

Dip. di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

Università Federico II di Napoli

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica

Corso di “Materiali” (A.A. 2023/24)

(Prof. Fabio Iucolano)

*Proprietà fisiche e meccaniche
dei Materiali Ceramici*



Proprietà dei MC

- Generalità -

Le proprietà fisiche e meccaniche dei MC sono una manifestazione della **forza del legame chimico**, ma sono anche fortemente influenzate dai **difetti** e dalla **porosità** presenti nella loro struttura.

Proprio a causa dei loro legami (**ionico** e **covalente**), i materiali ceramici presentano una sostanziale assenza di plasticità (dovuta ai vincoli di **elettroneutralità** e **direzionalità**) e dunque un **comportamento fragile**.

COMPOSTO CERAMICO	ATOMI DI LEGAME	DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITA'	% di CARATTERE IONICO	% di CARATTERE COVALENTE
Biossido di zirconio, ZrO_2	Zr-O	2.3	73	27
Ossido di magnesio, MgO	Mg-O	2.2	69	31
Ossido di alluminio, Al_2O_3	Al-O	2.0	63	37
Biossido di silicio, SiO_2	Si-O	1.7	51	49
Nitrato di silicio, Si_3N_4	Si-N	1.3	34.5	65.5
Carburo di silicio, SiC	Si-C	0.7	11	89



Proprietà fisiche dei MC

- Generalità -

- Essendo i loro legami altamente stabili, come si è visto prima, i ceramici presentano **punti di fusione molto alti e grande stabilità chimica.**
- L'assenza di elettroni liberi rende i ceramici cattivi conduttori elettrici, per cui trovano importanti applicazioni come **isolanti elettrici** e, quando il gap energetico tra banda di valenza e banda di conduzione è piccolo, **come semiconduttori.**
- Alcune ceramiche, come il nitrato di alluminio e il carburo di silicio, hanno **un'elevata conducibilità termica**, mentre altre, come la zirconia, hanno una **conducibilità molto bassa.** Tali differenze, spesso molto marcate, dipendono dalla natura del legame, dalla tipologia di cella elementare e dalla natura chimica dell'elemento coinvolto nel legame (in particolare dal peso dell'atomo).



Proprietà fisiche dei MC

- Generalità -

COMPOSTO CERAMICO	FORMULA	PUNTO DI FUSIONE (°C)
Carburo di afnio	HfC	4150
Carburo di titanio	TiC	3120
Carburo di tungsteno	WC	2850
Ossido di magnesio	MgO	2798
Biossido di zirconio	ZrO ₂	2750
Carburo di silicio	SiC	2500
Carburo di boro	B ₄ C ₃	2450
Ossido di alluminio	Al ₂ O ₃	2050
Nitruro di silicio	Si ₃ N ₄	1900
Biossido di silicio	SiO ₂	1715
Biossido di titanio	TiO ₂	1605

Conducibilità termica (λ) di alcuni MCA a 20°C (W/m*K)

Alumina	Alumina	Alumina	Alumina	Zirconia	Silicon nitride	Aluminum nitride	Boron nitride	Silicon carbide	Boron carbide
Al ₂ O ₃ :99.5%	Al ₂ O ₃ :99.7%	Al ₂ O ₃ :99.8%	Al ₂ O ₃ :99.99%	ZrO ₂ :	Si ₃ N ₄ :	AlN:99.0% and above	BN:99.5% and above binderless	SiC:	B ₄ C: 98.5%
30		28	33	3	13	160	63	150	20



$$\lambda_{rame} = 400 \text{ W/m}^*\text{K}$$

$$\lambda_{diamante} = 1600 \text{ W/m}^*\text{K}$$



Proprietà fisiche dei MC

- Densità -

I MCA sono mediamente più densi dei MCT, con valori che vanno **da un minimo di 2,7 g/cm³** per il Si₃N₄ povero di additivi **ad un massimo 5,75 g/cm³** per la zirconia.

Esempio: porcellana $\approx 2.4 \text{ g/cm}^3$, mattone laterizio $\approx 1,7 \text{ g/cm}^3$.



La moderata densità delle varie forme di **nitruro di silicio** rende tale materiale molto adatto allo sviluppo di componenti di **motori avanzati**, in quanto, oltre a garantire ottime prestazioni in termini di resistenza termica e meccanica, concorre alla **diminuzione del peso complessivo** del blocco motore di un veicolo.

