrate su superficie piccola, per ottenere una deformazione molto piccola
2. Bassissima duttilità (tipica invece dei metalli, lavorati facilmente)

2

3. Duri e fragili: difficoltà a scalfire in superficie questi materiali, se però la deformazione è anche piccola avrà la rottura fragile del materiale
4. Buoni isolanti elettrici e termici -> ho elettroni ben localizzati, non ho elettroni mobili

Eccezione: il diamante ha una conducibilità termica molto elevata

5. Espansione termica relativamente alta -> sono soggetti a shock termici (specie per composti ionici)
6. Alta temperatura di fusione (migliaia di gradi), grazie ai legami molto forti che ci sono
7. In genere i materiali ceramici (con qualche eccezione) hanno una notevole inerzia chimica : atomi stanno bene nel solido e hanno una scarsa tendenza a reagire (grazie ai legami molto forti)
8. Densità molto bassa rispetto ai metalli (non come l'acqua) -> vengono usati per fare veicoli leggeri

Metalli hanno numero e peso atomico grandi

Se penso ai materiali ceramici: hanno un peso atomico o numero atomico nettamente più piccolo -> mi fa capire che hanno una densità bassa (massa per unità di volume è bassa)

### CLASSIFICAZIONE (storica):

- Ceramici tradizionali: argille (usate per laterizi), silicati (come la ceramica, cemento...)
- Ceramici avanzati: allumina ( $Al_2O_3$ ), carborundum (SiC)

Questa classificazione non viene più usata, è storica

### CLASSIFICAZIONE STRUTTURALE:

1. **Silicati:** laterizi, cemento...
2. **Ossidi metallici:**  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ...
3. **Materiali ceramici senza ossigeno:** SiC,  $Si_3N_4$ , BN (solidi covalenti)

3

## 1. SILICATI:

Sono costituiti da un'unità strutturale silicio-ossigeno, con struttura tetraedrica

L'unità strutturale più semplice e comune:  $\text{SiO}_4$

Silicio al centro del tetraedro che forma 4 legami singoli covalenti con 4 atomi di ossigeno

Ciascuno dei 4 atomi di ossigeno ha una carica negativa

Ho bisogno di ioni di carica opposta per rendere elettricamente neutro il materiale

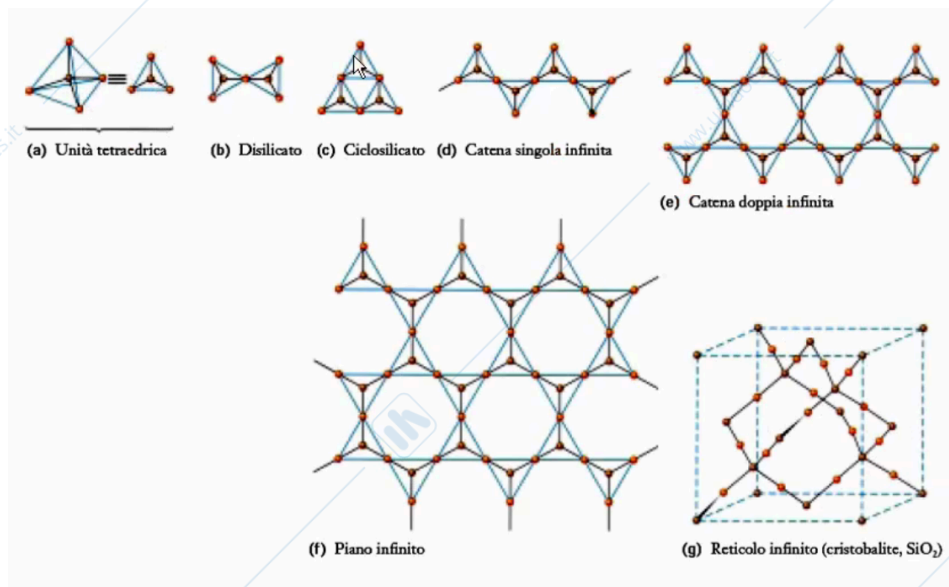
Le rocce terrestri sono in gran parte composte da silicati

