

LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA Direttore Prof. I. Amboni
Via Europa, 15 - Bergamo
Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara
g.pagliara@pagliara.it

17. VETROCERAMICA



PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA

Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA

Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00

C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

www.pagliara.it - pagliara@pagliara.it - pagliaraprodottichimici@registerpec.it

VETROCERAMICA

Materiale che condivide molte proprietà sia con i vetri che con le ceramiche. Sono costituiti da vetri parzialmente cristallizzati a seguito della formazione o dell'aggiunta, allo stato fuso, di "centri di cristallizzazione".

La cristallinità che si raggiunge varia dal 30 al 90%. Sono caratterizzati da coefficiente di dilatazione termica molto basso o nullo. ($< 1,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K)

Si conoscono tre tipi base:

Sistema LAS = $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ utilizzato per piani di cottura.

Sistema MAS = $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ per pannelli protettivi dei caminetti.

Sistema ZAS = $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ per ottica.

LA CRISTALLIZZAZIONE CONTROLLATA DELLA VETROCERAMICA

- In seguito alla formatura, il vetro viene riscaldato fino a ottenere una devettrificazione con riduzione della fase amorfa a non più del 50%, catalizzata da agenti nucleari (ossidi) o da microliquazioni (ottenibili in vetri con biossido di titanio)

la cinetica di cristallizzazione può essere suddivisa in due stadi:

- *la nucleazione*

- *la crescita*, che può essere:

- normale (simile alla crescita dei grani nei metalli)
- frutto di una decomposizione spinoidale

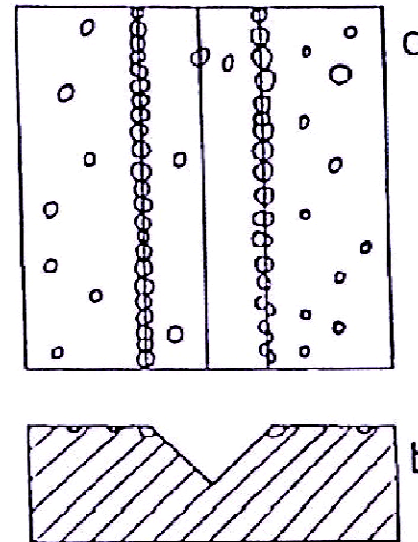
- Passaggio critico è la produzione di un gran numero di siti di nucleazione (10^{12} - 10^{15} nuclei per cm^3).

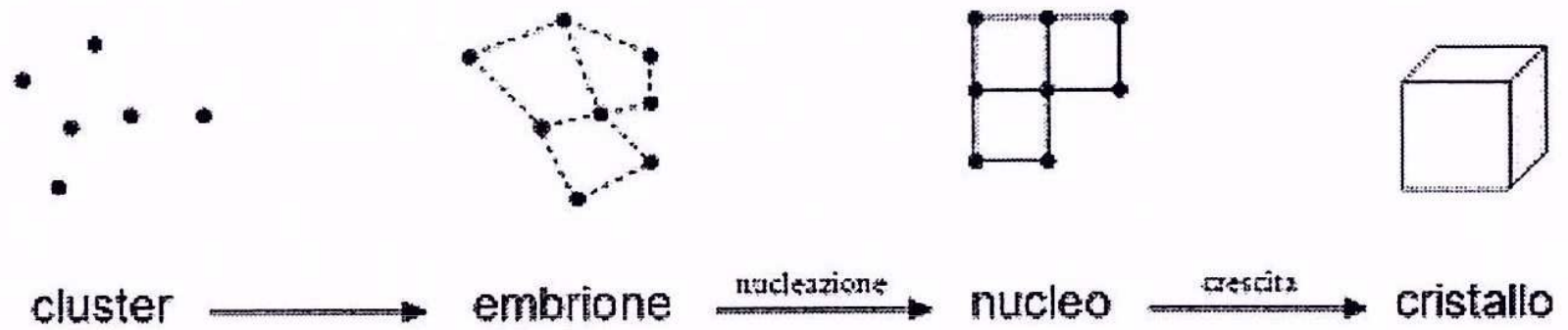
La nucleazione omogenea

Una nucleazione condotta in assenza di agenti nucleanti, quindi di tipo omogeneo, avviene spontaneamente in corrispondenza di regioni in cui tale fenomeno è termodinamicamente possibile.

due sono le zone preferenziali per la formazione di nuclei di cristallizzazione:

- le superfici di interfaccia vetro-aria
- i bordi acuminati dei grani di vetro all'interno della massa amorfa





Dinamica del processo di cristallizzazione, nel caso della *nucleazione primaria omogenea*.