<i>Materiali</i>	<i>Densità</i>
– Nitruro di silicio (Si ₃ N ₄)	2,7-3,3 g/cm ³
– Zirconia (ZrO ₂)	5,75 g/cm ³
– Carburo di silicio (SiC)	3,1-3,3 g/cm ³
– Allumina (Al ₂ O ₃)	3,97 g/cm ³
– Silice vetrosa (SiO ₂)	2,2 g/cm ³
– Mullite (3Al ₂ O ₃ – 2SiO ₂)	2,8 g/cm ³
– Ossido di magnesio (MgO)	3,58 g/cm ³

Un ulteriore impiego del nitruro di silicio è la realizzazione di **pale per turbine** (sia industriali che per propulsori aeronautici), che presentano condizioni operative molto severe.



Proprietà fisiche dei MC

- Dilatazione termica lineare -

Il **coefficiente di dilatazione termica lineare** (α) di un materiale è strettamente legato alla natura del legame chimico e alla struttura cristallina. L'aumento di volume in seguito all'incremento della temperatura è manifestazione dell'aumento **dell'agitazione termica** degli atomi rispetto alla loro posizione di equilibrio a bassa temperatura.

METALLI	α [mm/mK 10^{-6}]	CERAMICI	α [mm/mK 10^{-6}]
Alluminio	23,6	Magnesia	13,5
Ottoni	20,0	Zirconia stabilizzata	10,0
Rame	16,5	Allumina	8,8
Acciai	12-16	Spinello	7,6
Tungsteno	4,5	Mullite	5,3
-	-	Carburo di silicio	4,7
-	-	Cordierite	2,0
-	-	Vetro di silice	0,6



I MCA a **carattere prevalentemente ionico** (i primi tre) hanno un coeff. di dilatazione maggiore



Proprietà fisiche dei MC

- Dilatazione termica lineare -

- Nel **confronto con i metalli**, si osservano dilatazioni termiche mediamente inferiori, il che costituisce una profonda difficoltà nella progettazione ingegneristica, soprattutto quando vi sia la necessità di impiegare simultaneamente entrambi i materiali.
- Si noti l'**elevato coefficiente di dilatazione della magnesia**, che giustifica il perché i refrattari magnesiaci hanno una bassa resistenza agli sbalzi termici!!!

METALLI	α [mm/mK 10^{-6}]	CERAMICI	α [mm/mK 10^{-6}]
Alluminio	23,6	Magnesia	13,5
Ottoni	20,0	Zirconia stabilizzata	10,0
Rame	16,5	Allumina	8,8
Acciai	12-16	Spinello	7,6
Tungsteno	4,5	Mullite	5,3
-	-	Carburo di silicio	4,7
-	-	Cordierite	2,0
-	-	Vetro di silice	0,6



Nei vetri i legami hanno **angoli variabili**, e dunque l'agitazione termica non si traduce in evidenti dilatazioni!



DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Comportamento meccanico dei MC

- Generalità -



Nel caso dei **materiali metallici**, i valori di resistenza meccanica (in particolare la **tensione di snervamento**) ottenuti mediante una prova di trazione sono circa uguali a quelli ottenuti con una prova di compressione.

Nel caso dei **materiali ceramici** la resistenza misurata con prove a compressione è 5-15 volte superiore rispetto a quella misurata mediante prove a trazione!!



Ciò è dovuto alla presenza di difetti e micro-cricche che, sotto sforzo di compressione, si propagano in modo stabile e lento, disponendosi in modo parallelo alla direzione di applicazione del carico, fino a determinare lo sgretolamento di una zona.

Lo sforzo di trazione invece amplifica la propagazione del difetto, e porta dunque ad una rottura di schianto.



DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Comportamento meccanico dei MC

- Probabilità di rottura -

La resistenza dei ceramici si valuta spesso in **termini statistici**. Quando si utilizzano materiali fragili non è infatti possibile definire un valore preciso del carico di rottura, si deve piuttosto parlare della **probabilità** che un determinato campione abbia un dato carico di rottura o una data resistenza.



Esiste dunque una **probabilità di rottura P_r**

La probabilità di rottura è legata alla **distribuzione della dimensione dei difetti** ed alla **probabilità di trovare difetti di determinate dimensioni**.



