

LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

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

Dott. Giuseppe Pagliara
g.pagliara@pagliara.it

12. CERAMICHE TECNICHE



Pagliara
prodotti chimici spa



PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA

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

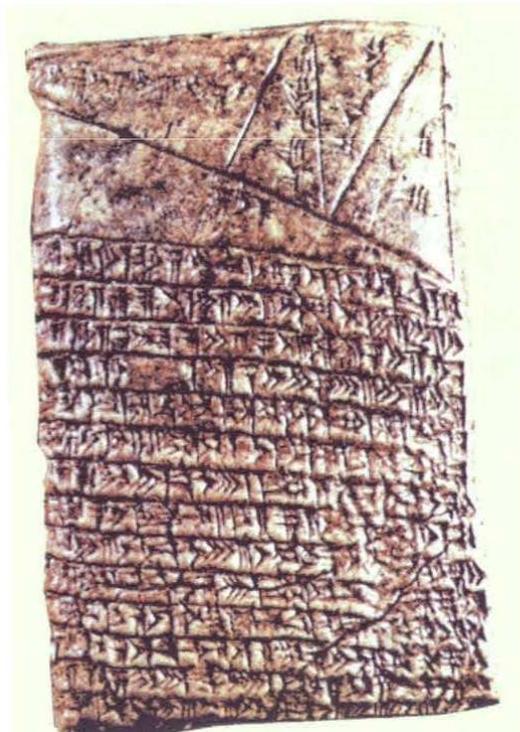
Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

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

I materiali ceramici: dalla preistoria, alle nanotecnologie



CERAMICHE

CERAMICA	COMPOSIZIONE	CARATTERISTICHE	IMPIEGHI	
STANDARD (Classica)	ARGILLOSA	BASILARI Idroplasticità Sinterizzazione Fragilità	DOMESTICA	Artistica, vasi, statue, stoviglie, sanitari, laterizi, piastrelle, vetrine, smalti porcellanati, vetro piano, vetro cavo e fibre di vetro tessili.
			INDUSTRIALE	Refrattari, isolatori, porcellana tecnica, filtri e schiume ceramiche, fibre di vetro per uso tecnico.
TECNICA	NON ARGILLOSA	STRUTTURALI Durezza, Rigidità, Resistenza meccanica, chimica, elettrica, termica.	Abrasivi, componenti meccanici, corpi macinati, scudi termici, fibre tecniche inorganiche, inserti taglienti, elettroceramica, bioceramica, compositi ceramici. Adesivi e lubrificanti solidi per alte temperature.	
AVANZATA	VARIA: OSSIDICA E NON OSSIDICA	FUNZIONALI Piezo-, Piro-, Foto- -elettricità Semiconduttori drogabili	Diodi, transistor, sensori termici e crepuscolari, ultrasuoni, rivestimenti sottili, lampade LED, dischi freni, superrefrattari, ceramica per elettronica, nanoceramiche, grafene, fullerene e per teranostica.	

CERAMICHE PROFESSIONALI

TECNICA STANDARD = Ceramica argillosa per uso ingegneristico che sfrutta le sue elevate caratteristiche basilari come durezza, resistenza meccanica, termica e chimica.

TECNICA = Ceramica non argillosa che sfrutta le sue caratteristiche strutturali a condizioni estreme e concomitanti di temperatura, pressione e ambiente aggressivo.

AVANZATA = Ceramica ossidica e non ossidica altamente ingegnerizzata che sfrutta le sue eccezionali caratteristiche funzionali per tecnologie avanzate da esse derivate.

COMPOSITI = Materiale polifasico in cui la ceramica rappresenta la matrice o il rinforzo fibroso e/o particellare.

RIVESTIMENTI SOTTILI = Deposizione di particelle ceramiche proiettate o di vapore ceramico condensato. Spessore non superiore a 10 µm.

FIBRE INORGANICHE = Da fuso vetroso o da gel filabile di precursori idrolizzabili a ossidi ceramici.

	MATERIE PRIME	FORMATURA	DENSIFICAZIONE	CARATTERISTICHE	IMPIEGHI TECNICI
TECNICHE STANDARD	Argillose	Plasticità di impasto o barbotina	Sinterizzazione Greificazione	Strutturali	Refrattari Isolatori
TECNICHE	Ossidi, ossidi misti, Boruri Carburi Nitruri	Polvere atomizzata in pressa mono assiale o isostatica, trafilatura, iniezione	Sinterizzazione	Strutturali a BT e AT	Componenti di macchine utensili scudi termici abrasivi sfere di macinazione
AVANZATE	+ Perovskiti + Spinelli + Granati	Metodi vari in collegamento con la produzione	Sinterizzazione Cristallizzazione Vetrificazione	Funzionali per elettronica e diagnostica	Ferro magnetici Semiconduttori Superconduttori Piezoelettrici Fotoelettrici Elettroluminescenti
COMPOSITI	CMC a rinforzo C/M MMC a rinforzo C CMC - CC	Pressa calda	Sinterizzazione in pressa calda + Infiltrazione metallica	Strutturali Isotrope e Anisotrope	Elementi costruttivi non fragili utensili da taglio
RIVESTIMENTI SOTTILI	Da SOL-GEL THERMAL SPRAYING PVD, CVD	Deposizione da particelle e da vapore	Laminazione Condensazione Diffusione	Estetiche e Strutturali Superficiali	Decorativi Anticorrosione Antigraffio Antiaderente
FIBRE INORGANICHE	Alcolati di M pesanti per SOL-GEL	Filatura del Gel CVD	Chimica	Strutturali	Rinforzi di CMC e MMC

**NOTE: C = Ceramica, M = Metallo, CMC = Composito a matrice ceramica, MMC = Composito a matrice metallica.
Rinforzo C = rinforzo a fibre di carbone; CC = Composito carbone/carbone.**

MATERIE PRIME PER CERAMICHE TECNICHE E AVANZATE

STANDARD
(clay Ceramic)

TECNICHE E AVANZATE
(non Clay Ceramic)

CERAMICA

PORCELLANA

GRES

TALCO

STEATITE

CROMITE

OSSIDI

OSSIDI (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , ThO_2 , BeO , TiO_2 , SiO_2)

OSSIDI MISTI (Mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; Spinello $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

Perovskiti $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, Granato $\text{Fe}_3 \text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_3$

NON OSSIDI

CARBURI (SiC , B_4C , TiC , WC , HfC , TaC , ZrC)

NITRURI (BN , AlN , Si_3N_4 , TiN , SiAlON)

BORURI (HfB_2 , NbB_2 , TiB_2 , WB , ZrB_2 , TaB_2)

BORONITRURI ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{Br}_3\text{B}_2\text{N}_4$)

SOLFURI (CaS , La_2S_3 , ThS , BaS , US)

SILICIURI (Mg_2Si , WSi_2 , TaSi_2 , MoSi_2 , ThSi_2 , VSi_2)

ELEMENTI (C , C_D , B)

DIFFERENZIAZIONI SOSTANZIALI

Le ceramiche standard (domestiche e industriali) hanno materie prime argillose che conferiscono all'impasto la plasticità necessaria per la formatura.

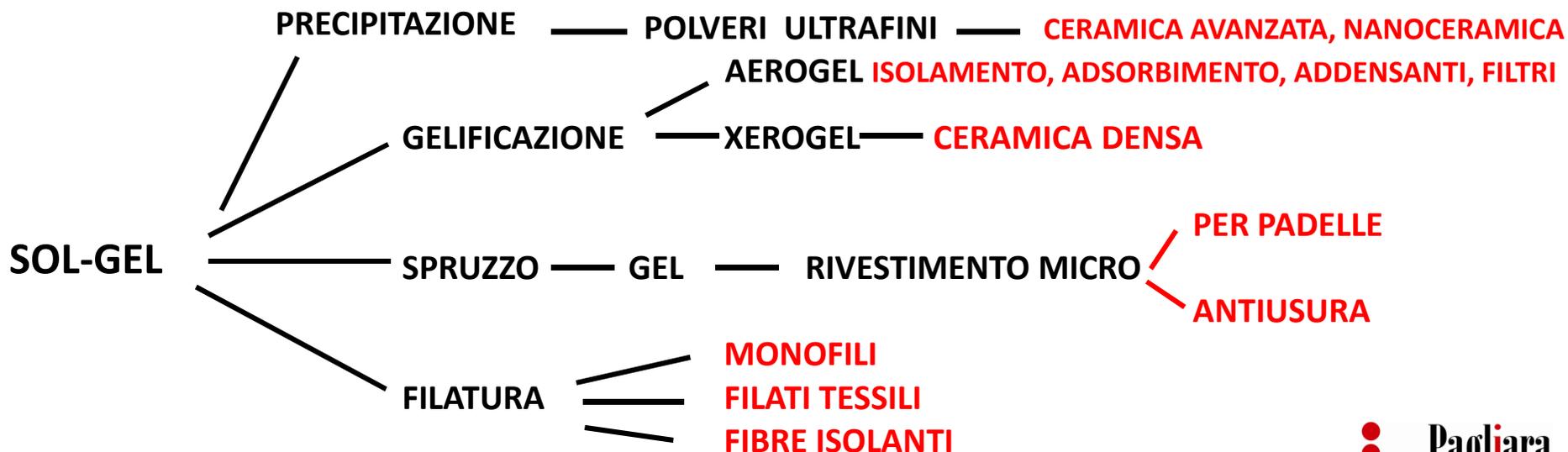
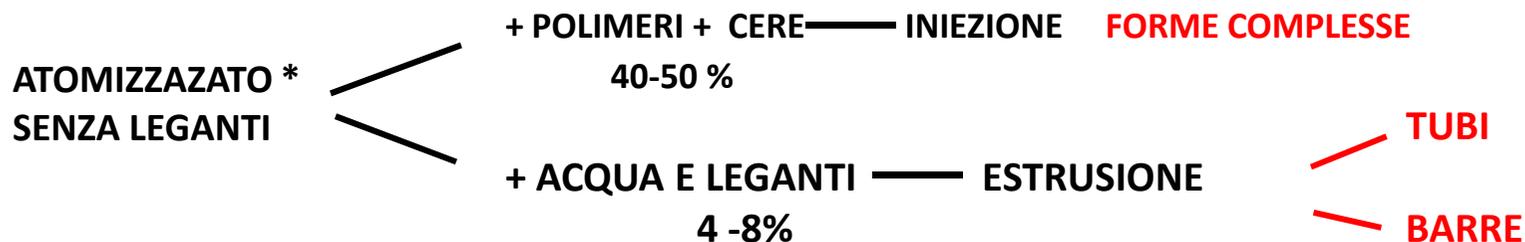
Nelle ceramiche tecniche esenti da materie prime argillose, la plasticità può essere fornita da un legante che poi brucia durante la cottura.

Nelle ceramiche avanzate e nei rivestimenti l'intero ciclo produttivo si discosta dal classico processo ceramico e spesso la produzione della materia prima è contemporanea alla formatura e alla cottura in modo tale che le diverse fasi di produzione non sono più distinguibili tra loro.

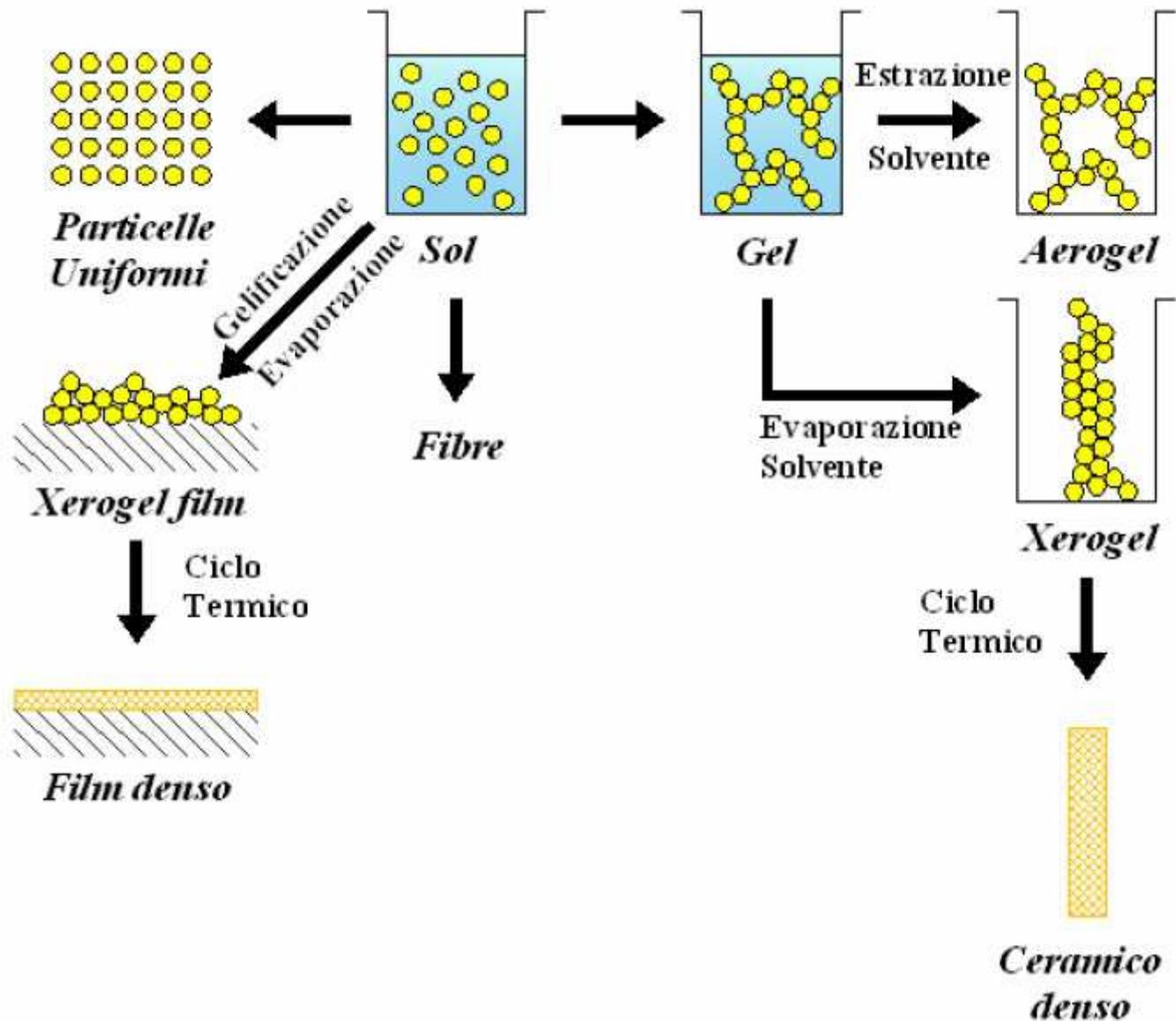
FORMATURA DELLA CERAMICA INDUSTRIALE DA MATERIE PRIME ARGILLOSE O NON ARGILLOSE RESE IDROPLASTICHE CON L'AGGIUNTA DI LEGANTI



NUOVI METODI DI FORMATURA DELLA CERAMICA TECNICA DA MATERIE PRIME NON ARGILLOSE



* Metodo NABALTEC

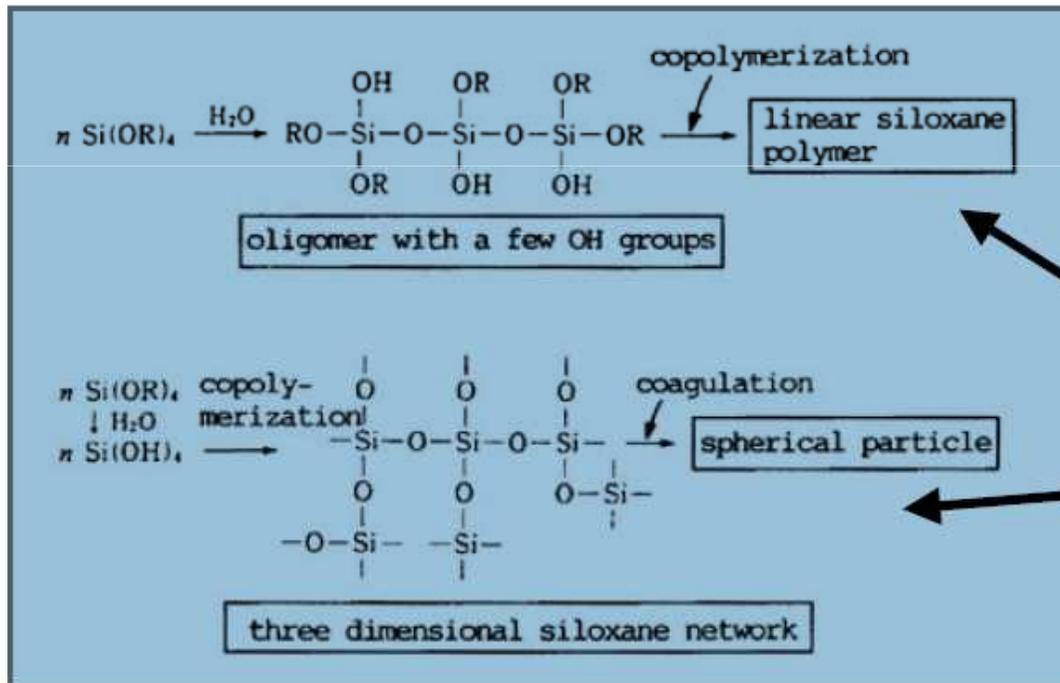


Schema di massima del processo sol-gel.