La nucleazione Eterogenea

- Esistono vari metodi per ottenere la cristallizzazione in una vetroceramica, il più comune è quello di introdurre nella massa vetrosa dei microcristalli insolubili che fungono da siti di nucleazione (ad es. ossidi di Vanadio, Titanio, Cromo, Manganese, Zirconio); in questo modo si ottiene la catalisi di una nucleazione eterogenea su un substrato attivo costituito da piccoli cristalli dell'agente nucleante capaci di "indirizzare" gli atomi della matrice vetrosa verso una crescita ordinata che porta alla formazione della fase cristallina.
- Si è notato anche come l'aggiunta di P_2O_5 permetta di incrementare la densità dei siti di nucleazione

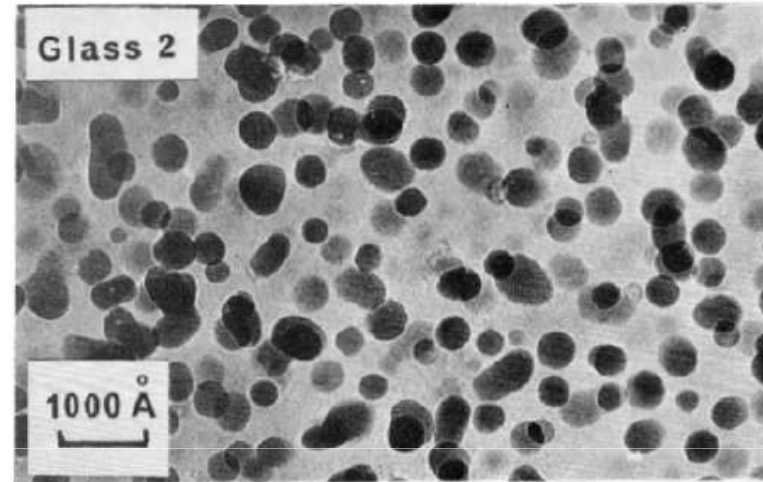


FIG. 28. The microstructure of a glass of the molecular percentage composition SiO_2 69; Li_2O 30; P_2O_5 1 after heat-treatment at $550^\circ C$ for 1 hr.

microfotografia di un vetro di composizione 69% SiO_2 , 30% Li_2O , 1% P_2O_5 dopo trattamento di 1 h a $550^\circ C$.