La distribuzione della dimensione dei difetti comporta che **campioni più grandi si rompano mediamente sotto carichi minori**, in quanto esiste una maggiore probabilità che contengano difetti più grandi.



Comportamento meccanico dei MC

- Probabilità di sopravvivenza -

$$P_S(V_0) = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

Rappresenta la frazione di campioni identici di volume V_0 che resiste ad un carico a trazione σ (m e σ_0 sono costanti caratteristiche del materiale).

- Per $\sigma=0$ $P_S=1$ \Rightarrow **tutti i campioni restano integri**
- Per $\sigma \rightarrow \infty$ $P_S \rightarrow 0$ \Rightarrow **nessun campione resta integro** (al crescere di σ diminuisce il numero di campioni che sopravvivono)
- Per $\sigma=\sigma_0$ $P_S=1/e = 0.37$ \Rightarrow σ_0 rappresenta il valore dello sforzo che permette la sopravvivenza del 37% dei campioni.
- m rappresenta la rapidità con cui P_S diminuisce quando $\sigma \rightarrow \sigma_0$

La costante m si chiama Modulo di Weibull.

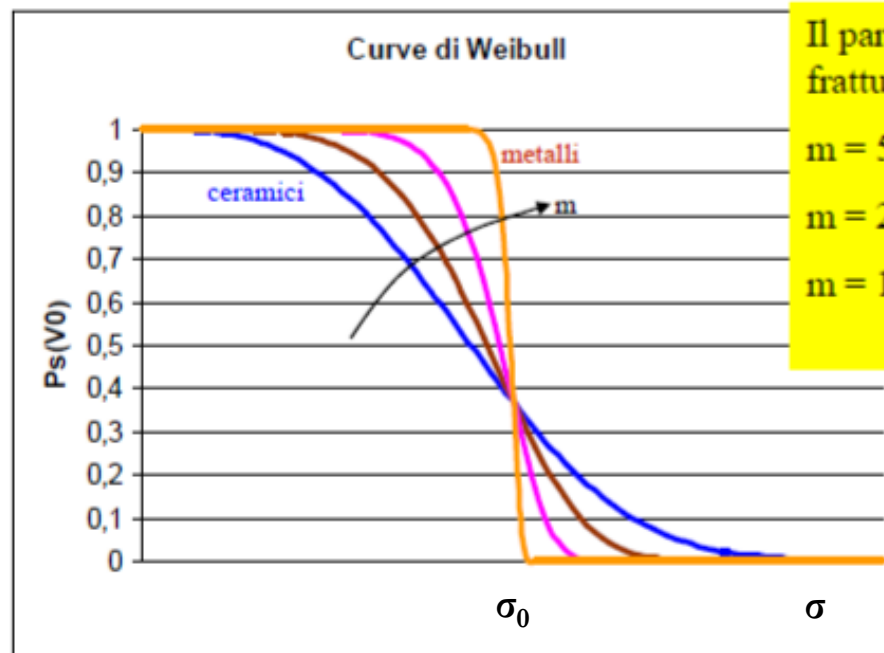


Comportamento meccanico dei MC

- Probabilità di sopravvivenza -



Più piccolo è «m», maggiore è la variabilità della resistenza; più grande è «m», più uniforme è il comportamento a frattura.



Il parametro m è caratterizzante del comportamento a frattura dei materiali:

$m = 5$ per i materiali ceramici tradizionali

$m = 20$ per i materiali ceramici avanzati

$m = 100$ per i metalli

$$P_s(V_0) = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$



Proprietà meccaniche dei MC

- Tenacità -

La **tenacità** è definita come la capacità di un materiale di assorbire energia, spendendola nella sua deformazione (rappresenta, in sostanza, l'area sottesa dalla curva sforzo-deformazione).

La scarsa tenacità di un materiale può portare ad una rottura di tipo fragile (la superficie della frattura è accompagnata da una trascurabile deformazione plastica del materiale nel suo intorno) che si svolge in due fasi: **innescò della cricca** (rottura locale) e **propagazione della cricca** (se il materiale è privo di tenacità la rottura procede rapidamente e con un minimo dispendio di energia).



Per aumentare la tenacità dei materiali ceramici è possibile inserire nelle matrici ceramiche dei rinforzi, quali fibre o particelle, ottenendo così dei **compositi ceramici «rinforzati»**.