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ - TEOS

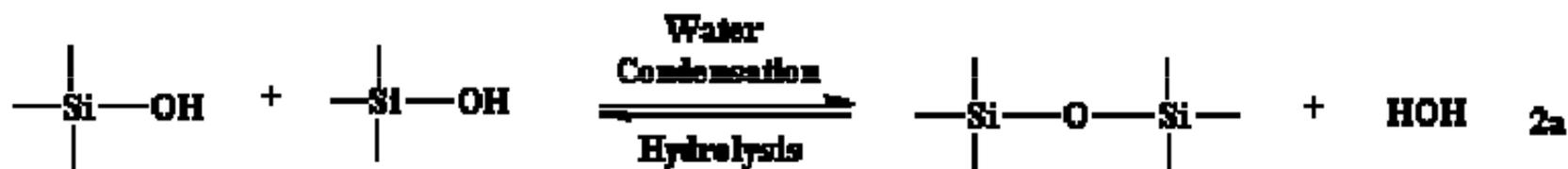
Tetraetil orto silicato

Sia l'idrolisi che la condensazione possono essere catalizzate da acidi o basi in soluzione



Quando il TEOS viene idratato in soluzione basica si forma $\text{Si}(\text{OH})_4$ che può essere polimerizzato a formare un reticolo tridimensionale. Se invece il TEOS viene idratato con una soluzione acida tende a formare polimeri reticolati nonché polimeri lineari.

Idrolisi e condensazione



Durante il processo di invecchiamento la policondensazione continua portando ad una diminuzione della densità. La rimozione del solvente dai pori del reticolo porta alla formazione di uno Xerogel.

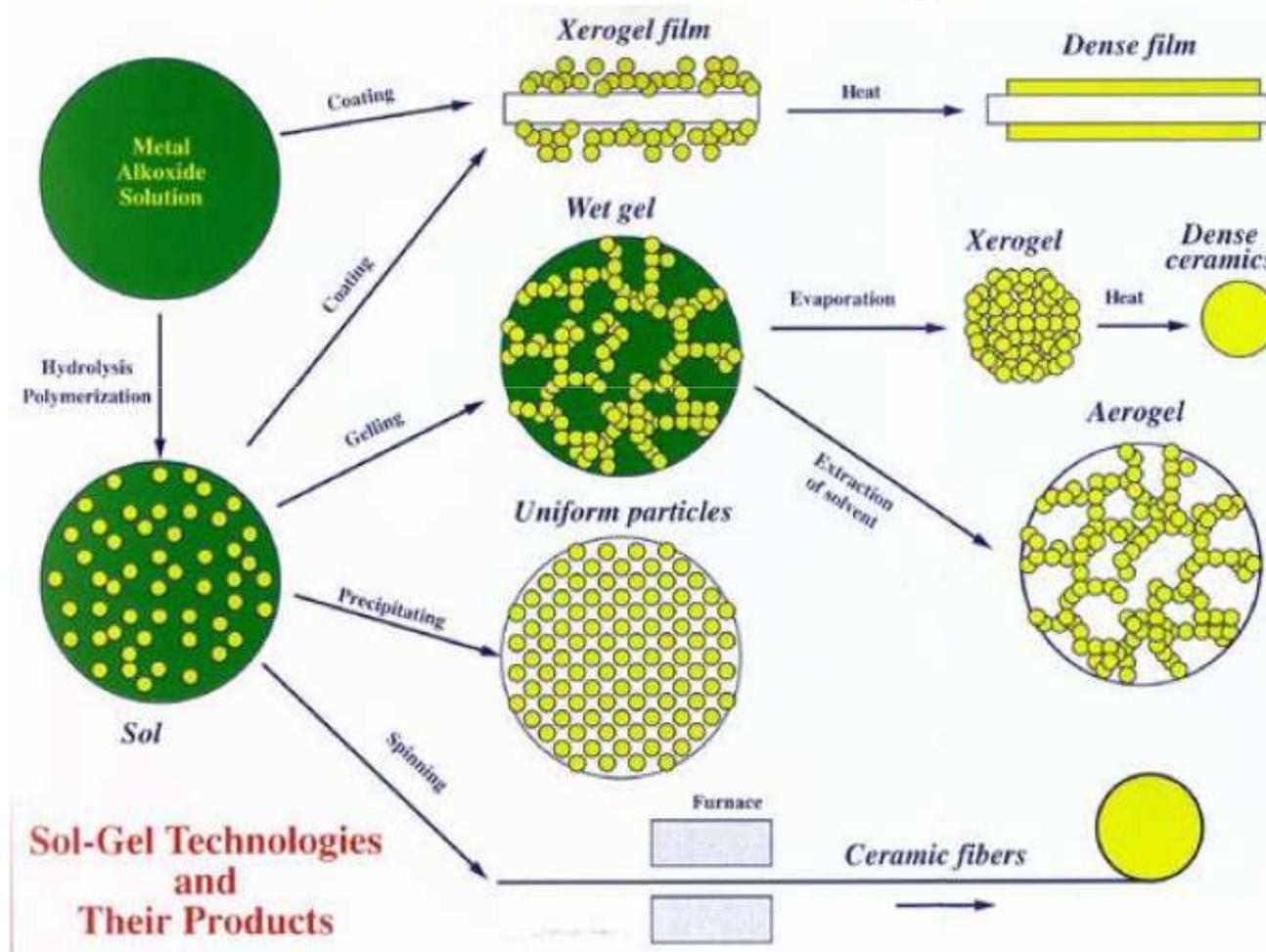
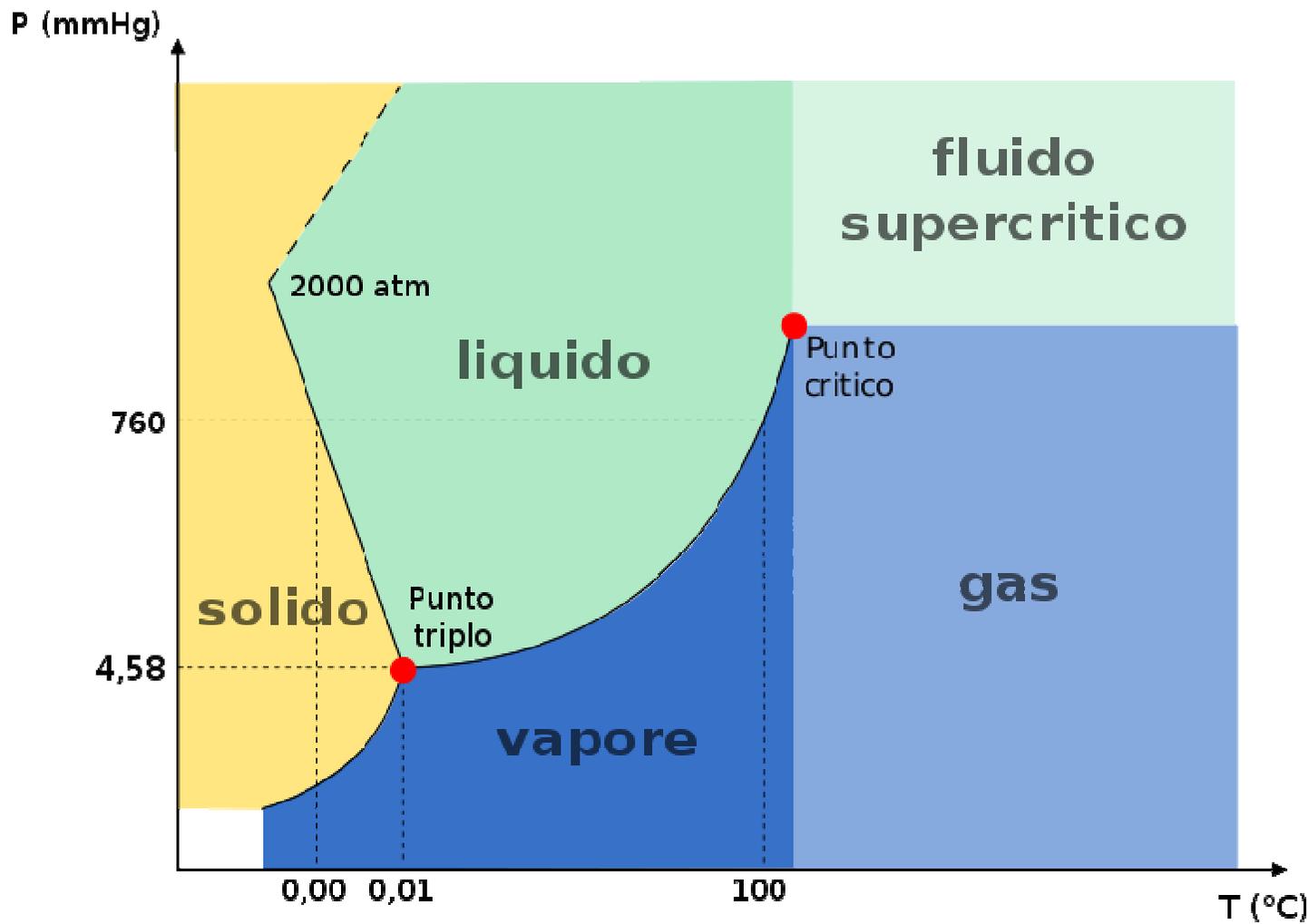
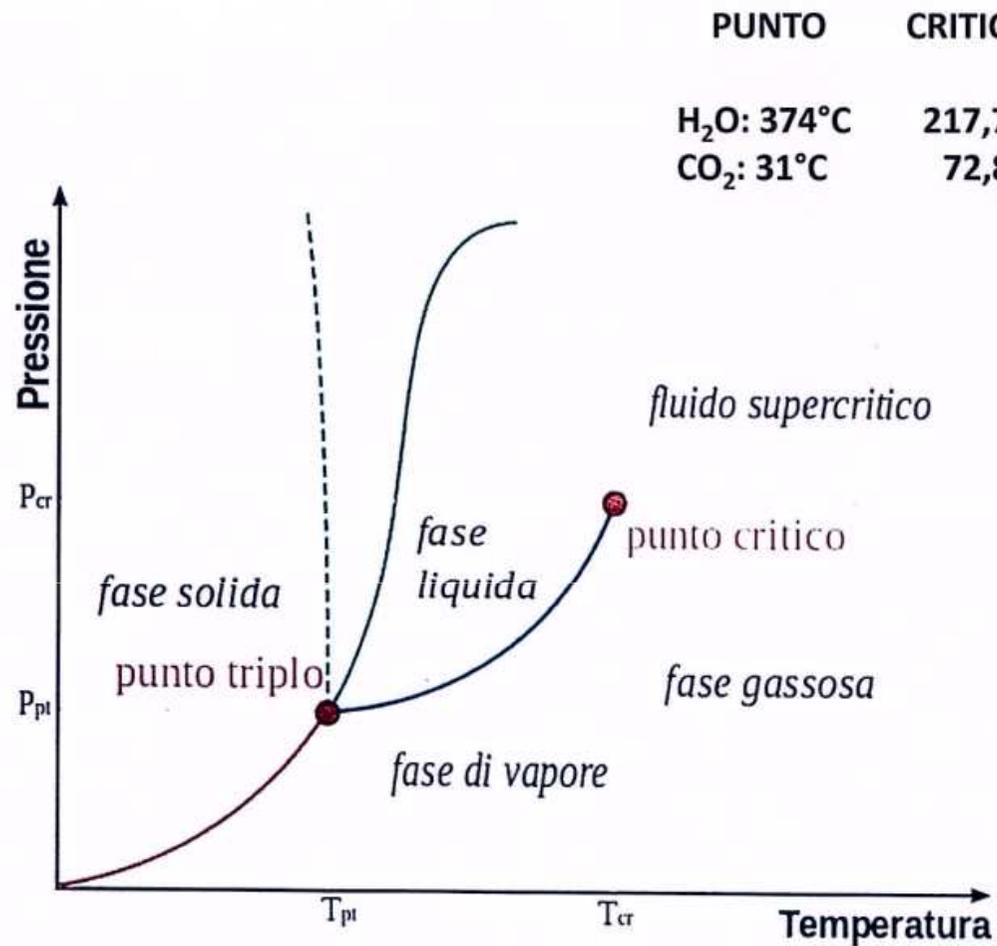


DIAGRAMMA DI FASE DELL'ACQUA

Punto Triplo : 4,58 mm Hg e 0,01°C

Punto Critico : 218 atm e 374°C





Un tipico diagramma della fasi. La linea verde tratteggiata è caratteristica del comportamento anomalo di alcune sostanze come acqua, bismuto, antimonio, gallio.

Tabella delle proprietà

Proprietà critiche di alcuni prodotti comunemente utilizzati come fluidi supercritici.

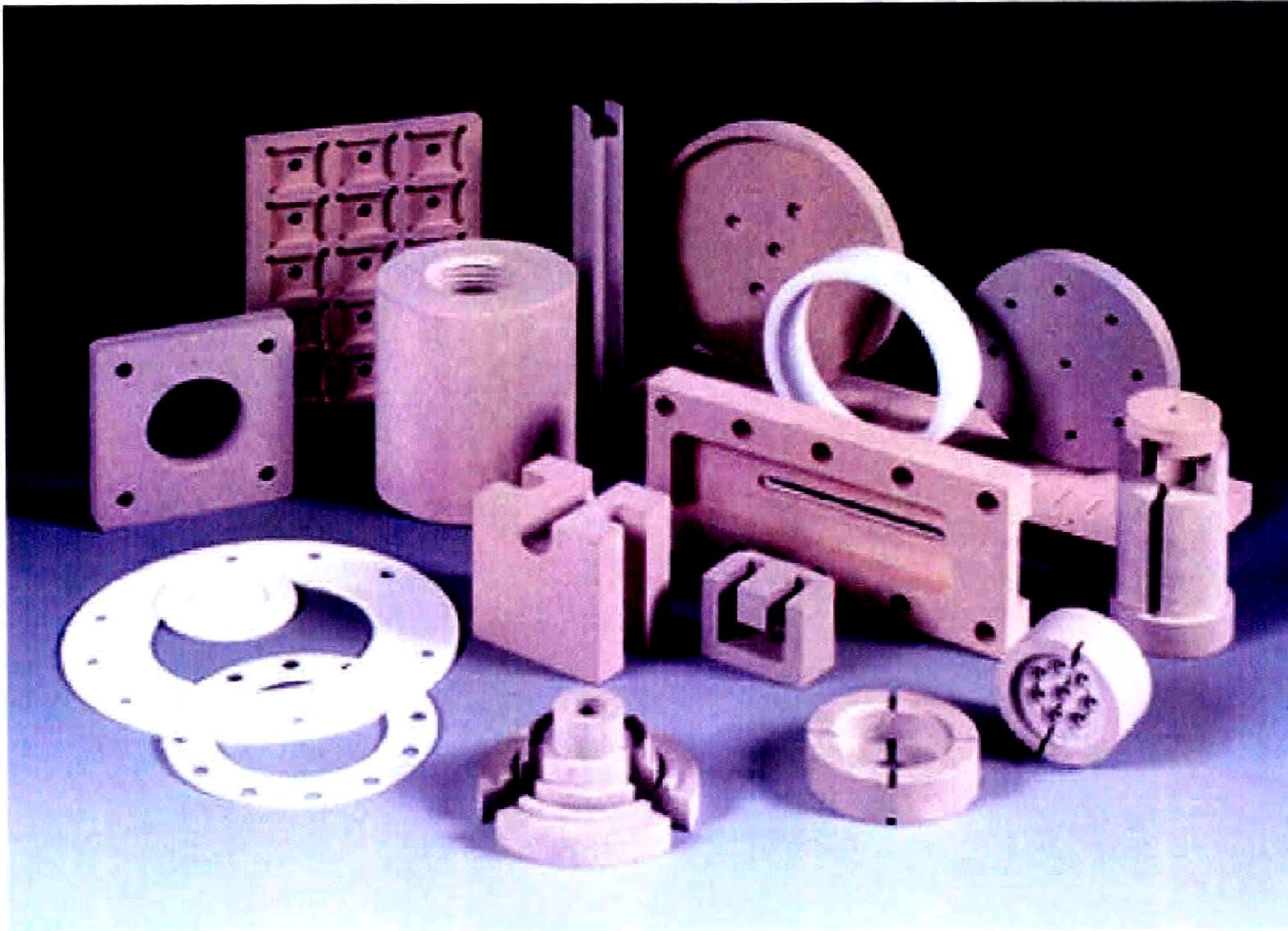
Tabella 1. Proprietà critiche di vari solventi. (Reid et al., 1987)

Solvente	Peso molecolare	Temperatura critica	Pressione critica	Densità critica
	g/mol	K	MPa (bar)	g/cm ³
Anidride carbonica (CO ₂)	44,01	304,1	7,38 (73,8)	0,469
Acqua (H ₂ O)	18,015	647,096	22,064 (220,64)	0,322
Metano (CH ₄)	16,04	190,4	4,60 (46,0)	0,162
Etano (C ₂ H ₆)	30,07	305,3	4,87 (48,7)	0,203
Propano (C ₃ H ₈)	44,09	369,8	4,25 (42,5)	0,217
Etilene (C ₂ H ₄)	28,05	282,4	5,04 (50,4)	0,215
Propilene (C ₃ H ₆)	42,08	364,9	4,60 (46,0)	0,232
Metanolo (CH ₃ OH)	32,04	512,6	8,09 (80,9)	0,272
Etanolo (C ₂ H ₅ OH)	46,07	513,9	6,14 (61,4)	0,276
Acetone (C ₃ H ₆ O)	58,08	508,1	4,70 (47,0)	0,278

CERAMICHE INDUSTRIALI STANDARD



Ceramiche Tecniche (non argillose)



CERAMICHE INDUSTRIALI STANDARD

Sfruttano le caratteristiche basilari di idroplasticità per la formatura e di sinterizzazione per la densificazione mediante cottura ad alta temperatura.

