

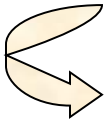
Materiali ceramici

Solidi inorganici (ionici / covalenti)

O, B, C, Si, Al, N,

Proprietà refrattarie, alti punti di fusione, bassa conducibilità, elevata durezza, buona lavorabilità

Assumono strutture cristalline spesso molto complesse



indice di carattere ionico (poco direzionale)

Competizione tra legame ionico e legame covalente

⇒ Regole di Pauling

1) la distanza tra gli ioni è data dalla somma dei rispettivi “raggi ionici”; i primi vicini di uno ione sono tutti ioni di segno opposto; il rapporto tra i raggi del catione e dell’anione determina il tipo di impacchettamento

$$R = \frac{R_c}{R_a} \left\{ \begin{array}{ll} R < 0.155 & \text{lineare} \\ 0.155 < R < 0.255 & \text{triangolare} \\ 0.255 < R < 0.414 & \text{tetraedrica} \\ R > 0.414 & \text{ottaedrica} \end{array} \right.$$

Es. $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$: $R_c = 0.065$ nm, distanza interionica 0.221 nm \longrightarrow raggio $\text{OH}^- = 0.156$ nm, $R=0.416$

↓
coord. ottaedrica

2) *il cristallo deve essere "localmente neutro": le "forze di legame ionico" si devono bilanciare.*

$$S = \frac{q}{N_{\text{coord}}}$$

Nel caso del $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, $S_c=1/3$

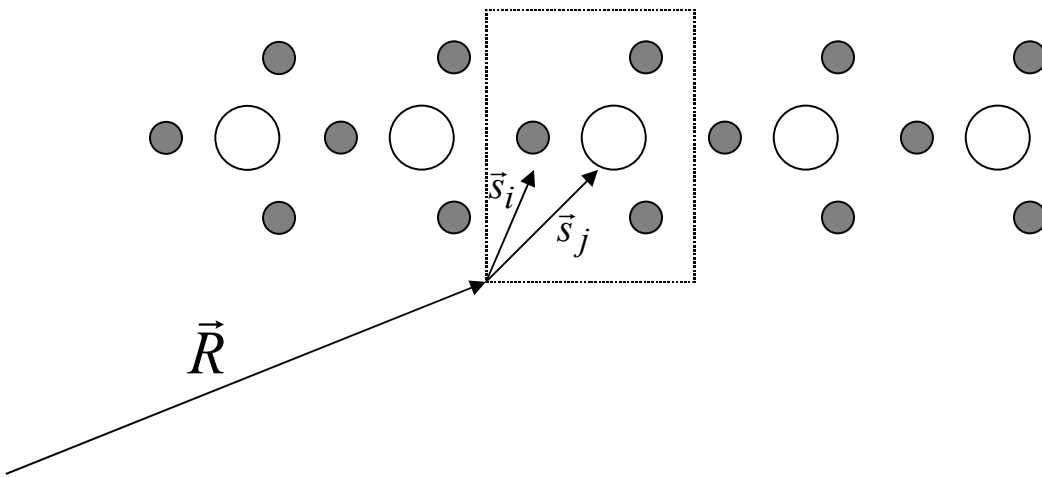
↘
l' OH^- ha numero di coordinazione 3

3) le celle elementari si combinano riducendo al massimo la vicinanza tra gli ioni omologhi

↓
 i poliedri si combinano di preferenza unendosi per un vertice, piuttosto che per un lato, piuttosto che per una faccia (es. diversi silicati)

Legami nei solidi ionici

Contributi coulombiani, e repulsione di Pauli



Coulomb: $\rightarrow \frac{z_i z_j e^2}{|r_i - r_j|}$

Pauli: $\rightarrow \frac{F_{ij}}{|r_i - r_j|^m}$

$$\vec{r}_i = \vec{R} + \vec{s}_i$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} \sum_{i, j} \left[\frac{z_i z_j e^2}{|R + s_i - R' - s_j|} + \frac{F_{ij}}{|R + s_i - R' - s_j|^m} \right]$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_R \sum_{i,j} \left[\frac{z_i z_j e^2}{|s_i - s_j|} + \frac{F_{ij}}{|s_i - s_j|^m} \right] \leftarrow \text{contributo da ioni della stessa cella}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \sum_{i,j} \left[\frac{z_i z_j e^2}{|R + s_i - R' - s_j|} + \frac{F_{ij}}{|R + s_i - R' - s_j|^m} \right] \leftarrow \text{contributo da ioni di diverse celle}$$

$$U = \frac{N}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{z_i z_j e^2}{|s_{ij}|} + \frac{F_{ij}}{|s_{ij}|^m} \right] + \frac{N}{2} \sum_R \sum_{i,j} \left[\frac{z_i z_j e^2}{|R + s_{ij}|} + \frac{F_{ij}}{|R + s_{ij}|^m} \right]$$

$$U = U_{cella} + \frac{N}{2} \sum_{i,j} \left[z_i z_j e^2 W_{ij}(1) + F_{ij} W_{ij}(m) \right]$$