Lo scopo è quello di **modificare la direzione e l'energia della cricca** mediante una interazione dei rinforzi con l'apice della cricca stessa. In altre parole la cricca deve essere rallentata, deviata nella direzione e se possibile ramificata in cricche più piccole.

Possibili meccanismi

1. Deviazione del fronte della cricca
2. Schermatura dell'apice della cricca.



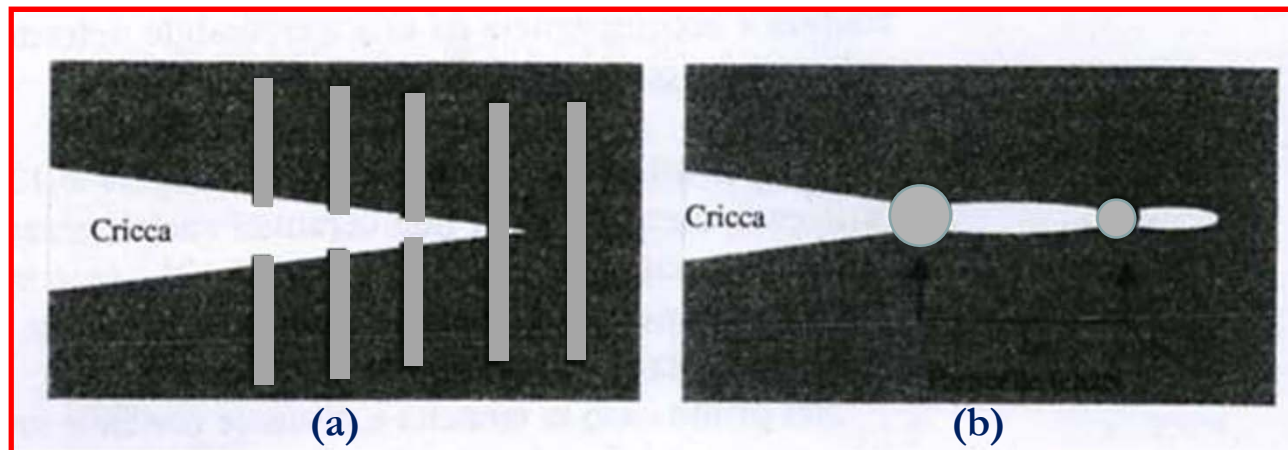
DI
C
Ma
PI

Dipartimento
di Ingegneria Chimica,
dei Materiali e della
Produzione Industriale
Università degli Studi
di Napoli Federico II

Proprietà meccaniche dei MC

- Ceramici rinforzati -

Interazione della cricca con un fascio di fibre (a) e con alcune particelle (b)



Le fibre, dopo alcune rotture, sostengono la lesione mediante un meccanismo a “ponte” (bridge action).

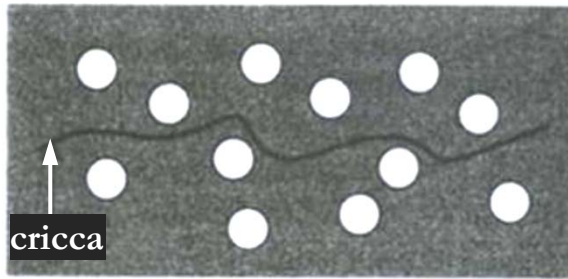
Le particelle smorzano l'energia della cricca, assorbendone una parte ed utilizzandola mediante deformazione plastica.



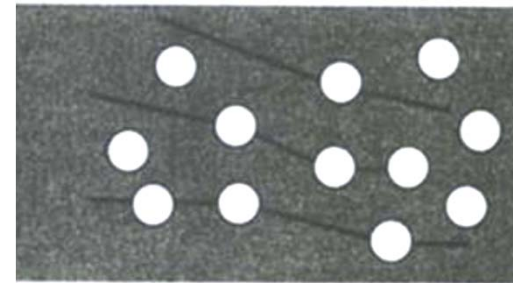
Proprietà meccaniche dei MC

- Ceramici rinforzati -

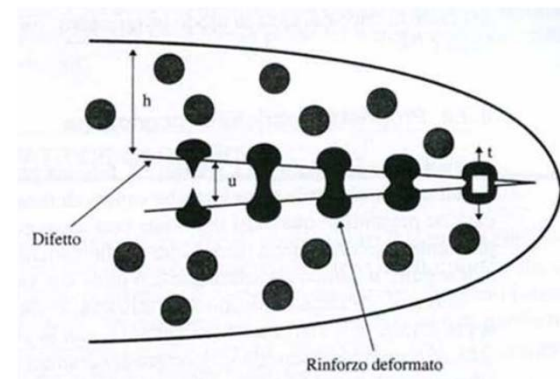
Interazione della cricca con alcune particelle di rinforzo