Perché questa unità base tetraedrica si può combinare in diversi modi nello spazio per formare diversi composti

Legami Si-O: legami covalenti polari (ossigeno è più elettronegativo)

Immagino di guardare il tetraedro dall'alto: in cui vedo 3 atomi di ossigeno, silicio al centro (nascosto dal 4° atomo di ossigeno posto sopra)

Quest'unità strutturale tetraedrica può combinarsi con altre unità strutturali uguali in vari modi:



(b): disilicato -> i due tetraedri con vertice in comune

(c): ciclosilicato -> 3 tetraedri, con atomi di ossigeno che fanno da ponte

4

(d): catena singola infinita -> atomi di ossigeno in mezzo che legano due atomi di silicio non hanno carica negativa

Ci sono però atomi di ossigeni terminali, che formano un solo legame -> hanno ancora una carica negativa

Nel composto totale avremo.

- questi anioni con gli ossigeni terminali che hanno carica negativa
- i contro-ioni (ioni di carica opposta, positiva) che rendono zero la carica totale

(f): piano infinito -> tetraedri sono tutti sullo stesso piano

(g): reticolo infinito ( $\text{SiO}_2$ ) -> struttura in cui tutti gli atomi di ossigeno formano a ponte delle unità tetraedriche con atomi di silicio

Possiamo ottenere delle strutture, tipo: delle fibre (amianto), dei nastri, dei piani (mica), strutture ordinate 3D (quarzo  $\text{SiO}_2$ )

Nei silicati abbiamo:

- **legami covalenti polari** (ossigeno-silicio)
- **legami ionici** costituiti grazie ai cationi che rendono zero la carica totale, compensando le cariche negative degli ossigeni terminali di queste strutture

Silicio è sotto il carbonio nella tavola periodica

Carbonio con ossigeno:  $\text{CO}_2$

Silicio con ossigeno:  $\text{SiO}_2$

Sono però composti molto diversi

Nel silicio-ossigeno: si formano solo legami singoli, non legami doppi più forti

Nel carbonio-ossigeno: legame doppio

Questa differenza è legata alle dimensioni degli atomi

Per formare legami doppi silicio =ossigeno: dovrei usare gli orbitali p sul carbonio e sull'ossigeno per fare legami pigroco

Con carbonio ossigeno ci riesco bene, non con silicio ossigeno

C e O hanno dimensioni simili, orbitali hanno dimensioni simili

5

Il silicio invece è in un periodo sottostante al carbonio: dimensioni atomiche sono nettamente più grandi

Il silicio ha orbitali p nettamente più grandi (3p Vs 2p del carbonio)

In carbonio-ossigeno ho una buona sovrapposizione degli orbitali

In silicio-ossigeno: formeremmo legami pigrero molto più deboli -> atomi sono più lontani

Meglio fare più legami singoli -> sono nettamente più forti di meno legami doppi

### Cemento Portland:

I silicati vengono usati nel cemento Portland

Fatto da:

- CaO 60-70% -> ossido di calcio: in acqua darebbe un comportamento basico
- SiO<sub>2</sub> 20% -> è un semimetallo (a dx della diagonale), comportamento acido
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%
- Ossidi metallici

Abbiamo due tipi di composti diversi: ossido acido (SiO<sub>2</sub>) e ossido basico (CaO)

Allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) poi è anfotero -> può avere entrambi i comportamenti, dipende dal partner con cui reagisce

Quando faccio il cemento, mettendo insieme questi composti -> si formano dei **composti ionici**, dovuti alla reazione tra CaO e SiO<sub>2</sub>

Quando formo il cemento comincia a formarsi il silicato di calcio (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)