CERAMICHE TECNICHE

Agiscono in una struttura operativa che utilizza le loro caratteristiche strutturali meccaniche di durezza e resistenza all'usura a bassa o alta T o P. Per es. parti meccaniche, bioceramica, utensili da taglio, sfere di macinazione ecc.

CERAMICHE AVANZATE

Esercitano staticamente le loro funzionalità elettriche, magnetiche, ottiche, fotoelettriche, elettroniche in condizioni diverse di P e T. Per es. semiconduttori, celle fotoelettriche, celle luminescenti, elementi piezoelettrici, piroelettrici, condensatori, dielettrici, supporti di catalizzatori ecc.

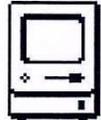
RIVESTIMENTI CERAMICI

MACRO ($> 10 \mu\text{m}$) = Prodotti verniciati a base di leganti inorganici come silicato di potassio, calce, cemento ecc.

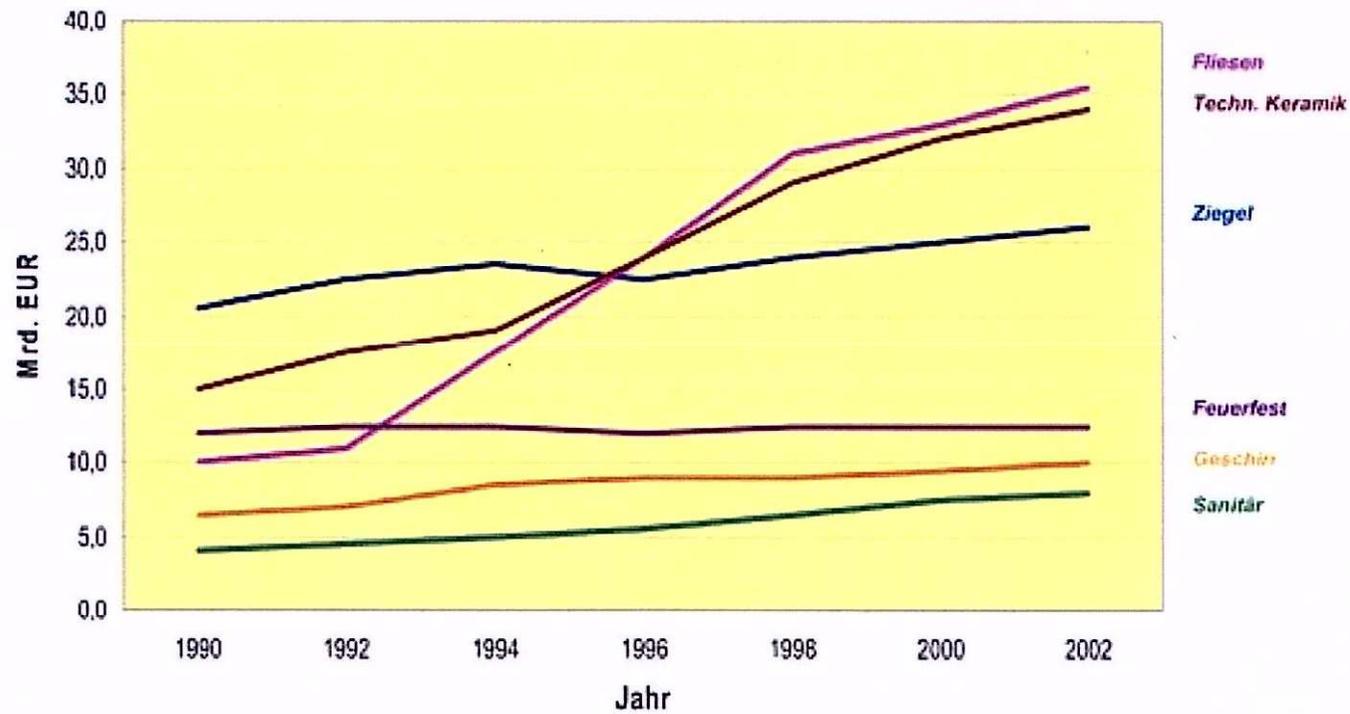
MICRO ($0,1 \div 10 \mu\text{m}$) = Depositi a spruzzo con il processo SOL-GEL a protezione del supporto.

NANO ($< 0,1 \mu\text{m}$) = Rivestimenti sottili depositi con processi APS, CVD e PVD da particelle o da vapore per conferire antiusura a componenti di motori, utensili da taglio, parti di macchine, ma anche per motivi estetici e ornamentali in alternativa alla cromatura galvanica.

Note: APS = Air Plasma Spray
CVD = Chemical Vapour Deposition
PVD = Physical Vapour Deposition

Product Area		Product
Aerospace		space shuttle tiles, thermal barriers, high temperature glass windows, fuel cells
Consumer Uses		glassware, windows, pottery, Corning® ware, magnets, dinnerware, ceramic tiles, lenses, home electronics, microwave transducers
Automotive		catalytic converters, ceramic filters, airbag sensors, ceramic rotors, valves, spark plugs, pressure sensors, thermistors, vibration sensors, oxygen sensors, safety glass windshields, piston rings
Medical (Bioceramics)		orthopedic joint replacement, prosthesis, dental restoration, bone implants
Military		structural components for ground, air and naval vehicles, missiles, sensors
Computers		insulators, resistors, superconductors, capacitors, ferroelectric components, microelectronic packaging
Other Industries		bricks, cement, membranes and filters, lab equipment
Communications		fiber optic/ laser communications, TV and radio components, microphones

Entwicklung der Weltkeramik-Umsätze [Mrd. EUR]



Quelle: c6 81 (2004) D28

Il mercato dei ceramici tecnici e avanzati valori stimati

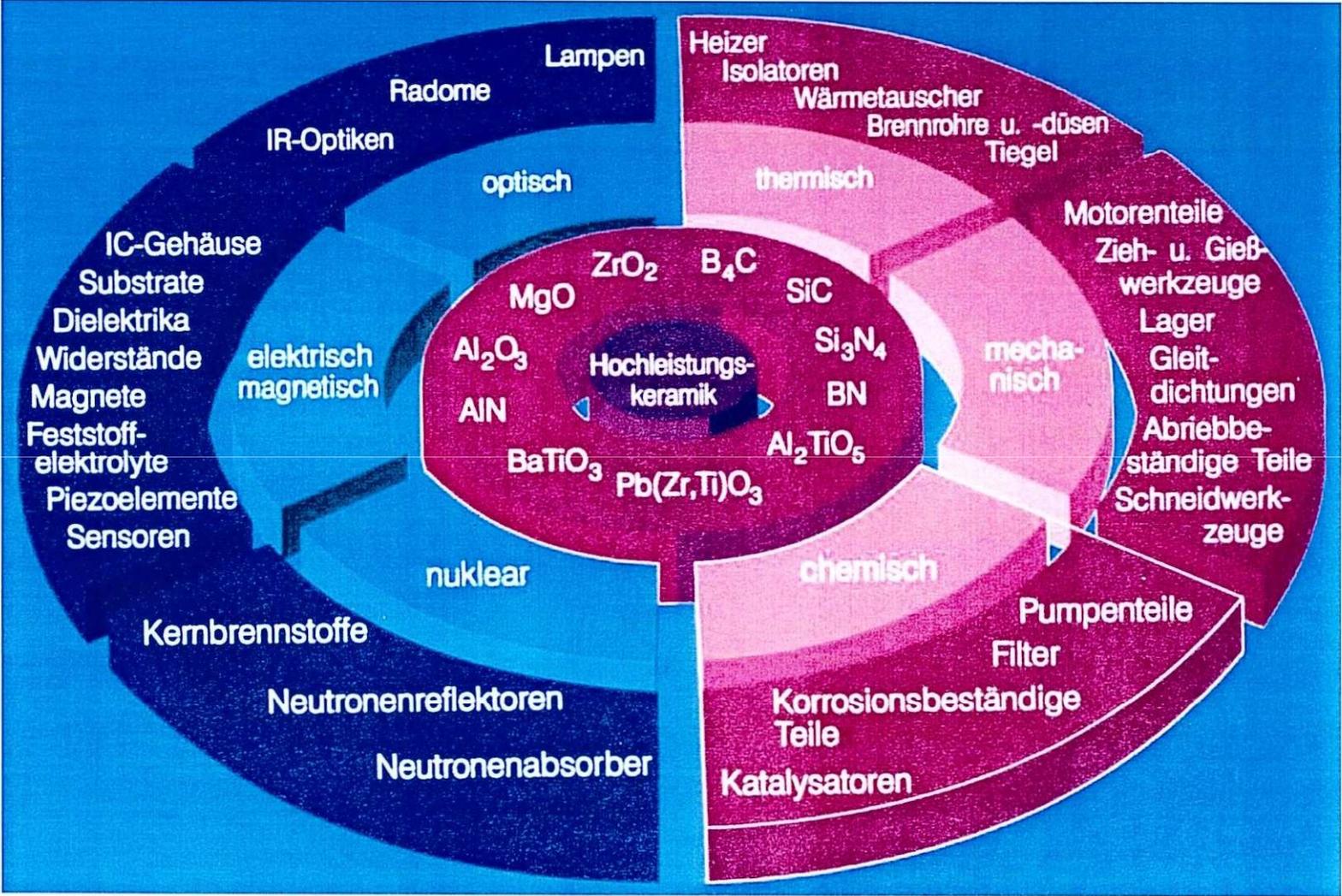
Miliardi di dollari

ANNO	USA	MONDO
2000	8,4	15
2005	11	20
2010	15	30
2015	22	50
2020	37	100

Settori di impiego

	%
Strutturali	8,0
Elettronica e diagnostica	64,0
Coatings	10,0
Chimica e biochimica	18,0

Einsatzgebiete keramischer Materialien



CHIMICA INORGANICA COMPUTAZIONALE

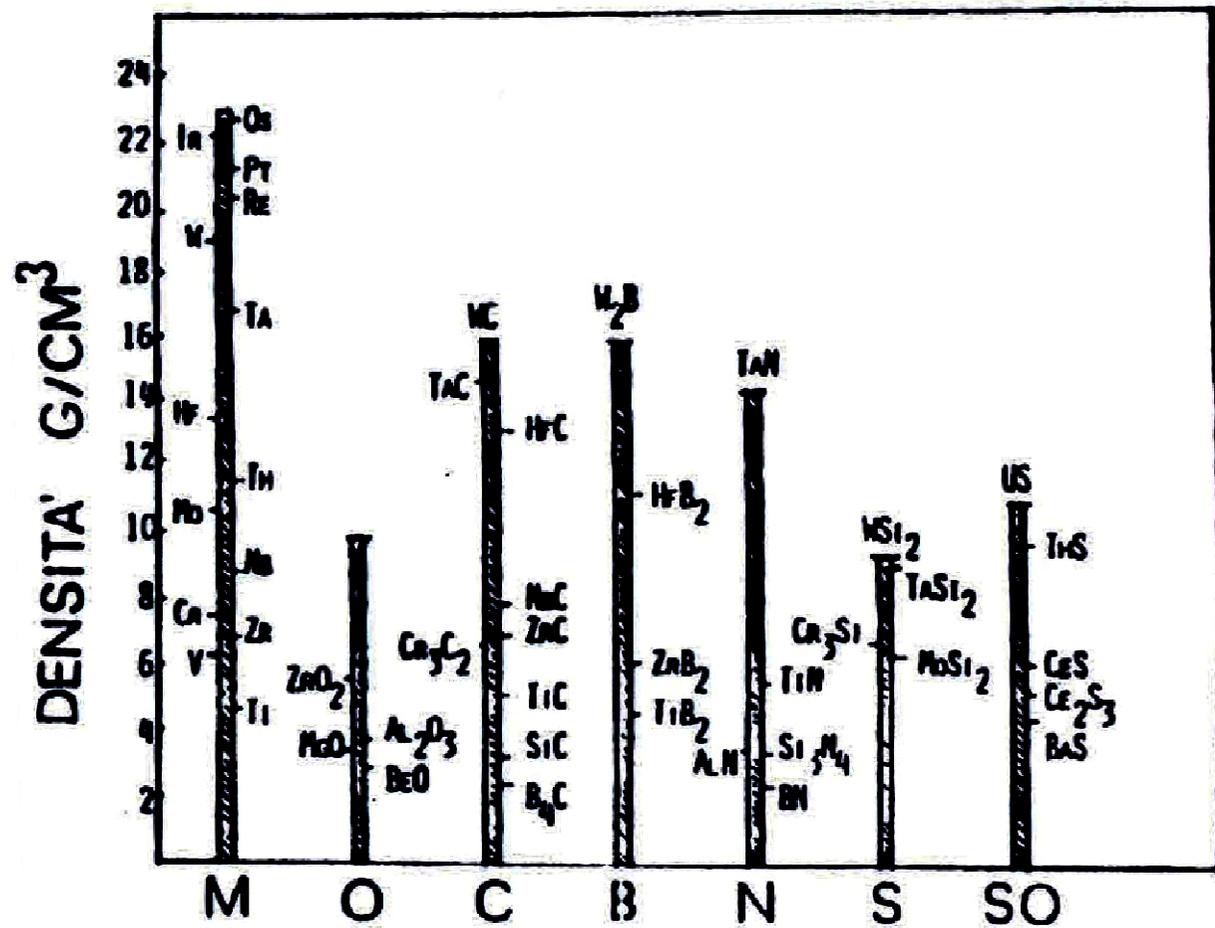
La crescita esponenziale dei materiali ceramici tecnici e avanzati è merito della ricerca fondamentale che partendo dalla tavola di Mendeleev, ha fatto scoprire prodotti chimici inorganici con caratteristiche strutturali e funzionali superiori, per uso tecnico, biologico ed ingegneristico sia a bassa temperatura che ad alta temperatura.

Tale ricerca per svilupparsi ulteriormente ha avuto bisogno di organizzarsi su modelli matematici dando inizio alla CHIMICA COMPUTAZIONALE che permette di prevedere su base teorica le possibili caratteristiche di prodotti chimici non ancora sintetizzati. A maggior ragione esplora efficacemente le caratteristiche funzionali e strutturali di prodotti chimici già noti ma non studiati.

(Premio NOBEL per la chimica 2013 – Karplus, Levitt Warshel).