La fase dispersa di rinforzo modifica il percorso della cricca, rendendolo più tortuoso e lungo.



Le particelle, se colpite dall'apice della cricca, possono essere a loro volta spezzate ed opporre la propria tenacità contribuendo alla riduzione dell'energia residua.



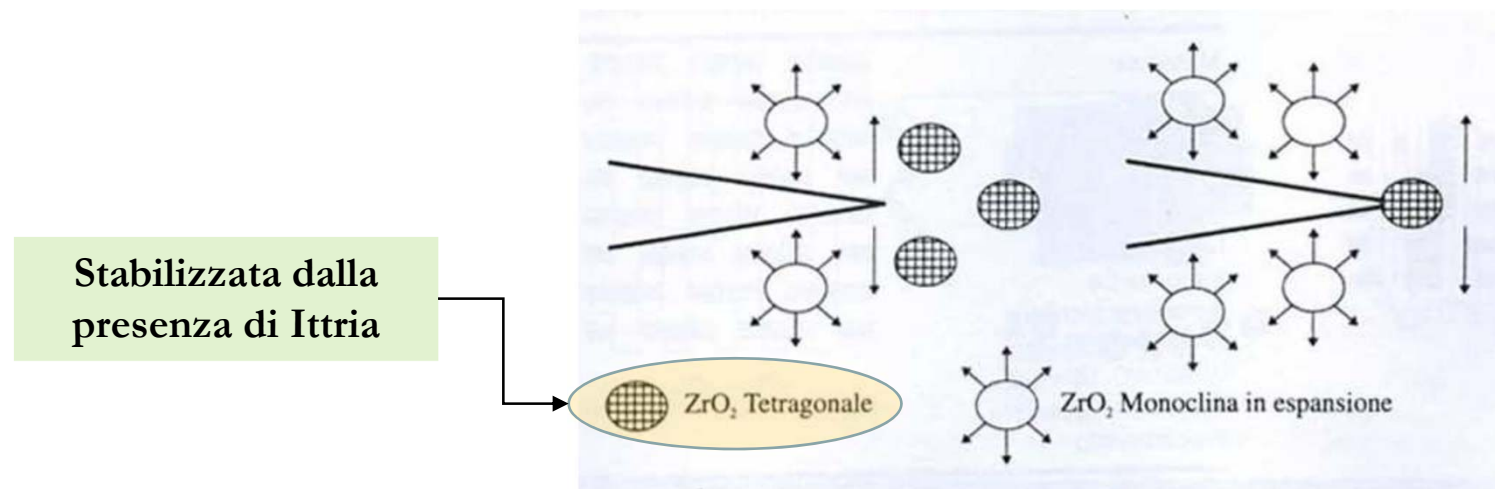


Proprietà meccaniche dei MC

- Ceramici rinforzati -

Un'altra possibilità di schermatura dell'apice della cricca risiede nel modificare *in situ* le caratteristiche del materiale mediante una transizione di fase indotta dalla cricca stessa. La transizione può interessare direttamente la matrice e in tal caso si parla di **“meccanismo auto-tenace”**.

I materiali che possono realizzare queste condizioni sono le soluzioni solide a base di **zirconia stabilizzata con ittria** ($ZrO_2 - Y_2O_3$). Queste presentano una **transizione di fase** (tetragonale-monoclinica) che può essere indotta dallo sforzo applicato alla particella stessa e che comporta un sensibile **aumento del volume** molare (dal 3% al 5%).





Proprietà meccaniche dei MC

- Ceramici rinforzati -



L'aumento del volume, se si realizza di fronte alla cricca, determina una diminuzione della tensione al suo apice e pertanto la riduce fino ad arrestare il progresso della lesione. In tal modo la cricca avanza in modo progressivo, controllato e non catastrofico!