Formalmente posso dire che il silicato di calcio (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) nel gergo è come parlare di **C<sub>2</sub>S** (calce e silicie nel rapporto 2 a 1)

Quando il cemento sta maturando, e si sta asciugando nel tempo -> A si forma anche un altro silicato di calcio: Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>



6

Si forma poi anche un altro composto, ma in quantità minori:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$   
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = 3 \text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 = \mathbf{C3A}$  (alluminato tricalcico)

### Calcestruzzo:

Nell'edilizia non uso solo il cemento, ma anche il calcestruzzo  
È un materiale composito, con fasi diverse

Formato da Cemento Portland (cemento vero e proprio) a cui vengono aggiunti sabbia e aggregati (ghiaia, pietrisco)

Si cerca di sfruttare la sinergia tra cemento Portland e pietrisco per esaltare le proprietà meccaniche di questo materiale:

- Ha un enorme resistenza a compressione
- In trazione è molto meno resistente che in compressione, a causa della porosità estesa del materiale

Indebolisce il calcestruzzo in trazione: si aggiungono altri metalli per aumentarne la resistenza

### PONTE MORANDI:

Piloni in cemento armato

Crollo dovuta alla rottura di alcune delle strutture diagonali: in cemento trattato, dovevano reggere il peso del piano stradale su cui passano i veicoli

All'interno c'erano dei grossi cavi di acciaio in tensione

Problemi:

- scarsa manutenzione: nei cavi d'acciaio è partita la corrosione (ossidazione)
- La struttura esterna in cemento era in trazione -> in debolezza

7

## 2. OSSIDI METALLICI:

Quelli usati come materiali ceramici -> sono costituiti in prevalenza da legami ionici

Sono ossidi in cui i metalli hanno 2 o 3 cariche positive: vuole dire esaltare l'energia elettrostatica tra ioni e l'energia reticolare e le proprietà meccaniche di questi ossidi

Ci possono essere anche legami covalenti molto polari (quasi al limite di legame ionico)

Quando parlo di un ossido metallico, parlo di composti in cui ci sarà: Ossigeno molto elettronegativo e metalli con elettro-negatività molto bassa

Es. alluminio -> allumina è al limite, è quasi un legame ionico

È davvero un legame covalente polare o è un legame ionico?

Dal punto di vista delle proprietà non cambia molto

(L'unica cosa è che l'allumina conduce molto poco, a differenza del sale da cucina)

Posso parlare sia di legame covalente molto polare o direttamente di legame ionico -> va bene lo stesso

Se parliamo di legame ionico:

dobbiamo pensare agli anioni ossigeno  $O^{2-}$  e ai cationi alluminio  $Al^{3+}$

Con energia reticolare molto alta -> danno particolari proprietà meccaniche all'allumina

### Allumina:

- ha temp di fusione alta, sopra i  $2000^{\circ}C$
  - Ottimo isolante elettrico, sopporta bene shock termico
  - Usato come utensile di taglio (coltello) perché: estremamente duro e resistente al graffio
- la lama tiene il filo molto più un coltello di metallo  
non si ossida  
ha un' alta inerzia (non reagisce)

Viene usato anche come protesi d'anca: ha una scarsa usura (non rilascia particelle che potrebbero danneggiare il paziente)