Somme di Madelung $\Rightarrow W_{ij}(m) = \sum_R \frac{1}{|R + s_{ij}|^m}$

Sicuramente calcolabili per $m > 3$ (Pauli), ma per i contributi coulombiani è necessario sommare solo termini che non abbiano cariche o dipoli netti.

Diagrammi di fase ternari

Sistema a 2 componenti $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ fasi pure} \\ 1 \text{ fase binaria} \end{array} \right\}$ 3 possibili sottosistemi

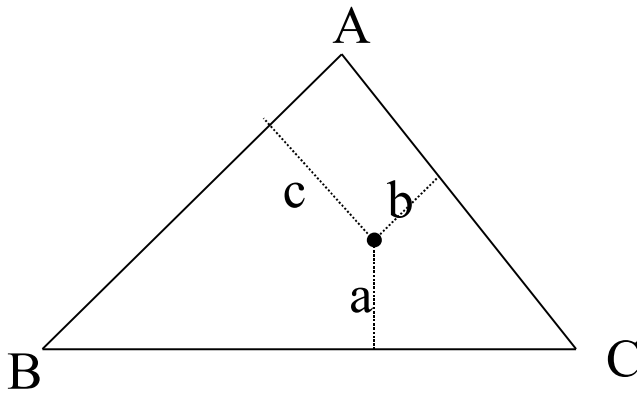
Sistema a 3 componenti $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ fasi pure} \\ 3 \text{ fasi binarie} \\ 1 \text{ fase ternaria} \end{array} \right\}$ 7 possibili sottosistemi

Sistema a C componenti $\frac{C!}{C'!(C-C)!}$ sottosistemi con C' componenti
 $2^C - 1$ possibili sottosistemi

$$F = C - P + 2$$

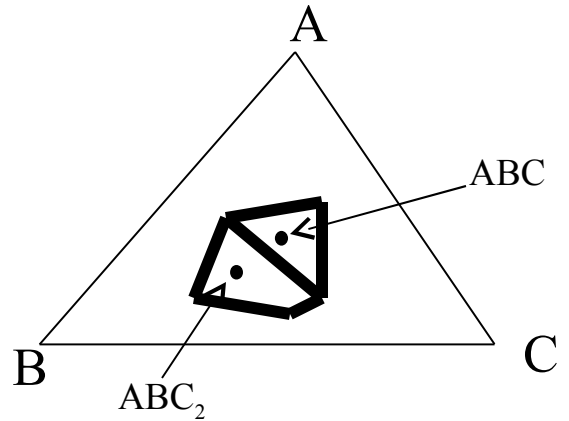
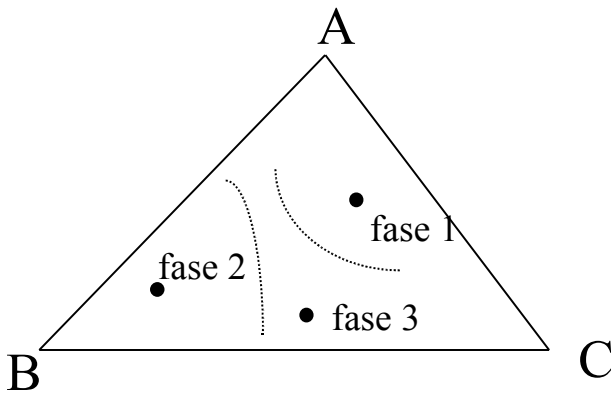


temp. e pressione costanti, 3 componenti e almeno 1 fase: diagramma bidimensionale