Densità [g/cm ³]	Metalli	Ossidi	Carburi	Boruri	Nitruri	Siliciuri
20	W 19					
16	Ta 16		WC 15.5 TaC 14.5	WB 16 TaB ₂ 12.5	TaN 16 HfN 14.5	
12	Mo 10.2 Nb 8.5	ThO ₂ 10	MoC 9	MoB 8.5		WSi ₂ 10
8	Superleghe 8		ZrC 7 TiC 5	ZrB ₂ 6 TiB ₂ 4.5	ZrN 7 TiN 5.5	MoSi ₂ 6.5 Zr ₂ Si 5.5
4		Al ₂ O ₃ 4 MgO 3.5 BeO 3 SiO ₂ 2.2	SiC 3 Grafite 2.5 B ₄ C 2.5		Si ₃ N ₄ 3 AlN 3 BN 2	
0						

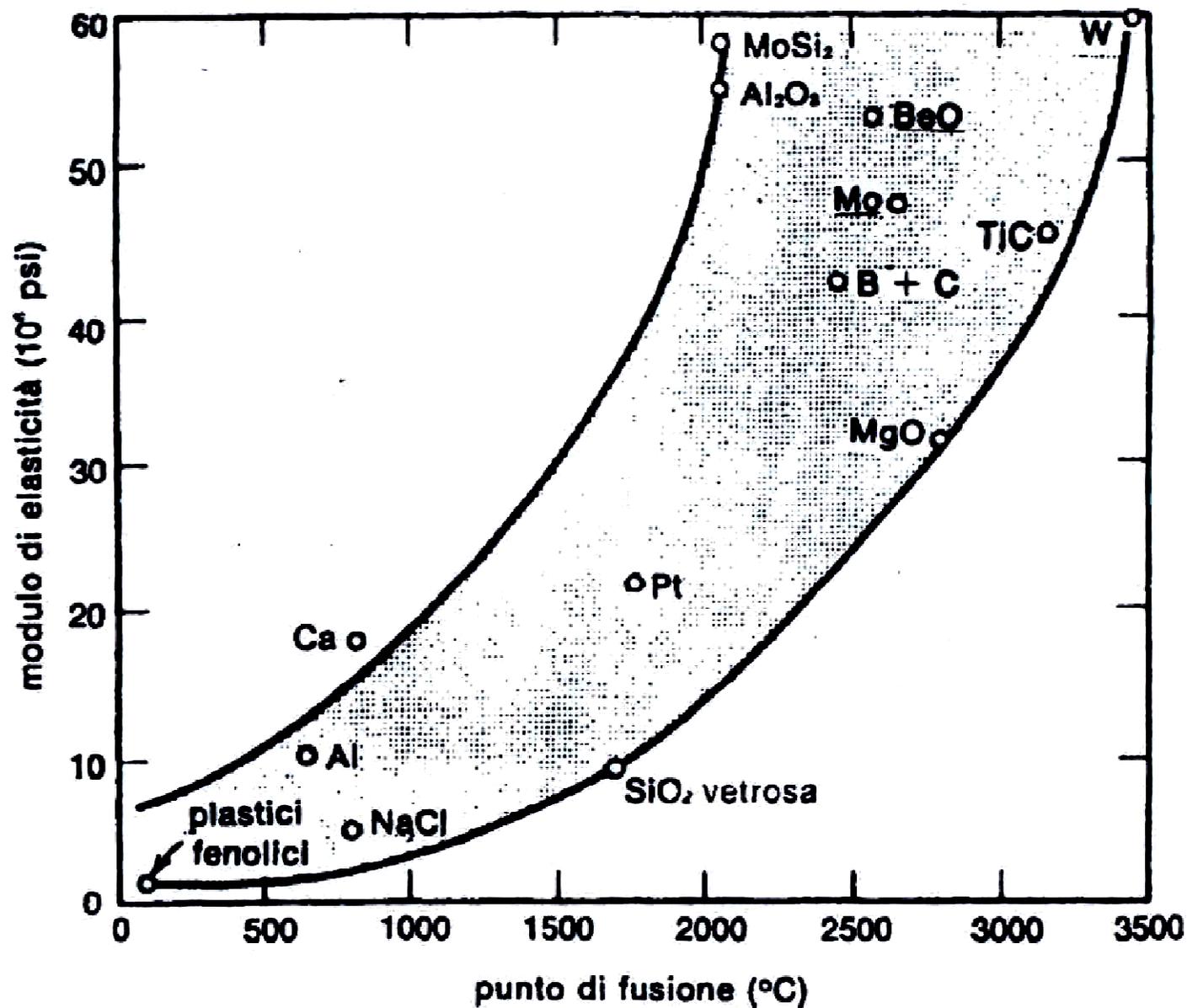
Confronto delle densità tra ceramici e metalli per alta temperatura.



- Densità di alcuni composti refrattari.

T [°C]	Metalli	Ossidi	Carburi	Boruri	Nitruri	Siliciuri
4000			TaC 3870 Grafite 3620 ZrC NbC 3520			
3500	W 3400	ThO ₂ 3300	TiC 3250	TaB ₂ 3200 ZrB ₂ 3050	HfN 3300 TaN 3100	
3000	Ta 3000 Mo 2600	MgO 2800 ZrO ₂ 2715 BeO 2575	SiC 2830 MoC 2690 WC 2650	TiB ₂ 2920	BN 3000	
2500	Nb 2450	Al ₂ O ₃ 2050	B ₄ C 2450	WB 2380 MoB 2300	AlN 2400	TaSi ₂ 2400 ZrSi 2200 WSi ₂ 2170
2000		SiO ₂ 1710			Si ₃ N ₄ 1900	TiSi 1760
1500	Superleghe					

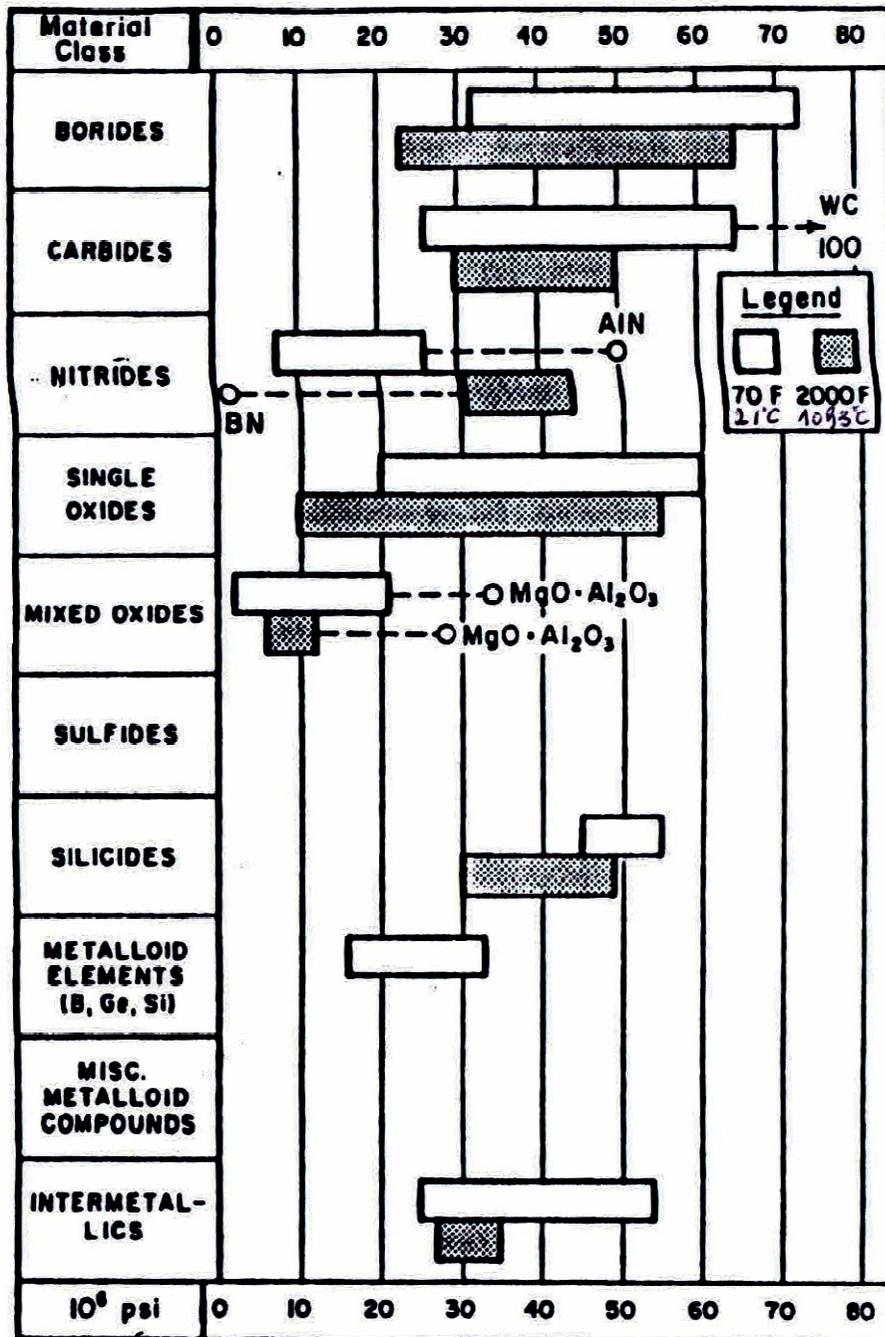
Confronto del punto di fusione/decomposizione tra
ceramici e metalli per alta temperatura.



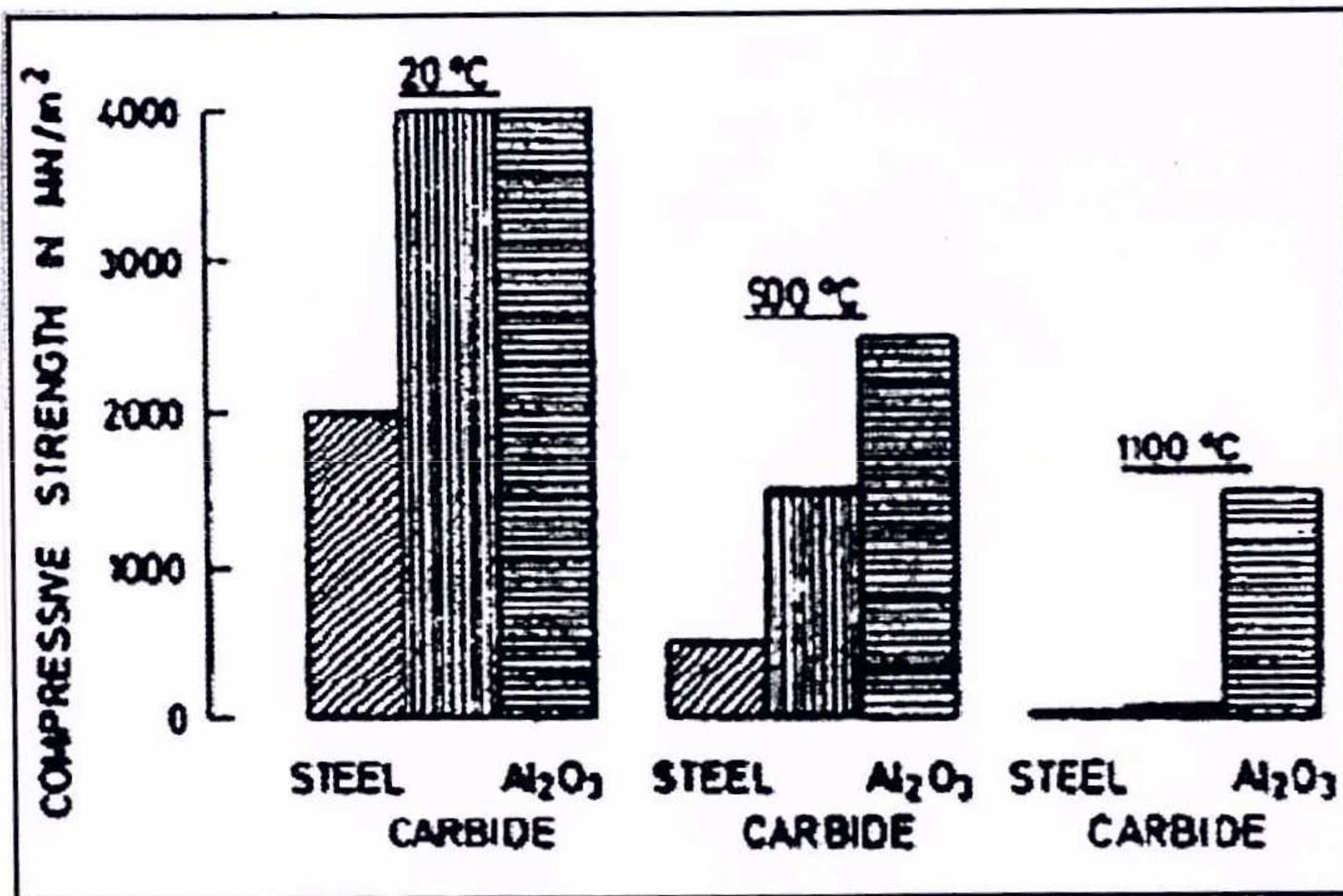
Confronto tra modulo elastico e temperatura di fusione di alcuni materiali.

Caratteristica		Superleghe	Metalli refrattari	Ossidi	Carburi	Boruri	Nitruri
temperatura limite di impiego strutturale [°C]		1000÷1100	1200÷1800 (solo in ambiente neutro)	1100÷1400	1200÷2000		1200÷1400
resistenza meccanica a trazione [kg/mm ²]	a temperatura ambiente	90÷130	70÷oltre 200	10÷25	20÷35	20÷25	10÷50
	a caldo [°C]	10÷40 (1000)	20÷50 (1200) 20 (1700-leghe W)	5÷15 (1200)	5÷20 (1400-SiC, B ₄ C) 5÷15 (2000-TiC, TaC)	15÷25 (2000)	10÷35 (1200)
resistenza all'ossidazione		media	molto scarsa	ottima	media o buona		
resistenza all'abrasione		media	buona	buona	ottima		media
resistenza alla fatica termica		buona	media	scarsa			buona
lavorabilità		media	media	scarsa			media

Caratteristiche orientative dei materiali refrattari metallici e non metallici.



- Comparazione dei valori di E
(da Battelle Mem. Inst., ref. 4).



RESISTENZA ALLA CORROSIONE.

Nelle lavorazioni dei fili tessili vengono utilizzati additivi, come ensimaggi o avvivaggi, che possono essere corrosivi. I metalli sono facilmente aggredibili chimicamente, mentre i materiali ceramici hanno un'ottima resistenza all'aggressione chimica. Per esempio l'allumina resiste:

- alle soluzioni neutre;
- agli acidi inorganici (non all'acido fluoridrico);
- ai composti organici (idrocarburi, acidi grassi, alcoli ecc.).

La tabella seguente illustra il comportamento alla corrosione dei materiali ceramici Bettini comparati con alcuni materiali convenzionali.

	Materiali ceramici Bettini		Materiali di comparazione	
	ALLUMINA	OSSIDO DI TITANIO	METALLO DURO	ACCIAIO TEMPRATO
ACIDI INORGANICI	Molto resistente	Resistente	Non resistente	Non resistente
LISCIVE INORG	Molto resistente	Molto resistente	Parzialmente resistente	Parzialmente resistente
SOLUZIONI SALINE NEUTRE INORG.	Molto resistente	Molto resistente	Resistente	Resistente
SOLVENTI ORGANICI	Molto resistente	Molto resistente	Molto resistente	Resistente
ACIDI ORGANICI	Molto resistente	Molto resistente	Resistente	Parzialmente non resistente

www.bettinitextile.it/

RESISTENZA AGLI AGENTI AGGRESSIVI

In generale le ceramiche sono note come materiali non aggredibili chimicamente, comunque non tutti i materiali ceramici si comportano allo stesso modo in quanto la corrosione dipende dal tipo di agente corrosivo, dalla sua concentrazione, dalla sua temperatura, dal tempo di esposizione ecc. E' necessario quindi conoscere le condizioni operative per scegliere il materiale più idoneo.

La tabella riporta la resistenza alla corrosione di alcuni materiali ceramici.