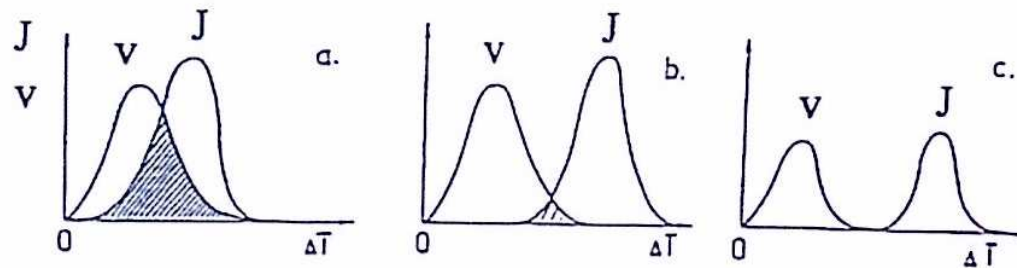
Nucleazione e Accrescimento

- ❑ La nucleazione eterogenea avviene grazie alla presenza di siti attivi per la nucleazione distribuiti uniformemente nella massa vetrosa
- ❑ Il primo studio sistematico sul processo che porta alla formazione di una fase cristallina all'interno di una massa vetrosa in raffreddamento fu condotto da Tamman.
- ❑ Una particolare ipotesi fu anche formulata in merito alla possibilità di dividere l'interno processo in due differenti stadi: la nucleazione caratterizzata dalla velocità di nucleazione J e la successiva crescita dei grani con relativa velocità di crescita v .
- ❑ L'intuizione di Tamman fu che in una massa vetrosa in raffreddamento la tendenza alla vetrificazione è tanto più accentuata quanto minore risulta essere la sovrapposizione delle curve rappresentative di J e v in un intervallo di temperatura compreso tra quella di rammollimento T_g e quella di fusione T_m .

Velocità di nucleazione e di accrescimento

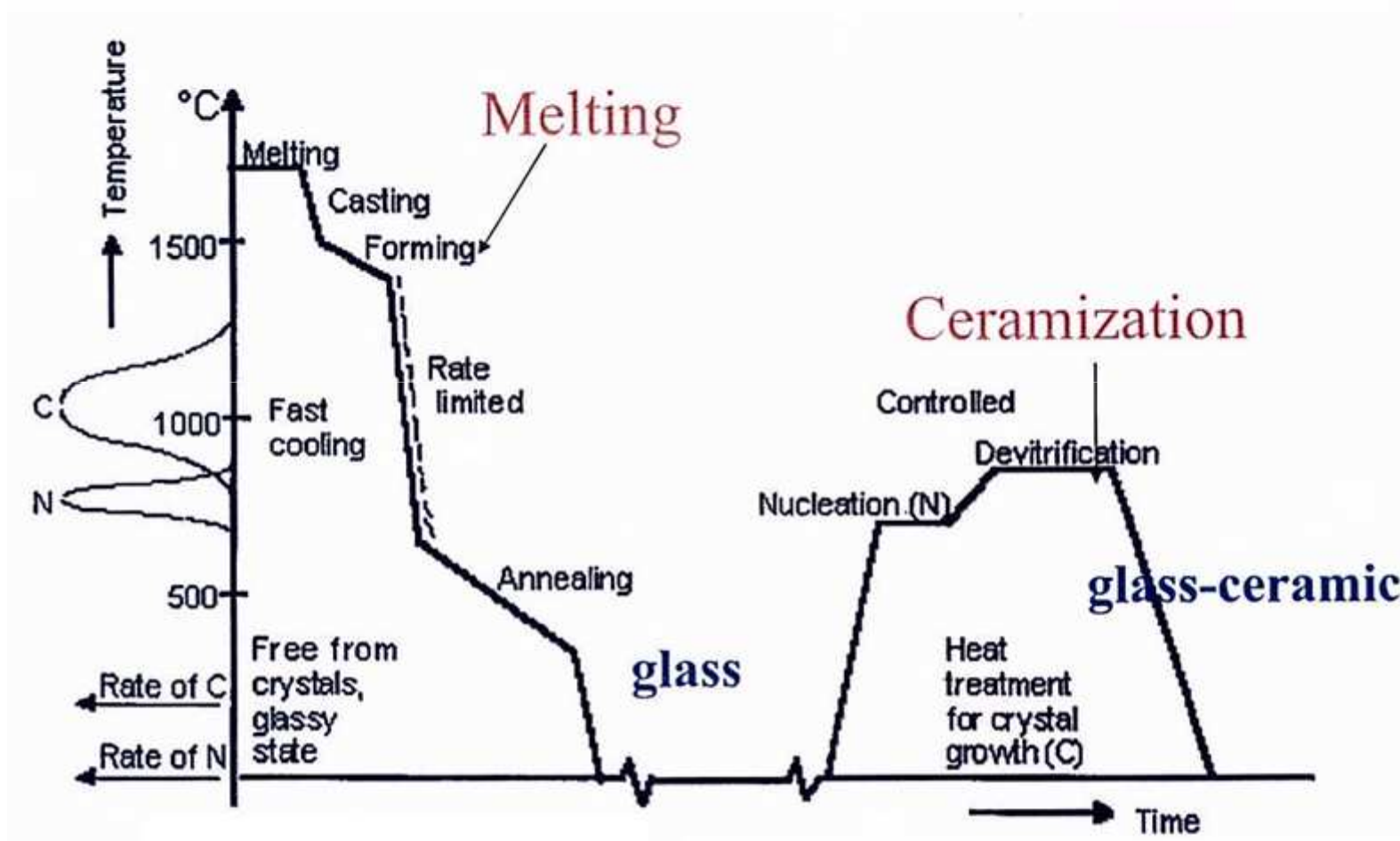
□ Esistono tre differenti tipi di approccio per la formazione di un criterio in base al quale stabilire la capacità di un fuso di formare un vetro; tuttavia i primi due si basano fondamentalmente su considerazione di tipo geometrico e strutturale (Goldschmidt's ratio, Zacharisen's rule) o sull'energia di legame, senza però prendere in considerazione la velocità di raffreddamento a cui la massa fusa è soggetta.