8

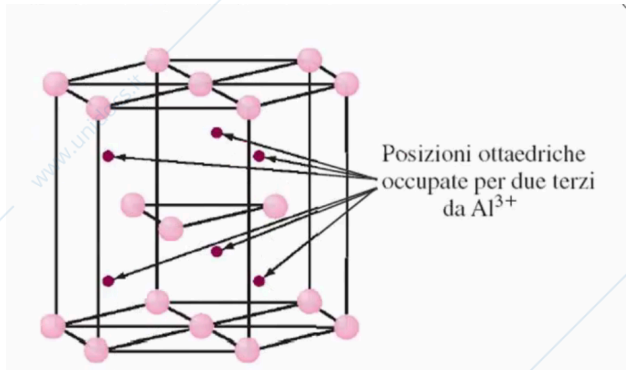
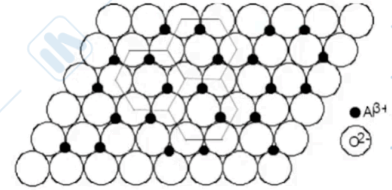
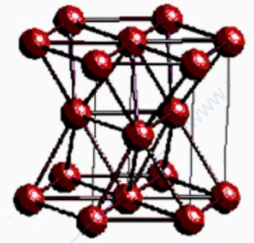
**Struttura dell'allumina:**

Ha atomi di ossigeno con impaccamento esagonale compatto

Hanno una struttura HCP

Alluminio si piazza in 2/3 delle cavità ottaedriche, lasciando degli spazi vuoti in modo ordinato

HCP



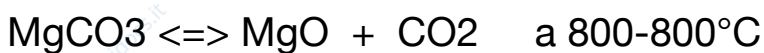
L'atomo di alluminio: è vicino a 6 atomi di ossigeno in una cavità ottaedrica

Atomo di ossigeno ha adiacenti 4 atomi di alluminio, come se fosse in una cavità tetraedrica (costruita da atomi di alluminio)

**Ossido di magnesio: MgO**

Temp di fusione= 2800°C

Si ottiene da rocce calcaree (MgCO<sub>3</sub>) per riscaldamento:

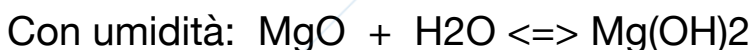


Viene usato come refrattario (nei forni)-> deve resistere a temp molto alte

Ha discreta conducibilità termica (va bene per disperdere un po di calore nelle fornaci)

Non è chimicamente così inerte

-> All'aperto può rovinarsi (in aria o acqua), reagisce con l'umidità dell'aria formando diossido di magnesio



L'ossido di magnesio non si scioglie in acqua, ma può reagire con l'umidità dell'aria formando idrossido di magnesio

9

Avrò ancora cationi magnesio  $Mg^{2+}$ , ma gli anioni saranno  $OH^-$  (non  $O^{2-}$ )

Avranno una singola carica negativa

Avrà proprietà meccaniche meno buone dell'ossido di partenza

Si usa un processo: **sinterizzazione**

Le polveri degli ossidi di magnesio vengono scaldati molto, a temp alte ( $1700^{\circ}C$ ), più basse di temp di fusione

Scaldare non provoca la fusione, ma permette una crescita dei cristalli (diventano più grossi)

Danno una maggiore stabilità all'ossido -> perché diminuiscono l'area esterna

### 3. CERAMICI SENZA OSSIGENO:

Costituiti da non metalli (B, Si, C, N...)

Hanno legami covalenti -> sono solidi covalenti

- **carborundum** ( $SiC$ ): struttura tipo quella del diamante, ma gli atomi di carbonio sono rimpiazzato da atomi di silicio

Molto duro: (9.7 Vs 10 del diamante)

Usato come abrasivo

- **Nitruro di boro** ( $BN$ ):

Può assomigliare a un composto formato da soli atomi di carbonio

Ha infatti la struttura della grafite e diamante

Usato in condizione ambiente come materiale ceramico

Se lo prendo e applico una pressione molto elevata: posso avere una trasformazione da nitruro di boro, con struttura di grafite, al nitruro di boro, con la struttura del diamante

Principio di le Chatelier: nitruro di boro con struttura del diamante ha densità più alta

- **Nitruro di silicio** ( $Si_3N_4$ ):

Resistenza all'usura: usato come abrasivo

Alta inerzia chimica

10

### **Cuscinetti a sfera di Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:**

Resistenza a danneggiamenti superficiali

Minima deformazione ad alti carichi -> Minor attrito

Superfici perfettamente lisce -> immagino debbano sopportare pesi molto elevati, questa sfera tenderebbe a deformarsi, schiacciandosi sul piano