Agente chimico	Concentrazione	Temperatura (°C)	Tempo di esposizione	Allumina	Zirconio	Carburo di silicio	Nitruro di silicio
HCl	35%	Ebollizione	30 min.	A	B	A	A
HNO ₃	70%	Ebollizione	30 min.	A	B	A	A
H ₂ SO ₄	98%	Ebollizione	30 min.	A	C	A	A
H ₃ PO ₄	90%	Ebollizione	30 min.	B	B	B	A
HF	60%	20	24 ore	C	D	A	C
KOH Soluzione	10%	80	7 giorni	A	A	C	A
KOH Ebollizione		500	24 ore	C	C	D	D
NaOH Ebollizione		500	24 ore	B	C	D	D
Na ₂ CO ₃ Ebollizione		900	24 ore	B	C	D	D
Na ₂ SO ₄ Ebollizione		100	24 ore	A	B	D	D
KF Ebollizione		90	24 ore	D	C	D	D

LEGENDA:

A= non si osservano corrosioni

B= lievemente corrosivo

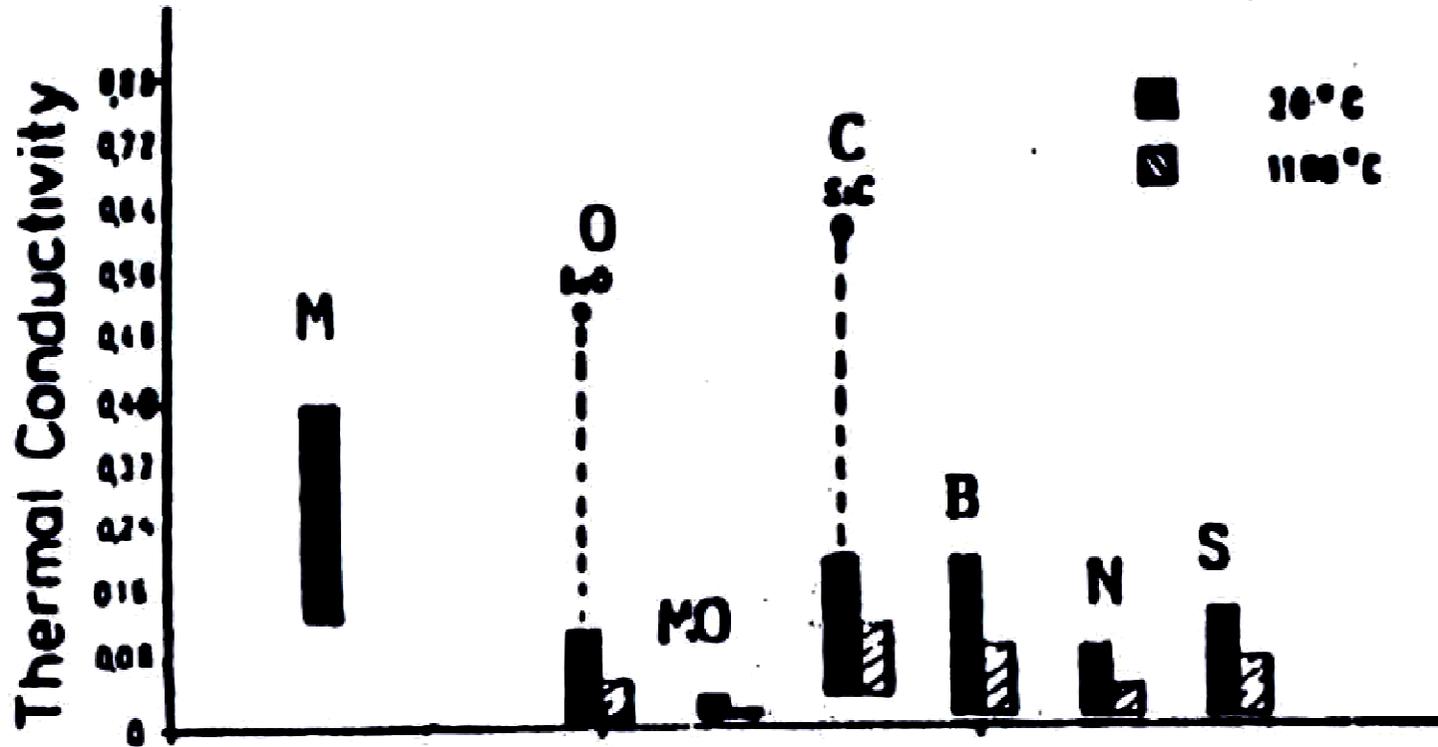
C= mediamente corrosivo

D= pesantemente corrosivo

ATTENZIONE: i dati riportati sono puramente indicativi e da verificare con i nostri tecnici.

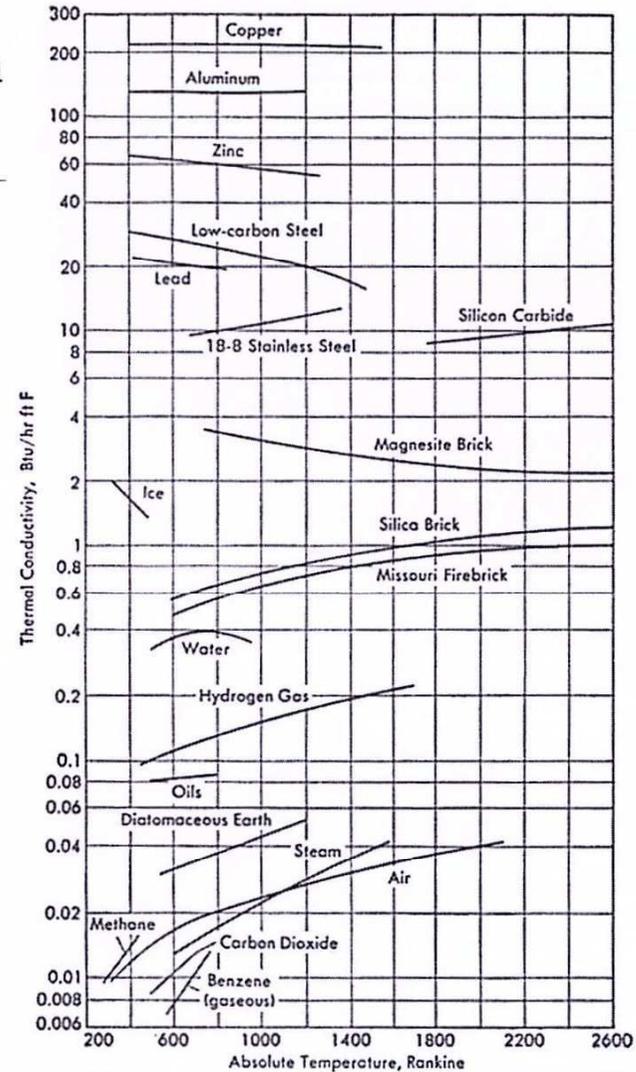
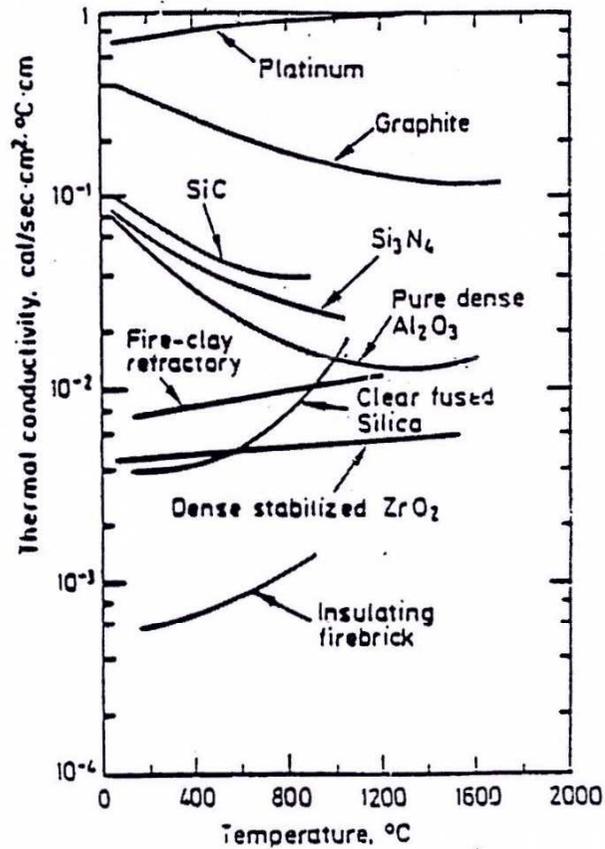
www.bettinitextile.it/

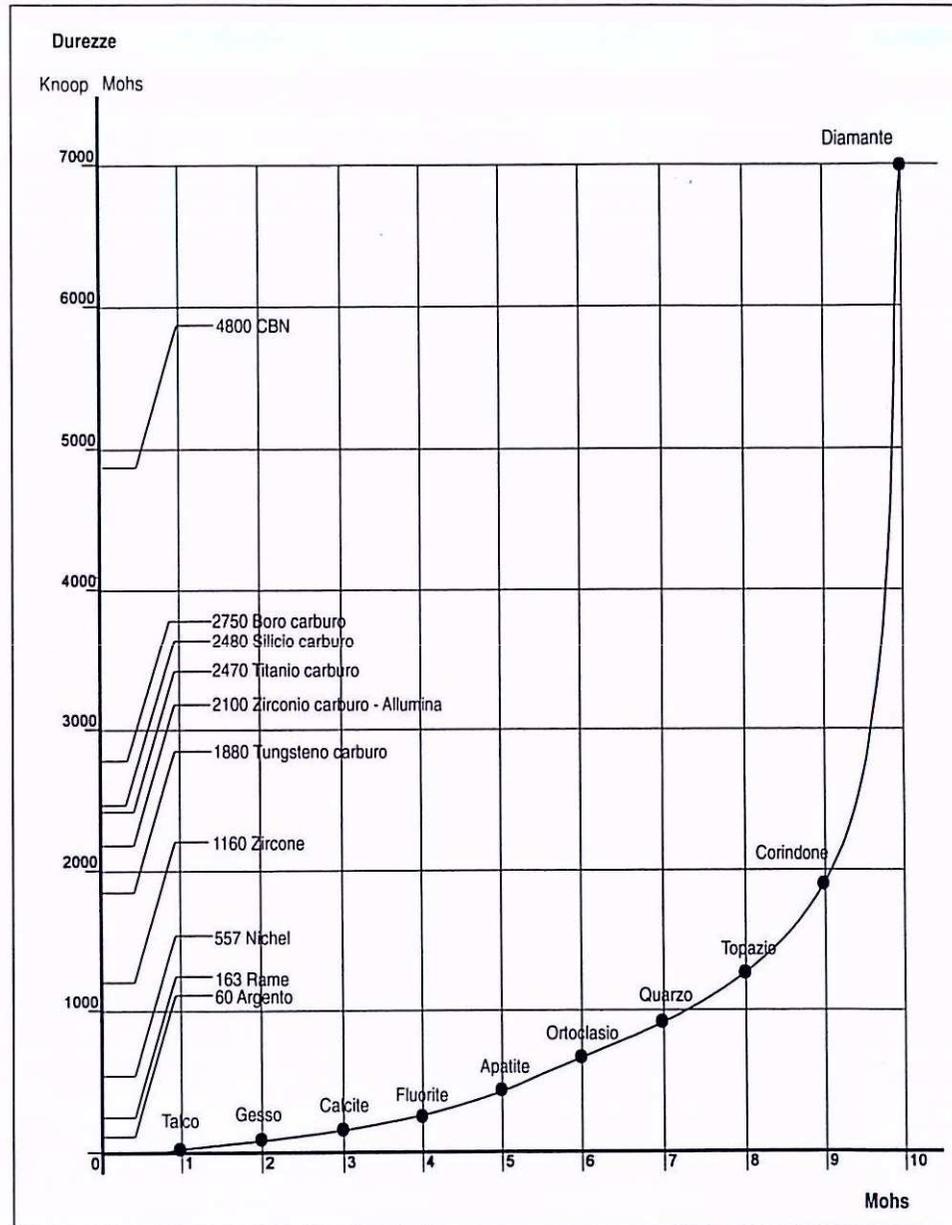
W/m/K



- Conducibilità termica.

Variazione della conducibilità termica con la temperatura





- Durezza dei materiali: scale di Knoop (kg/mm²) e Mohs.

Scala di Knoop

Da Wikipedia, l'enciclopedia libera.

La **scala di Knoop** è un sistema di misurazione della durezza dei materiali, impiegato specialmente per materiali molto duri e fragili, per es. ceramica e vetro.

Venne sviluppato da Frederick Knoop e colleghi nel 1939 nei laboratori del National Bureau of Standards degli Stati Uniti.

Il **test di durezza Knoop** viene fatto con un durometro simile a quello usato per determinare la durezza nella scala Vickers. L'indentatore anche in questo caso ha una punta di diamante piramidale, ma con base romboidale allungata anziché quadrata come nella prova Vickers. Il carico applicato varia normalmente da 5 a 25 kg.

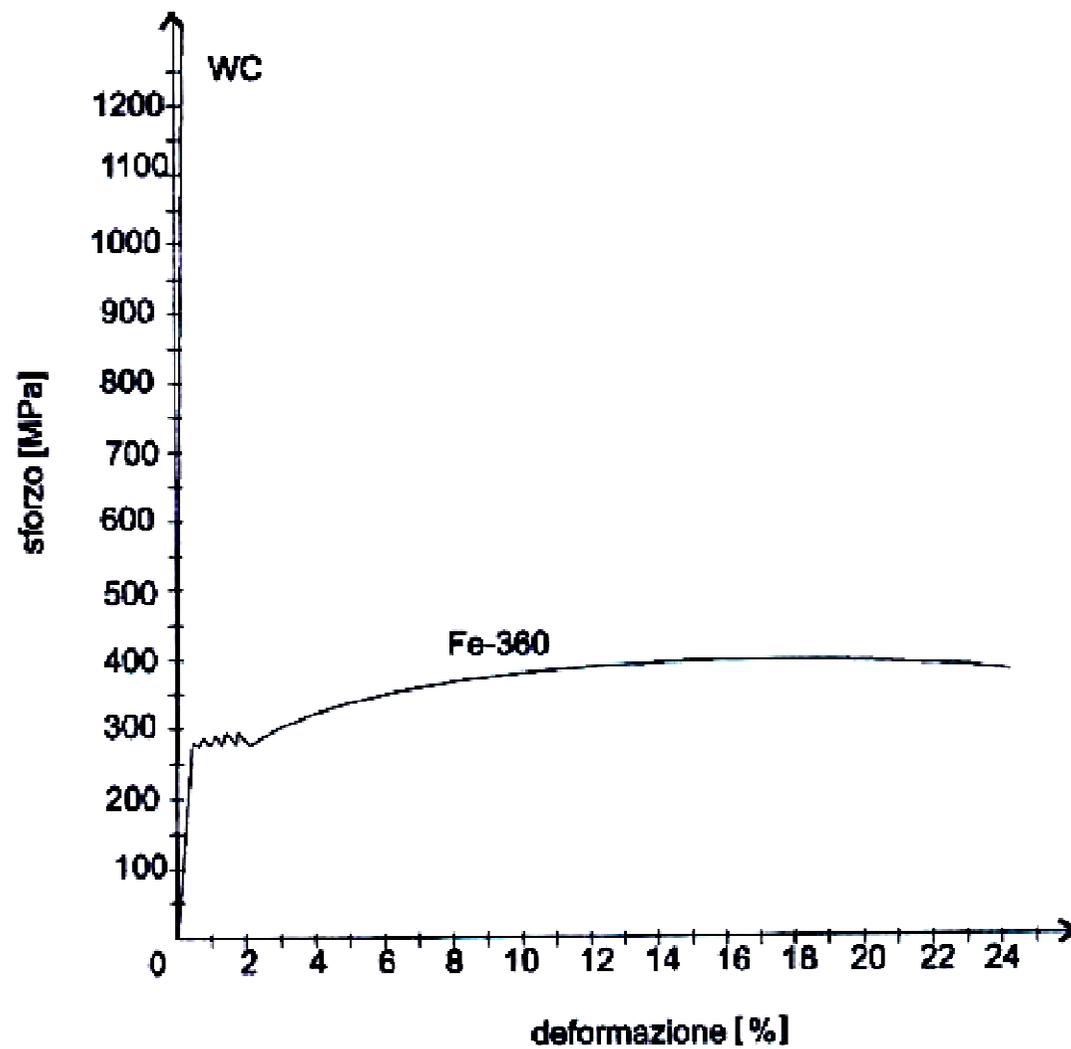
È chiamato anche "test di microdurezza" perché le dimensioni dell'impronta vengono lette con un microscopio.

Una volta noto il carico applicato P (in kg) e la lunghezza L dell'indentazione lungo la diagonale maggiore (in mm), il valore HK di durezza nella scala di Knoop viene calcolato con la formula

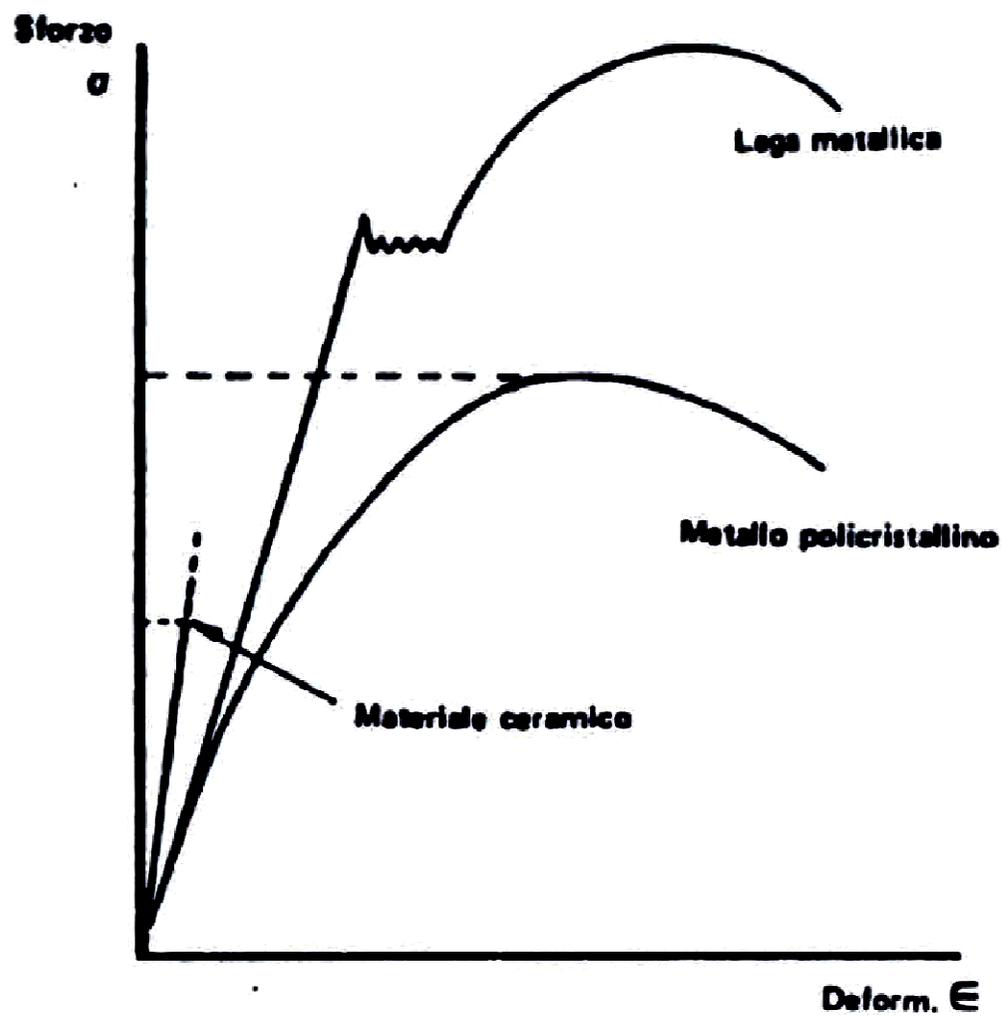
$$HK = \frac{P}{C_p L^2}$$

dove C_p è un fattore di correzione dipendente dalla forma dell'indentatore, idealmente 0,070279.