A certe condizioni di T, P

Se esistono cristalli a determinati rapporti stechiometrici



Curva di raffreddamento

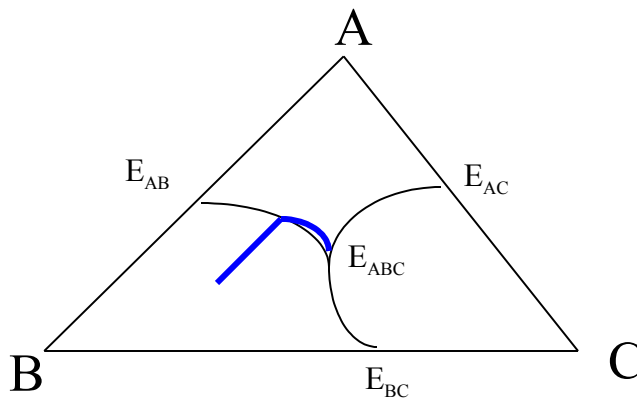
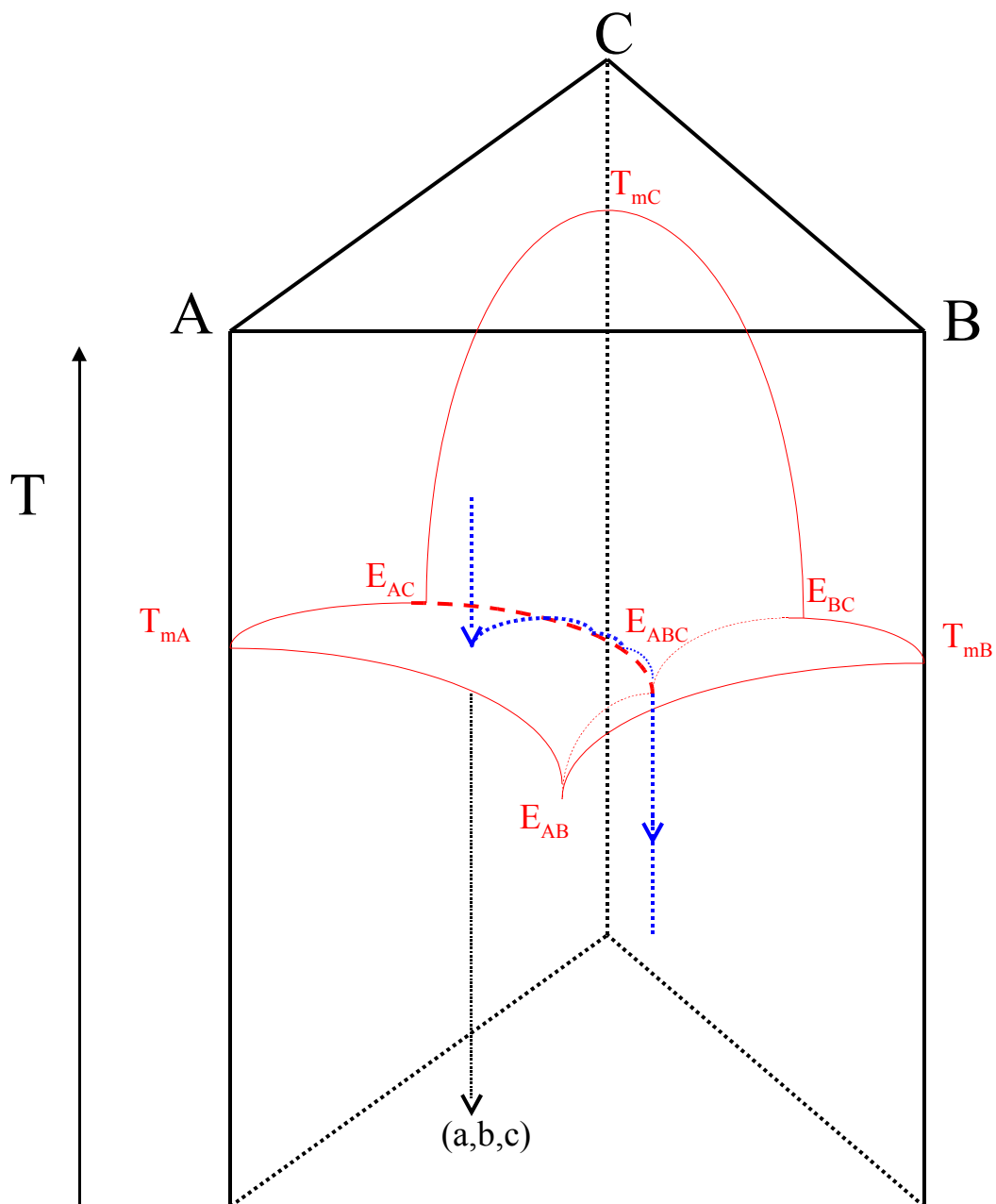