Il punto di contatto con la superficie non è più un punto: diventa un cerchio

se c'è deformazione ad alto carico : aumenta l'attrito

Ma questi cuscinetti hanno una minima deformazione ad alti carichi -> ci sarà un attrito minimo

### **Freni a disco SiC:**

Devo aver un materiale ceramico molto resistente alle deformazioni, ma anche l'impaccamento superficiale sarà molto diverso dai cuscinetti a sfera

### **Protesi d'anca in Ti:**

Con testa di allumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La testa deve entrare nella coppa acetabulare in PE -> deve entrare nel bacino

La testa mi permette il movimento di deambulazione al posto del femore

Testa è in allumina perché è resistente all'usura

Se fosse soggetta all'usura verrebbero fuori dei detriti

Coppa acetabulare è in polietilene PE (UHMW, reticolato) -> vuole dire polietilene che ha un peso molecolare estremamente elevato (in milioni) e che viene reticolato, con raggi gamma fortemente energetiche -> avremo un polietilene estremamente resistente alla deformazione e resistente all'usura

Protesi d'anca è in titanio, con TiO<sub>2</sub> -> materiale ceramico (che riveste lo stelo di titanio) a. Contato con un altro ceramico, parte minerale dell'osso

## CARATTERISTICHE COMUNI - LAVORAZIONE

Tutti i materiali ceramici si lavorano con una certa metodologia (non si applica solo ai materiali ceramici)

- Hanno una microstruttura a grani (cristalli individuali sulle scale dei micron), incollati tra di loro  
-> ha una forte influenza sulle proprietà meccaniche  
Ci possono essere difetti all'interno del materiale difficili da controllare
- Preparare un manufatto (oggetto fatto di materiale ceramico): con processo di sinterizzazione:

### Processo di sinterizzazione:

Consiste nel prendere le polveri e pressarle in uno stampo  
Scaldo e arrivo a temp T molto alta ma comunque inferiore alla Temp di fusione

Avvengono dei processi locali alla superficie: non ho la fusione del materiale ma avviene qualcosa alla superficie di questi grani

Gli atomi della superficie sono in una situazione ben diversa da quella degli atomi all'interno

Quelli all'interno hanno ottimizzato le interazioni

Gli atomi in superficie sentono dei legami chimici con gli atomi all'interno ma all'esterno non c'è nulla

Gli atomi superficiali sono mantenuti molto più debolmente di quelli che sono all'interno

Gli atomi superficiali quindi si muovono e provocano la "saldatura" dei grani

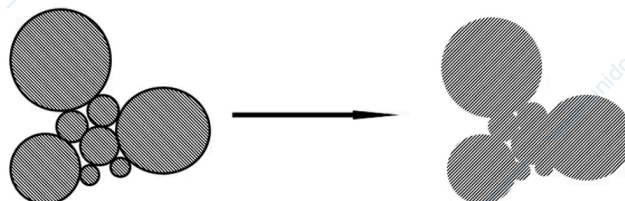
Non rappresento più la superficie di confine

È come se li avessi saldati insieme grazie alla migrazione degli atomi superficiali

Questo comporta che:

i vuoti tra i grani diventano più piccoli, ma comunque rimangono

C'è quindi un aumento di densità -> restringendo un po' le dimensioni del manufatto



Questo mi permette di avere un manufatto finito, ma con 2 problemi:

1. C'è una certa riduzione dimensionale (saldandosi il materiale si restringe un po')
2. I vuoti rimangono, seppur più piccoli -> non riesco a controllarli bene: sono dei difetti

Sono dei punti in cui, se sottoposto a sollecitazione, il materiale può rompersi

Limitano l'utilizzo pratico del materiale sotto sollecitazioni elevate