Il valore ottenuto ha quindi la dimensione di kg/mm^2 .



Esempio di curve sforzo-deformazione caratteristiche di un comportamento fragile (WC) e duttile (Fe-360).



- Diagramma tensione/deformazione per differenti materiali.

CARATTERISTICHE DELLE CERAMICHE TECNICHE

ELEVATA

DUREZZA

RESISTENZA ALL'USURA, ALLA TEMP., AI MEZZI AGGRESSIVI.

ISOLAMENTO TERMICO ED ELETTRICO.

Sono però state sviluppate anche ceramiche tecniche che presentano caratteristiche completamente opposte allargandone così le possibilità di impiego. Anche il problema della fragilità delle ceramiche è in questo settore affrontato dalle nuove possibilità applicative con composti nuovi compresi quelli delle terre rare. La soluzione più efficace avviene però nei compositi ceramici rinforzati con particelle o fibre di materiale più tenace (metalli, carbonio).

Character of Ceramic parts

1	High temperature ceramics – crucibles, nozzles, lasers, furnace/kiln fixtures
2	Wear and corrosion resistant ceramics – plates, housings, gages, caps/lids
3	Electrical insulation ceramics – contact blocks, standoffs, fasteners, spacers
4	Good Dimension stability, no deformation at any situation
5	beautiful appearance, never be Aged and oxidated.

PRODUZIONE POLVERE ATOMIZZATA

MATERIE PRIME DOSATE



MACINAZIONE A UMIDO IN MULINO A PALLE DI Al_2O_3



**+ AUSILIARI
+ ADDITIVI
+ EVENT. LEGANTI**



BARBOTTINA



ATOMIZZAZIONE



POLVERE ATOMIZZATA

PRODOTTO ATOMIZZATO

PRESSATURA A SECCO

MONOASSIALE

ISOSTATICA

A CALDO O A FREDDO

+ ACQUA
+ LEGANTI (~ 6%)
+ EVENT. GLICERINA

+ LEGANTI ORG.
(~ 50%)

INIEZIONE

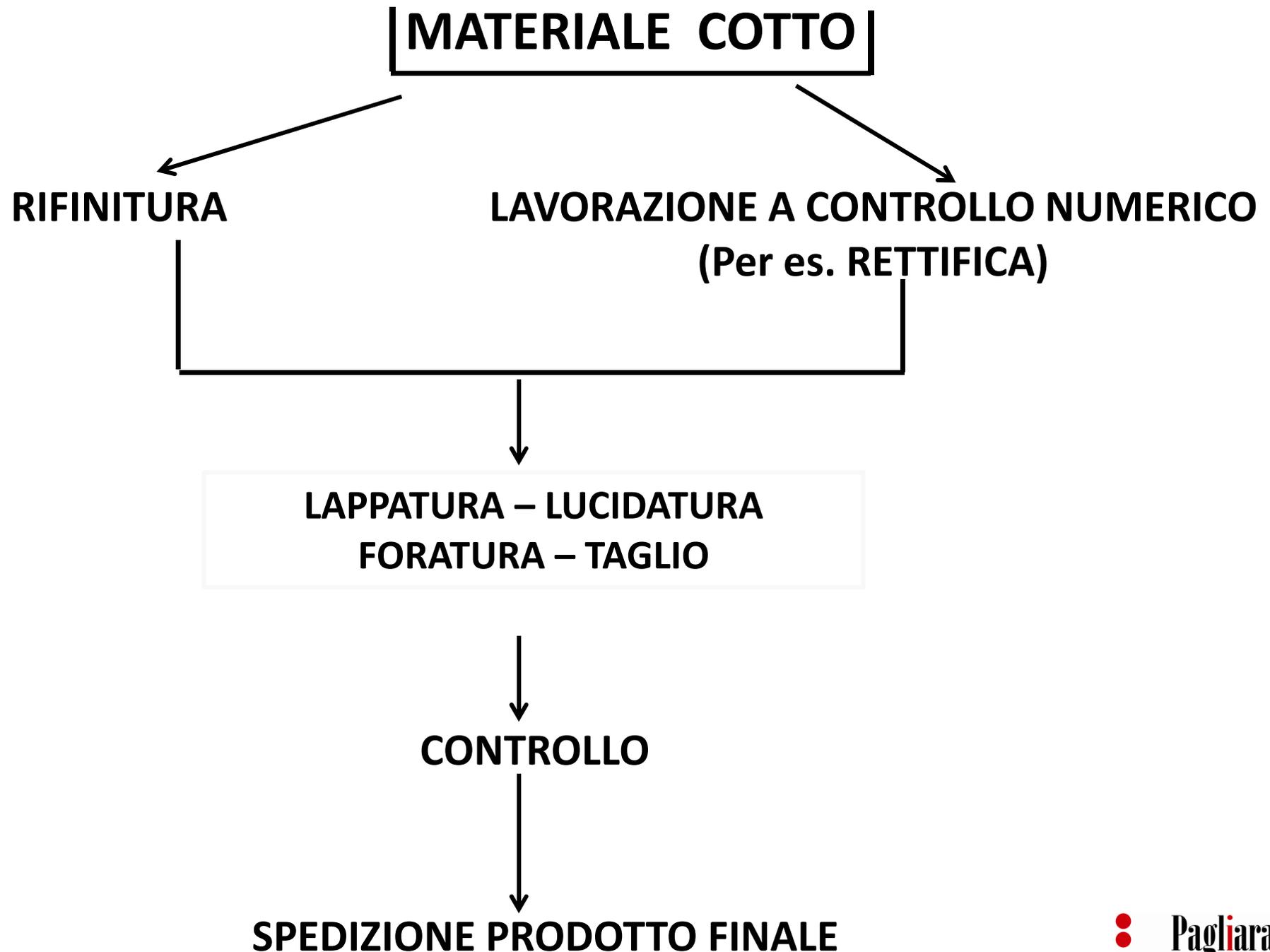
ESTRUSIONE CENTRIFUGAZIONE COLAGGIO TAPE CASTING

ESSICCAZIONE

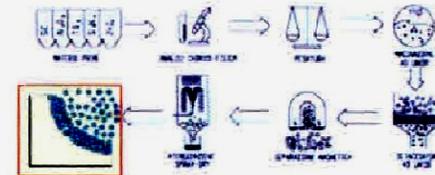
**DECERIZZAZIONE
A 450°C**

**MATERIALE
COTTO**

COTTURA



Preparazione dell'impasto



- Consiste nella miscelazione delle materie prime nelle corrette proporzioni della formulazione.
 - Si prelevano le materie prime dai cumuli con pale meccaniche o con escavatore a tazze se si tratta di un cumulo in cui l'asportazione di materiale deve interessare vari strati.
- La preparazione è eseguita solitamente allo stato plastico
 - frangizolle seguito da una molazza a pista forata
 - un selezionatore o un mescolatore setacciante seguito da un laminatoio sgrossatore (distanza tra i rulli 2 mm)



Fig. 574 - Laminatoio sgrossatore.

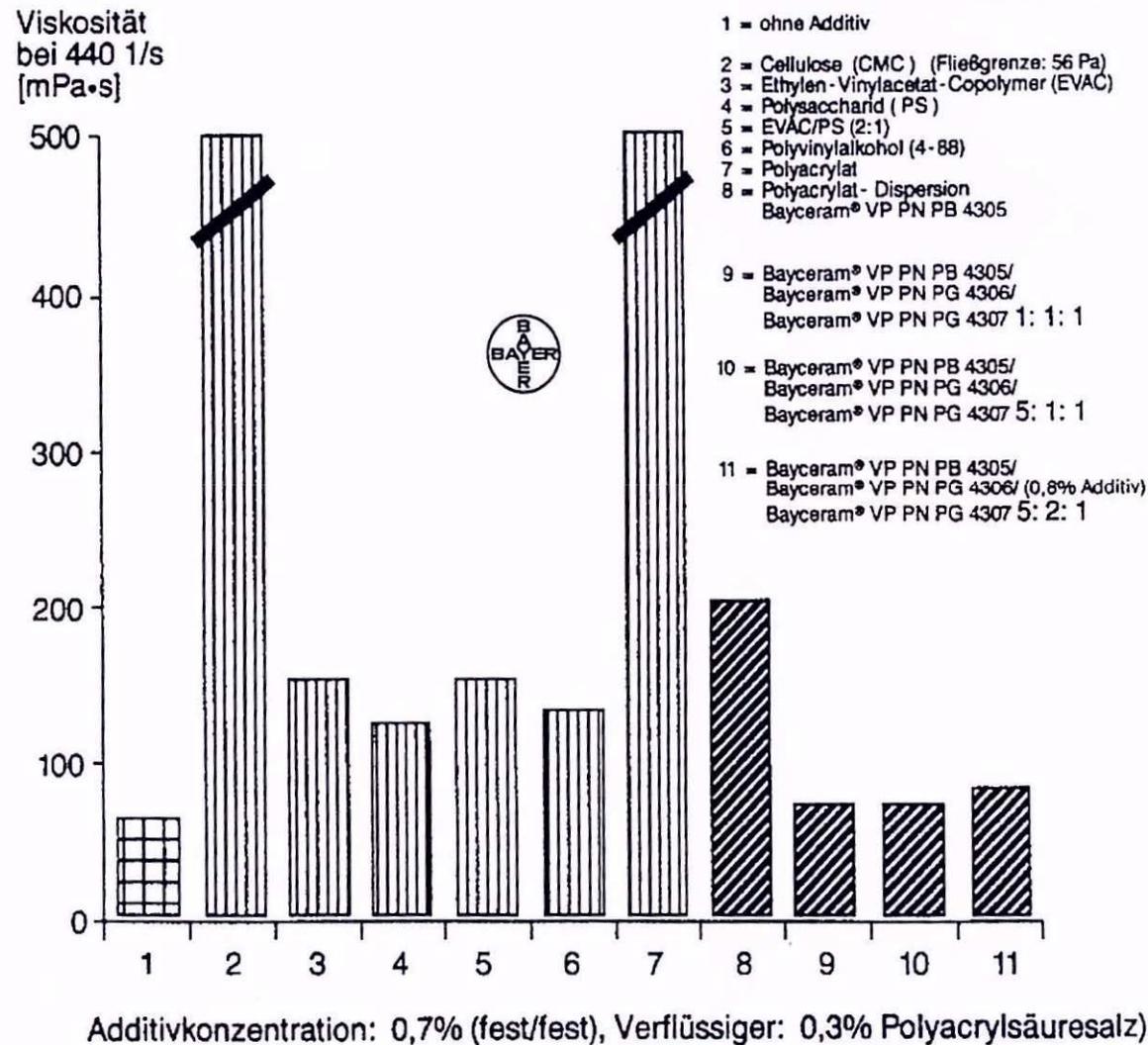


Fig. 575 - Cassoni dosatori.

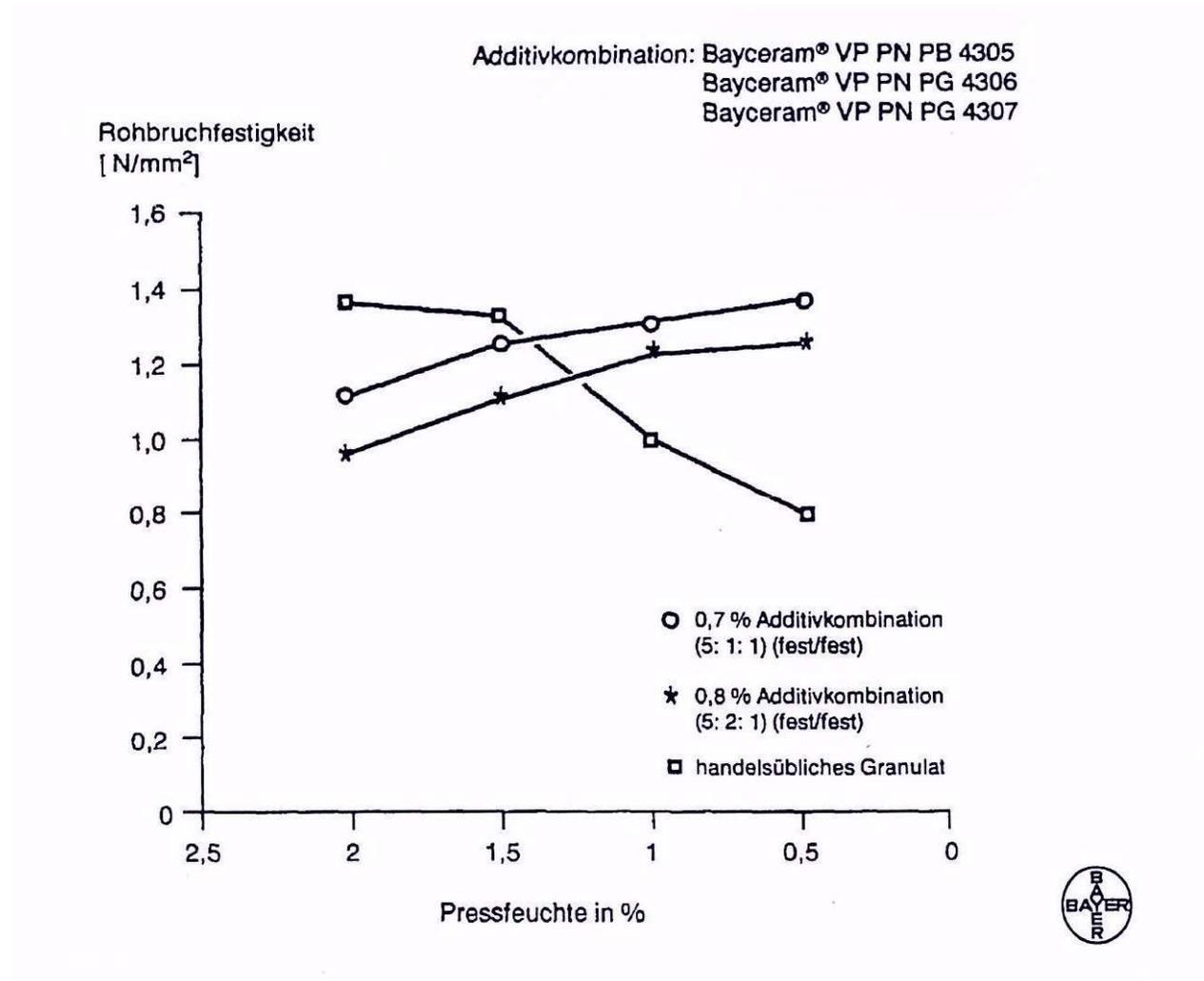
Additivi nelle masse ceramiche atomizzate per stampaggio a secco

<i>Komponente</i>	<i>Funktion</i>
Keramisches Pulver	Matrix
Sinteradditiv	Verdichtungshilfsmittel
Lösungsmittel	Dispersion
Verflüssiger	Kontrolle von Oberflächenladungen
Dispergiermittel	und
Benetzungsmittel	pH-Wert, Dispersion
Entschäumer	Deagglomeration
Konservierer	Reduzierung der
Binder	Oberflächenspannung des
Plastifizierer	Lösungsmittels
Weichmacher	Verhinderung der Blasenbildung
Trenn- und Gleitmittel	Vermeidung der Entstehung von
	Bakterienkulturen
	Grünfestigkeit
	Flexibilität

Variatione della viscosità di una pasta per porcellana mediante l'aggiunta di additivi