Diagramma ternario di raffreddamento



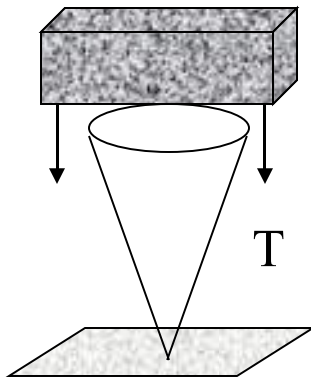
Applicazioni

⇒ Materiali refrattari

Tipicamente, ossidi degli elementi dei primi periodi

Struttura ionica, con forti componenti covalenti

Alta *refrattività*, cioè la temperatura oltre la quale il solido perde la sua resistenza meccanica



PCE (*pyrometric cone equivalent*)

Buona resistenza allo shock termico

- conducibilità termica
- coefficiente di espansione termica
- esistenza di piani di frattura cristallini

Caratteristiche acide (NH_4^+) o basiche ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \dots$)

Al_2O_3 (allumina)	1850° C	resistente stabile chimicamente poco poroso
BeO	2570° C	resistente alta conducibilità termica
CaO	2930° C	molto igroscopico
MgO (magnesia)	2850° C	forni a alta temperatura crogioli per metalli fusi mattoni refrattari
SiO_2 (silice)	1710° C	forni a bassa temperatura resistente allo shock termico

Diagramma di fase silice / allumina

Nitruro di silicio (Si_3N_4)

solido completamente covalente

bassa densità: 3200 kg/m^3 , contro 7800 kg/m^3 dell'acciaio

alta T_{sub} : 2150 K , contro T_{fus} dell'acciaio 1810 K

altissima resistenza meccanica ($>$ delle superleghe)

alta resistenza alla corrosione

basso coefficiente di espansione termica

→ ma difficoltà di cristallizzazione industriale

Due arrangiamenti cristallini, α - e β - Si_3N_4

Zeoliti

materiali cristallini porosi \Rightarrow setacci molecolari

Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} , con cationi mono e divalenti (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})

numerosi minerali naturali, e molte zeoliti sintetiche

Al e Si coordinati tetraedricamente con O. I tetraedri sono uniti per i vertici, formando un reticolo tridimensionali con canali e spazi vuoti

Elettronuetralità assicurata dai cationi, che si sistemano negli spazi vuoti

I canali (che permeano l'intero materiale) hanno dimensioni da 0.25 nm a 1 nm

Applicazioni

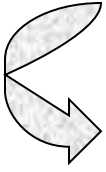
scambiatori ionici

Ca^{2+} , Mg^{2+} (indurenti dell'acqua)
scambiati con Na^+ ... reversibile

essiccatori

le zeoliti perdono acqua di cristallizzazione se riscaldate, e la possono riassorbire in ambiente umido

catalizzatori



la zeolite può essere arricchita di ioni acidi (per es. NH_4^+) o basici

questo provoca un effetto di catalisi acida, o basica sui substrati che entrano nei canali



altissima superficie attiva

buona resistenza al riscaldamento

selettività sui prodotti della reazione, in base alle dimensioni e alla forma dei canali



per es. toluene + metanolo produce solo p-xylene, che passa più facilmente del m- e dell'o-

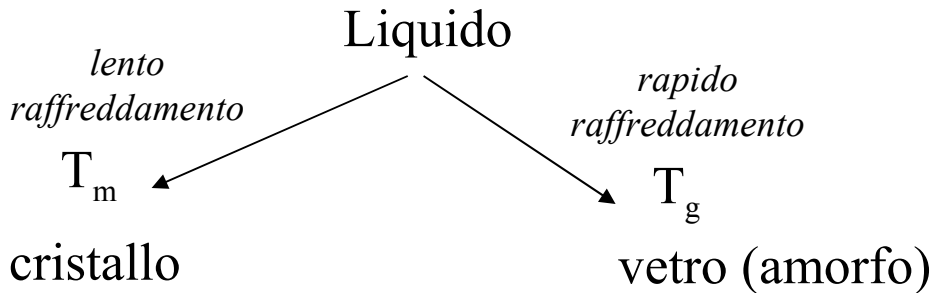
effetto di concentrazione

Preparazione: cristallizzazione da soluzioni acquose...
in presenza di molecole organiche che orientano verso particolari tipi di struttura.

Vetro



liquido viscoso, raffreddato sotto la sua temperatura di fusione



Ordinato a scala atomica, disordinato su scala macroscopica

Alto gap tra le “bande”

basso assorbimento

Omogeneo su scala 500 nm

basso scattering

Trasparente

SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 reticolanti

Ba, Ca, Li, Na, K modificatori del reticolo

Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn coloranti

↓
rosso

↓
blu

↓
verde

↓
viola

↓
marrone