□ Secondo il criterio proposto da Tamman si ha formazione di un vetro quando le curve J = temperatura-velocità di nucleazione e V = temperatura-velocità di cristallizzazione non presentano sovrapposizioni; viceversa è probabile la formazione di una fase cristallina nel fuso in raffreddamento.



$\Delta T = T_m - T$ in raffreddamento

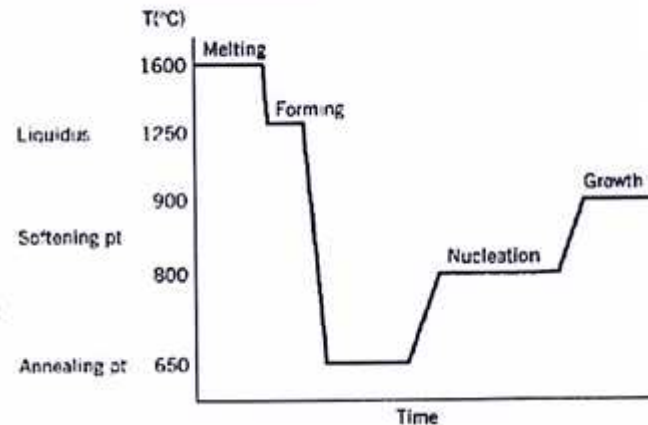
Storia termica nella produzione dei vetro ceramici



N = V
C = J

Il trattamento di devetrificazione

- Il trattamento termico che viene applicato al vetro dopo la sua formatura dal fuso per ottenere la sua ceramizzazione permette la formazione di numerosi siti di cristallizzazione a basse temperature (circa 500-600°C) e la loro crescita a spese della matrice amorfa con un secondo trattamento termico di crescita intorno ai 800°C

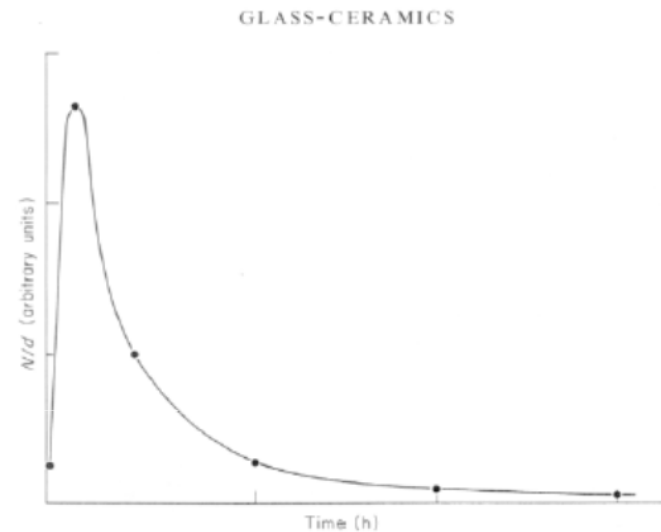


*tipico ciclo termico per una vetroceramica
 $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$*

è il trattamento termico a temperature maggiori ad essere responsabile della crescita dei grani fino ad ottenere di norma una quasi totale devetrificazione (superiore comunque al 50% del volume totale).