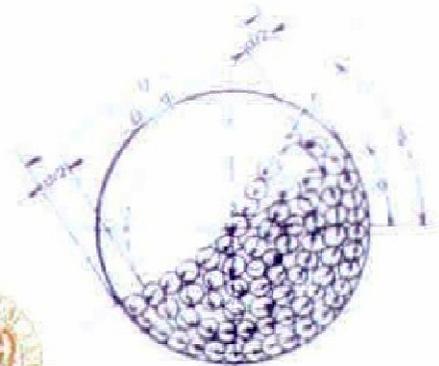


Influenza degli additivi sulle caratteristiche meccaniche dell'atomizzato



Formulazione ed omogeneizzazione dei batch

- Le miscele di polveri leganti e additivi per la preparazione di sospensioni e granulati sono miscelate e omogeneizzate in mulini rotativi orizzontali con biglie ceramiche a fare da mezzi macinanti



Processo di formatura degli atomizzati in funzione dei relativi additivi

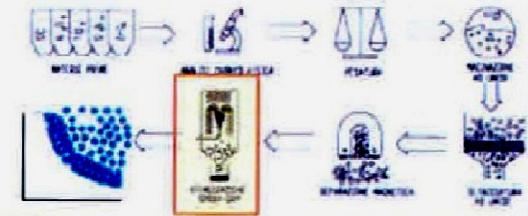
Trockenpressen	<p>Polyacrylate, Huminate</p> <p>Dispergatoren</p> <p>Polyvinylalkohole, Tylosen, Wachse</p> <p>Binder</p> <p>Polyethylenglykole</p>
Schlickergießen	<p>Fließhilfen</p> <p>Polyacrylate, Fischöl</p> <p>Dispergatoren</p> <p>Polyvinylalkohole, modifizierte</p> <p>Binder</p> <p>Polysaccharide, Polyvinylbutyrale</p> <p>Wasser, Trichlorethylen, Ethanol</p>
Foliengießen	<p>Dispersionsmittel</p> <p>Oleate, Polyacrylate, Fischöl,</p> <p>Dispergatoren</p> <p>Phosphorsäureester</p> <p>Polyvinylbutyrale, Polyvinylalkohole,</p> <p>Binder</p> <p>Polyacrylharze, Kunststoffdispersionen</p> <p>Phthalate, Polyethylenglykole,</p> <p>Weichmacher</p> <p>Phosphorsäureester</p> <p>Toluol, Trichlorethylen, Methanol,</p> <p>Dispersionsmittel</p>
Spritzgießen	<p>Ethanol, Methylisobutylketon, Wasser</p> <p>Oleate, Polyacrylate</p> <p>Dispergatoren</p> <p>Polyethylen, Polystyrol, Wachse</p> <p>Binder (Dispergatoren)</p> <p>Polyethylenglykole</p> <p>Fließhilfen</p> <p>Caster Oil</p>
Extrudieren	<p>Ausbrennhilfen</p> <p>Polyacrylate</p> <p>Dispergatoren</p> <p>Polyvinylalkohole, Tylosen</p> <p>Binder</p> <p>Polyethylenglykole, Glycerin</p> <p>Fließhilfen</p>

Additiv	Konzentration (Gew.-%)
Polyvinylalkohol	83,1
Glycerol	8,3
Ethylenglykol	4,1
Verflüssiger	4,1
Benetzungsmittel	0,2
Entschäumer	0,2

Organische Additive für ein sprühgetrocknetes keramisches Granulat

Si aggiunge al 1-5% sulla polvere totale alla barbottina già in macinazione

Atomizzazione



A. Pompe alimentazione barbotina

B. Filtri

C. Anello porta ugelli

1. Il ventilatore di pressurizzazione

2. Bruciatore

3. Tubazione in acciaio

4. Distributore anulare di aria calda

5. Torre di essiccamento

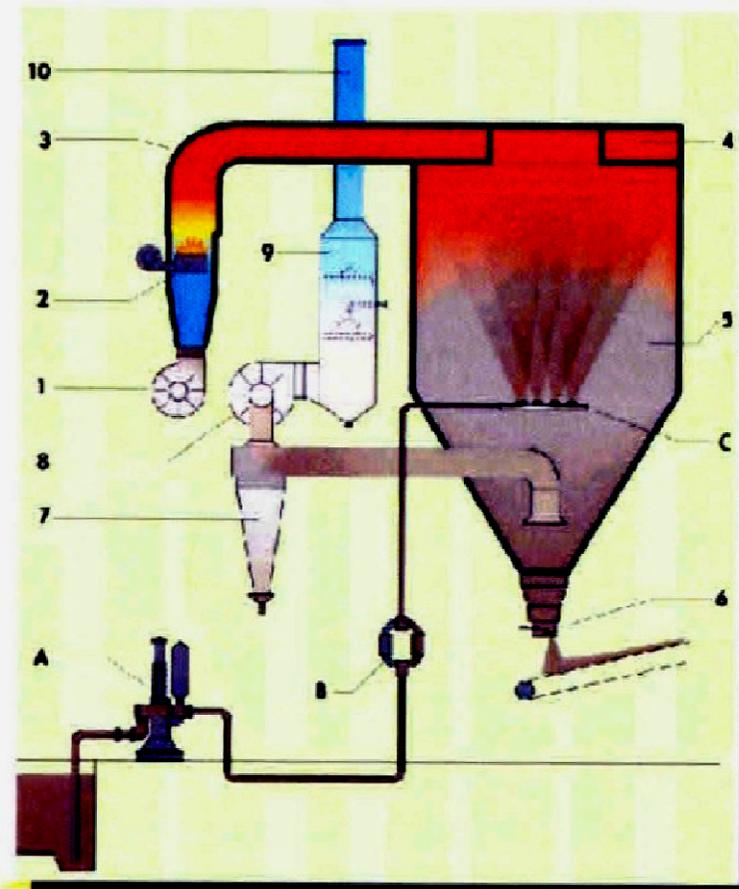
6. Fondo della torre

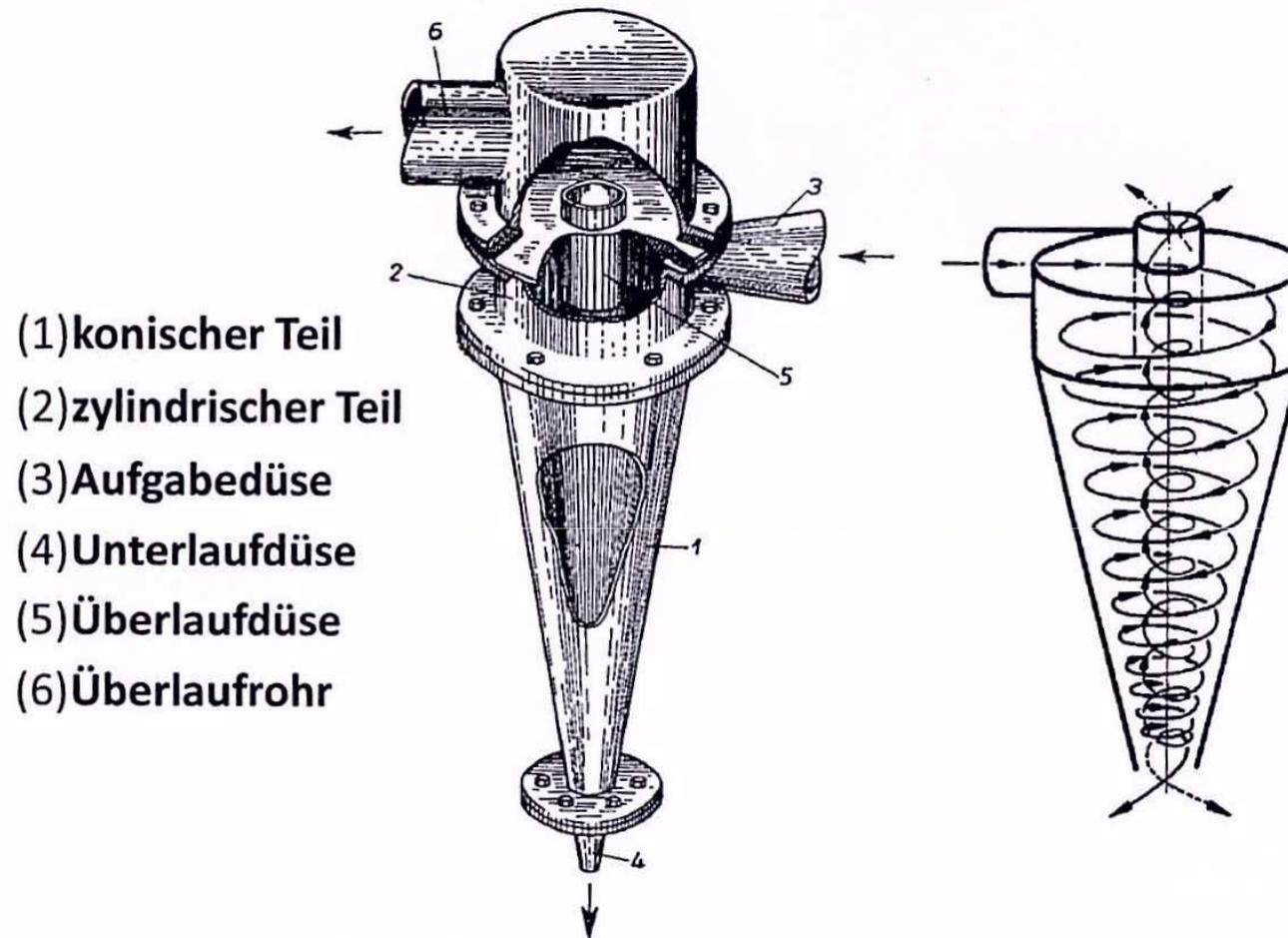
7. Cicloni separatori

8. Ventilatore principale

9. Abbattitore polveri

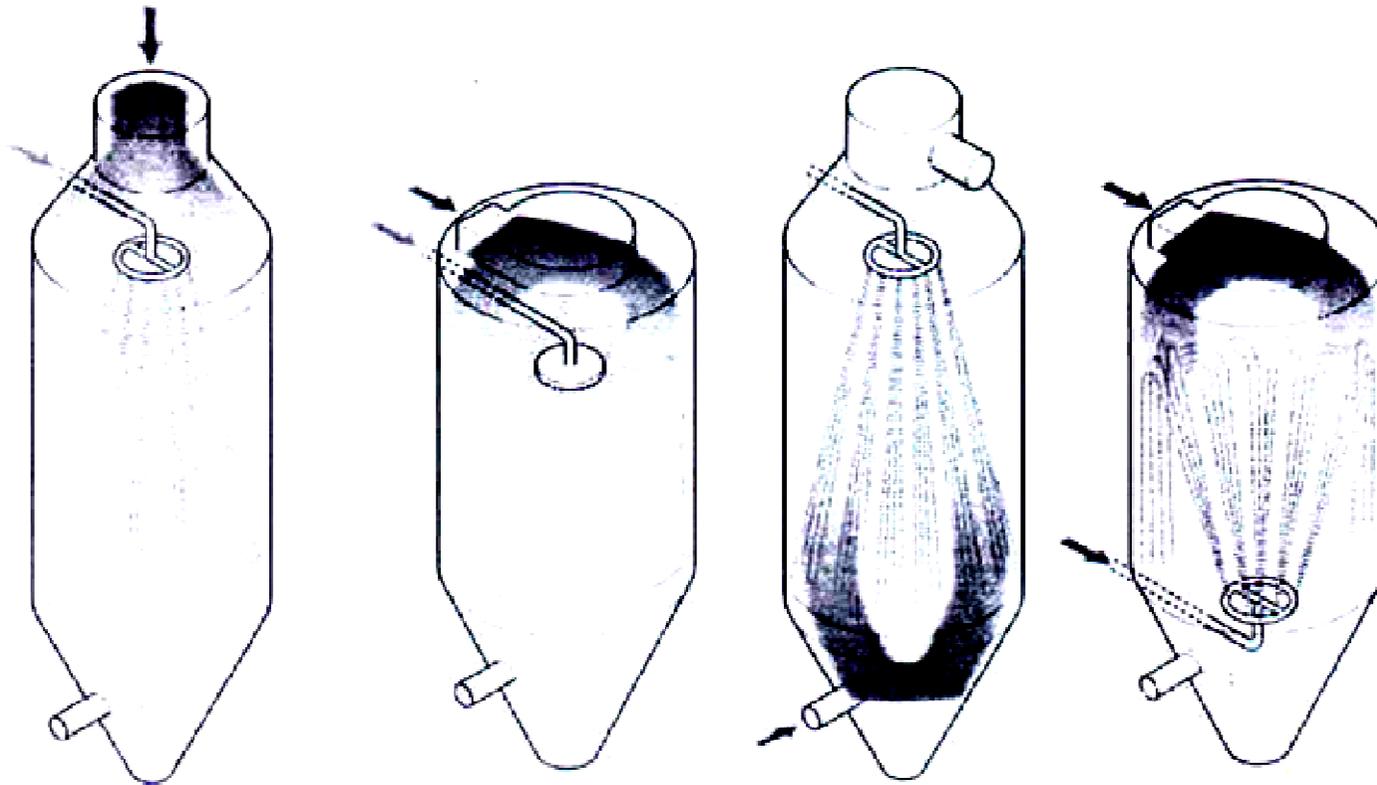
10. Camino





Ciclone e sua funzione

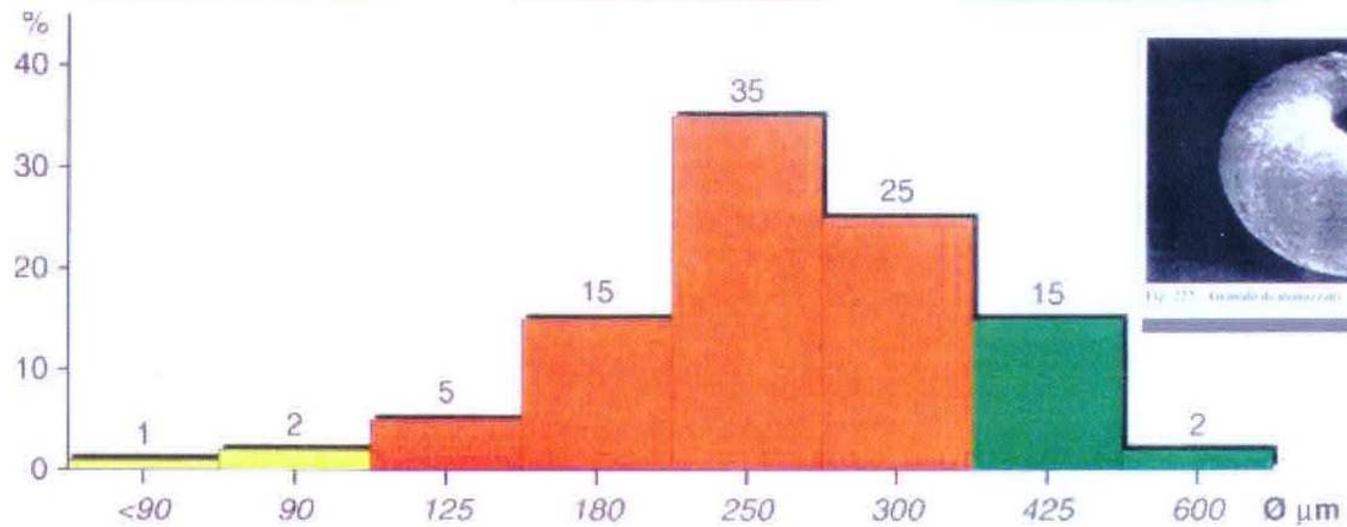
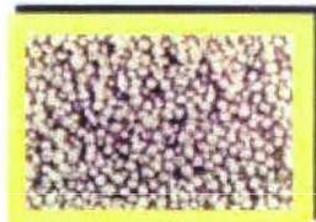
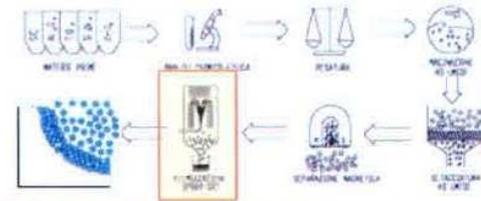
ALTRI TIPI DI ATOMIZZATORI



Diverse configurazioni di essiccatoio a spruzzo.