La cristallizzazione

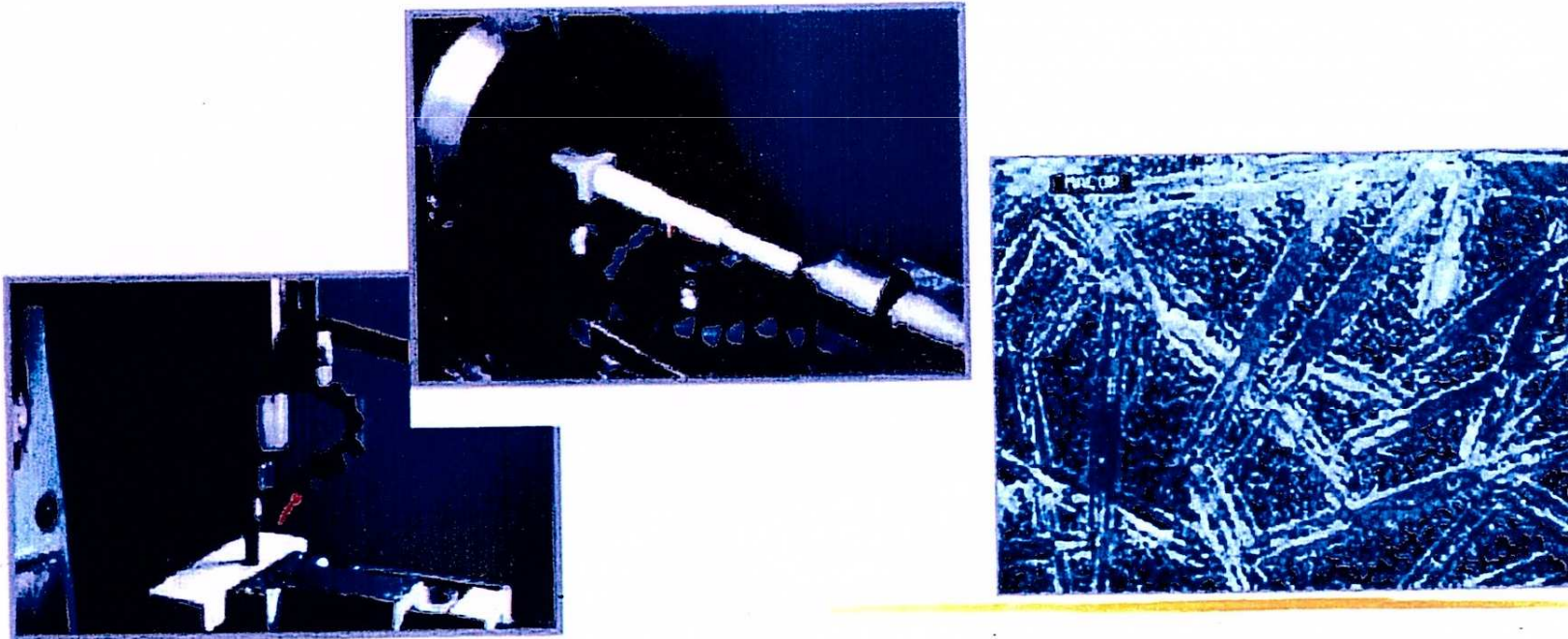
- È il trattamento finale di crescita dei cristalli, eseguito a più elevate temperature e per un tempo maggiore, a caratterizzare la microstruttura finale: un tempo di permanenza eccessivo in questa fase comporta sempre la formazione di grani troppo grandi



Rapporto tra frazione cristallizzata e diametro dei cristalli (N/d) rispetto al tempo per una vetroceramica di composizione 69% SiO_2 , 30% Li_2O , 1% P_2O_5 ; una microstruttura migliore è indicata da un incremento del rapporto N/d .

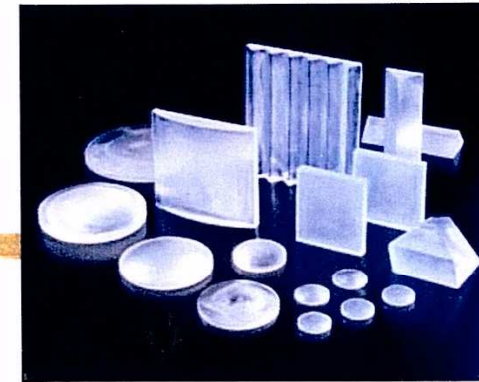
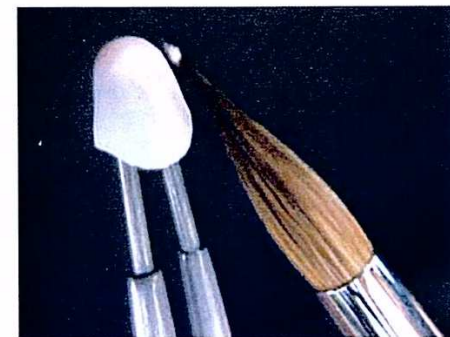
Lavorabilità dei vetroceramici

- La lavorabilità è alle macchine utensili



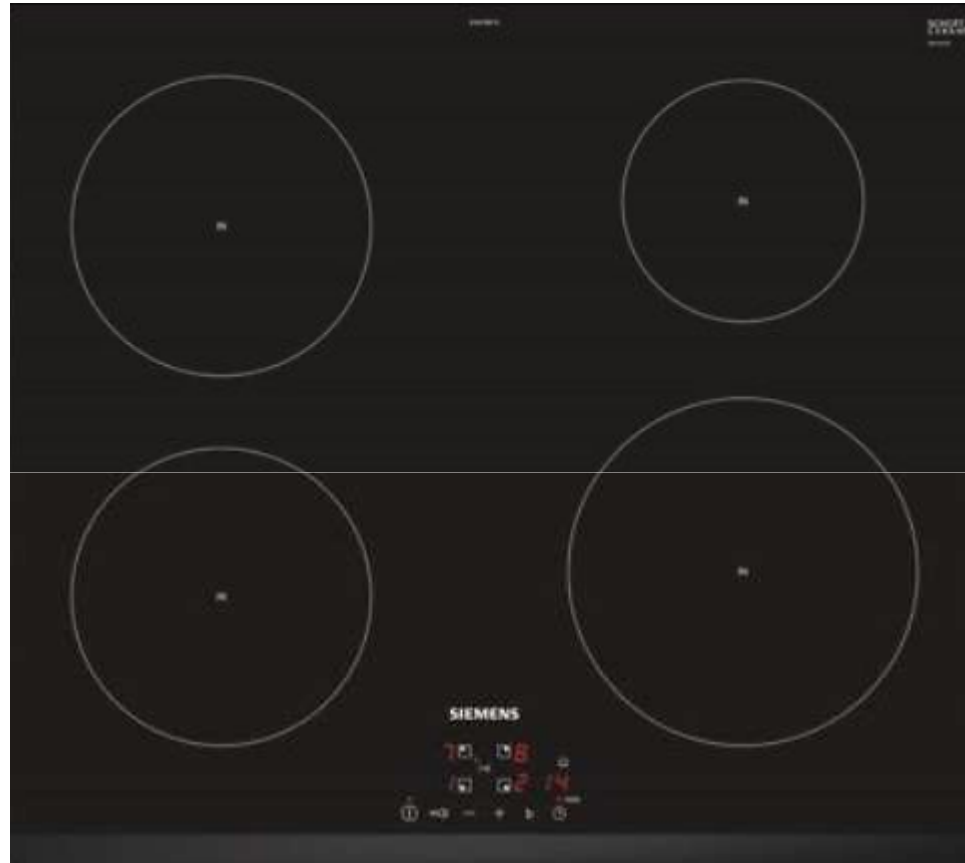
Proprietà e applicazioni

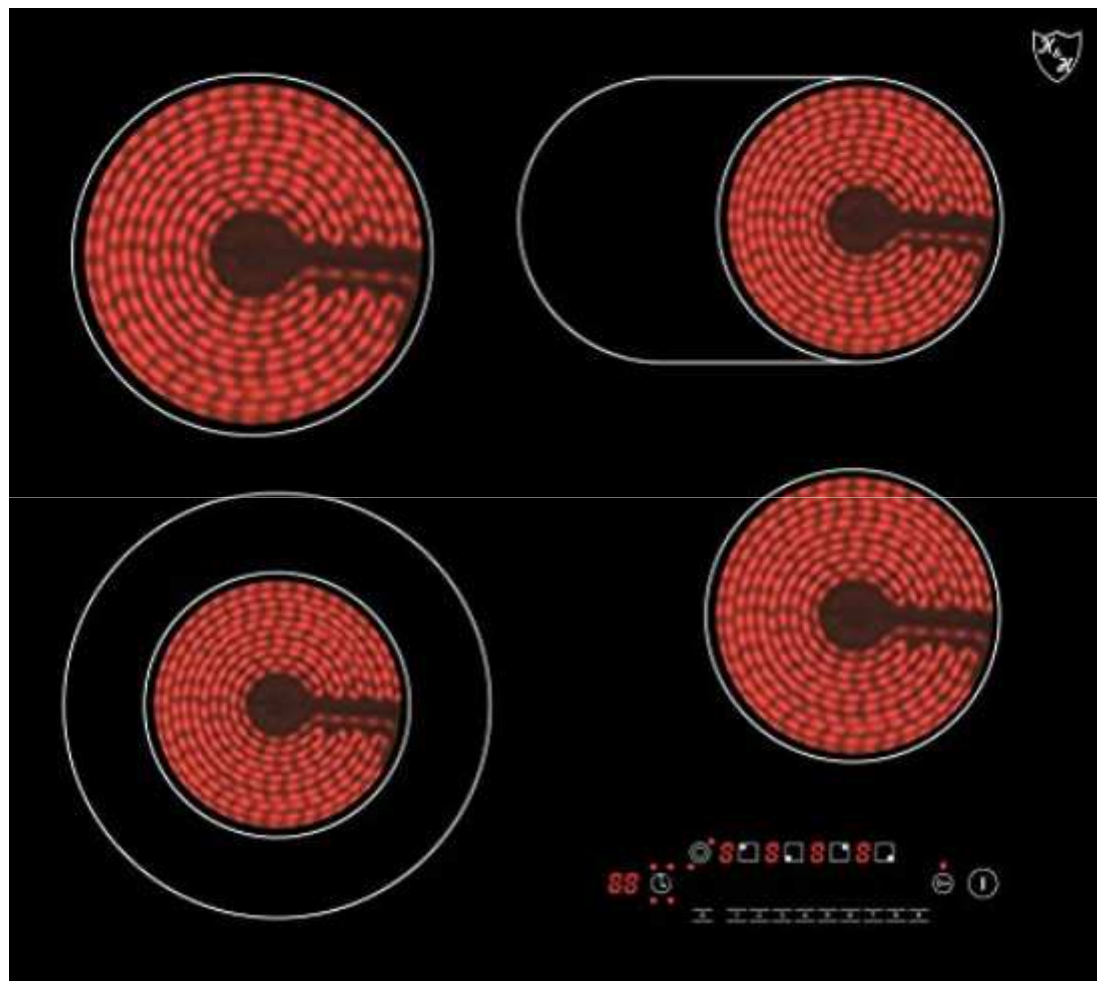
□ Dalla composizione chimica, dalla percentuale della fase vetrosa e cristallina si possono ottenere vetroceramiche con ampie variazioni di caratteristiche ottiche, elettriche, termiche e meccaniche.



Principali e applicazioni :

- piani di cottura
- articoli da cucina
- componenti per l'elettronica
- materiali di impiego medico ed odontoiatrico
- vetroceramica ad alta resistenza
- vetroceramica per l'ottica





BIBLIOGRAFIA

H. BACH – *Low Thermal Expansion Glass - Ceramics*– Springer Verl. - 2005

W. Höland – *Glass - Ceramic Thechnology* – Amez Ceramic Society – 2012

SITOGRAFIA

Licciulli – Prof. Unile – *VETROCERAMICA*

Chimicamo – *VETROCERAMICA*

Wikipedia - *VETROCERAMICA*