- Tipo equicorrente discendente, nebulizzazione con ugelli.*
- Tipo equicorrente discendente, nebulizzazione a turbine.*
- Tipo controcorrente, nebulizzazione ad ugelli discendente, aria ascendente.*
- Tipo controcorrenti miste, nebulizzazione ad ugelli, aria discendente.*

Distribuzione granulometrica degli atomizzati



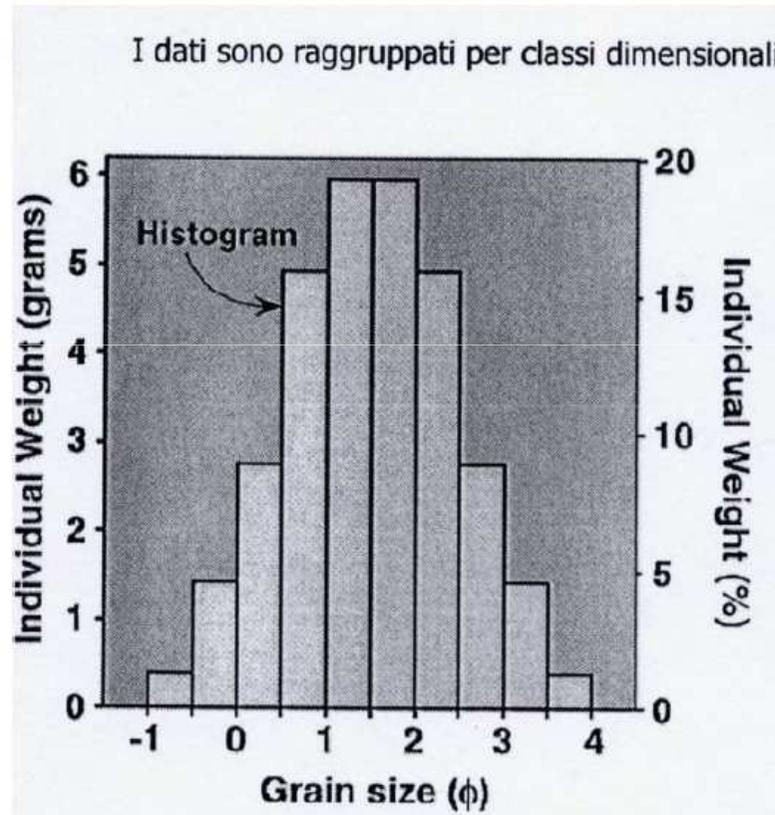
LA DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA

1. Grain Size Class (ϕ)	2. Peso (grammi)	3. Peso (%)	4. Peso Cumulativo (%)
-0.5	0.40	1.3	1.3
0	1.42	4.6	5.9
0.5	2.76	8.9	14.8
1.0	4.92	15.9	30.7
1.5	5.96	19.3	50.0
2.0	5.96	19.3	69.3
2.5	4.92	15.9	85.2
3.0	2.76	8.9	94.1
3.5	1.42	4.6	98.7
4.0	0.40	1.3	100
Total:	30.92	100	

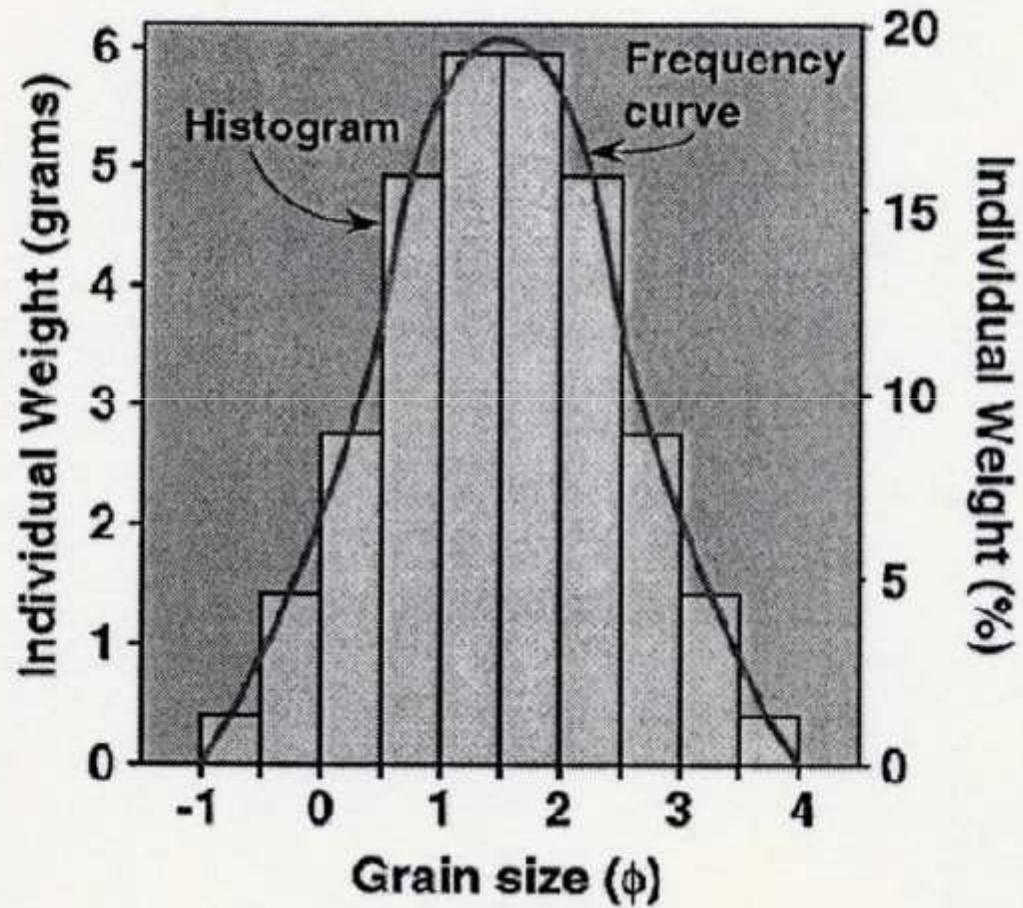
I dati ottenuti da un'analisi granulometrica sono rappresentati da classi dimensionali con relativo valore in peso. Da questi è possibile ottenere la distribuzione sia in termini di frequenza relativa che in modo cumulativo.

I dati granulometrici possono essere rappresentati attraverso grafici. Le rappresentazioni grafiche che si utilizzano comunemente sono 3: istogramma, curva di frequenza, curva cumulativa.

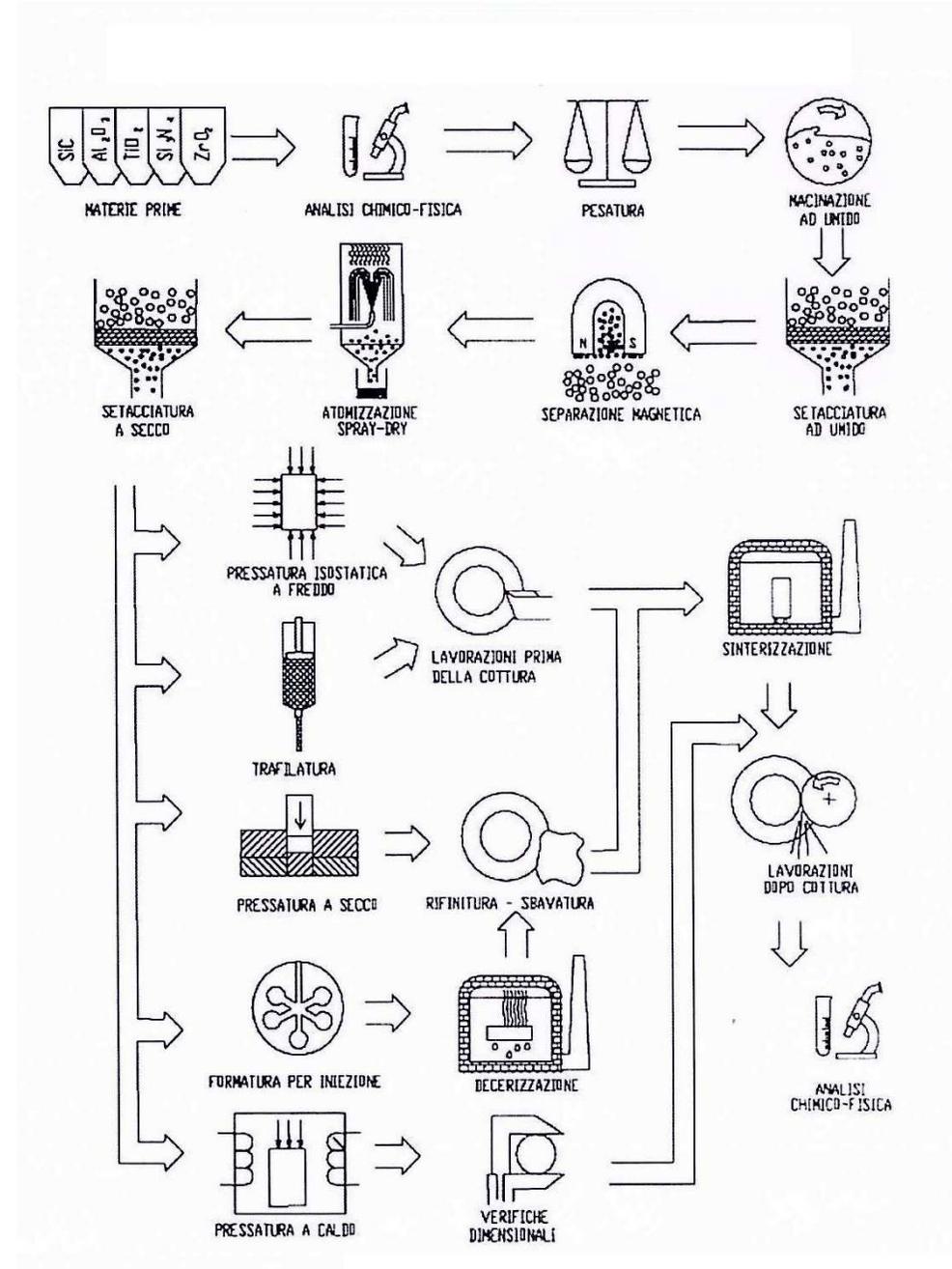
Esempio di istogramma



Rappresenta la curva che congiunge i punti di mezzo delle barre dell'istogramma.



La produzione delle ceramiche tecniche



Principali tecniche di formatura

- **Formatura per pressatura**
(uniassiale, isostatica)



Formatura plastica
(estrusione, iniezione)

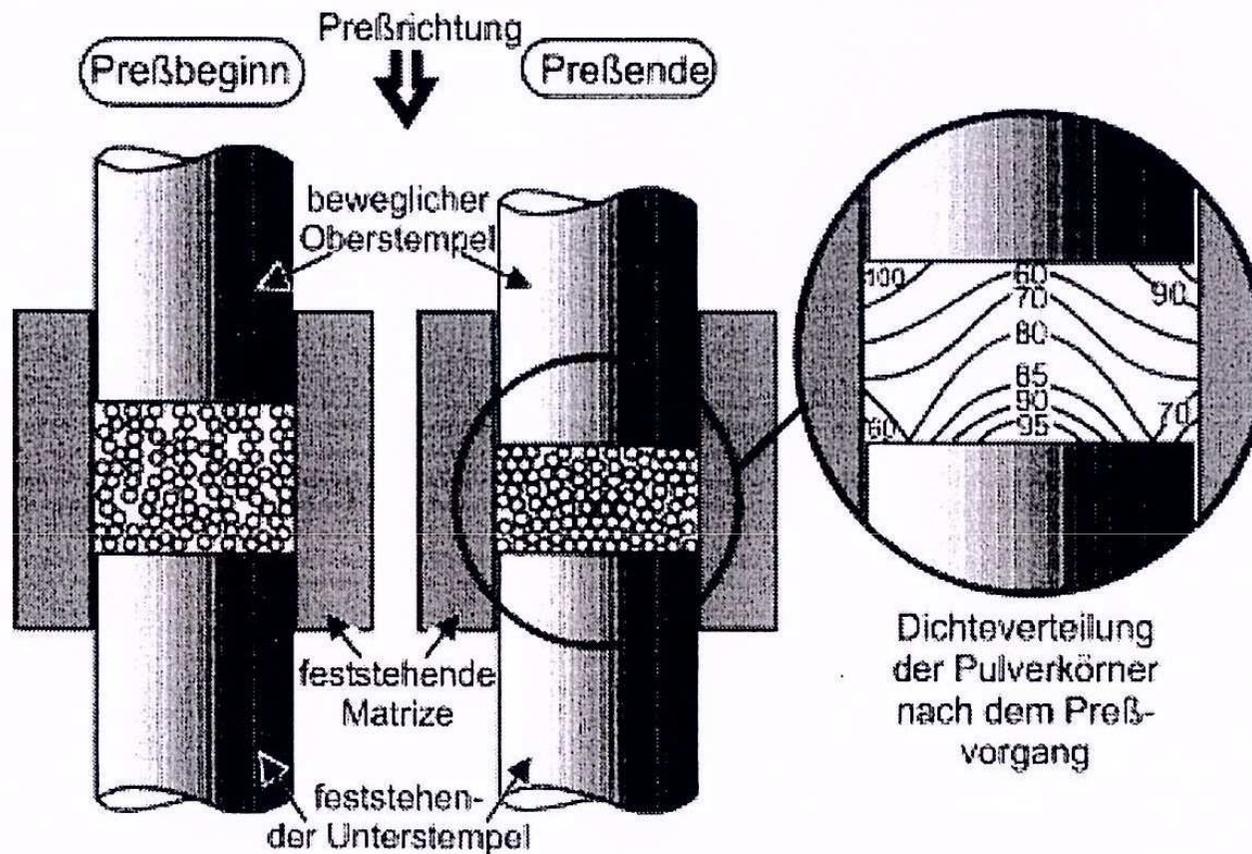


Processi in umido
(slip casting, tape casting, centrifugal casting)

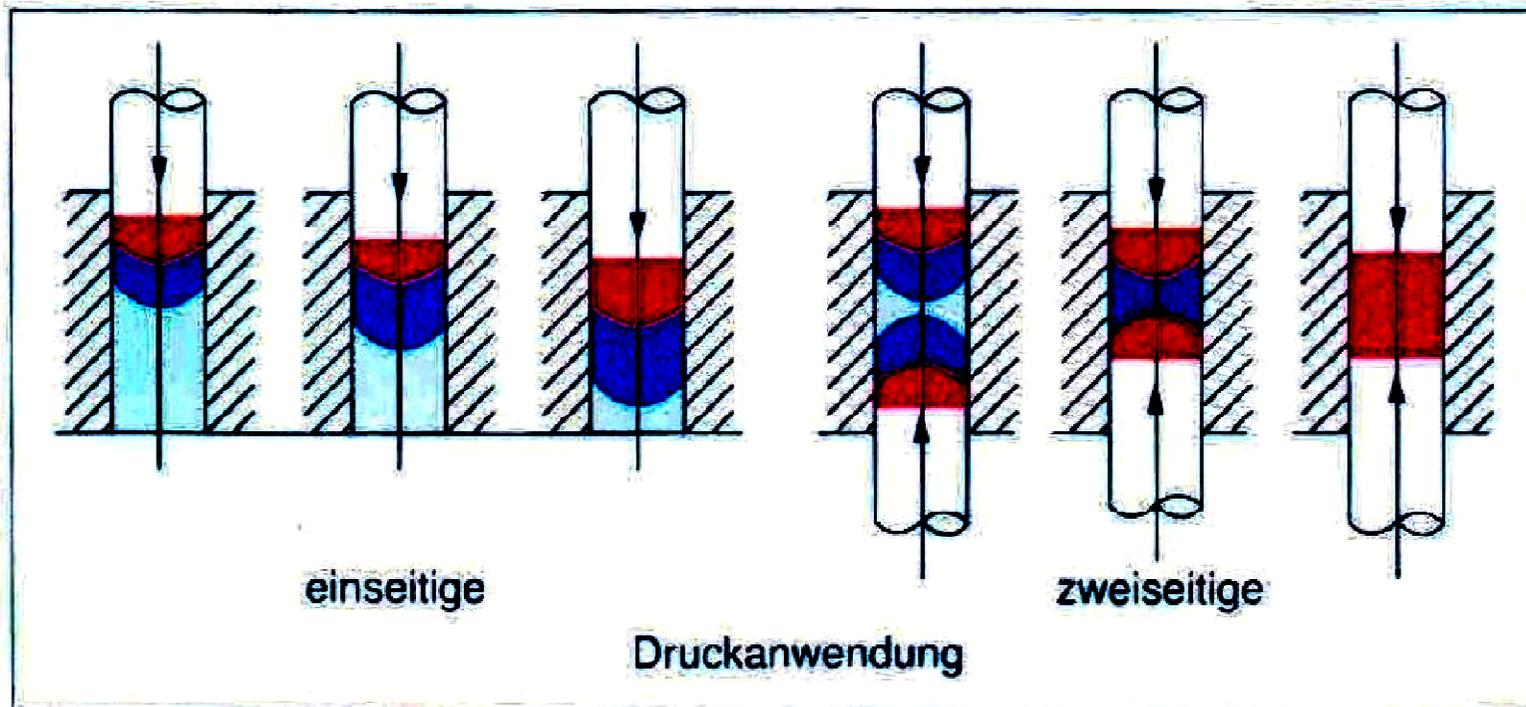


Lavorazioni a controllo numerico (CNC)





Pressatura monoassiale del granulato secco

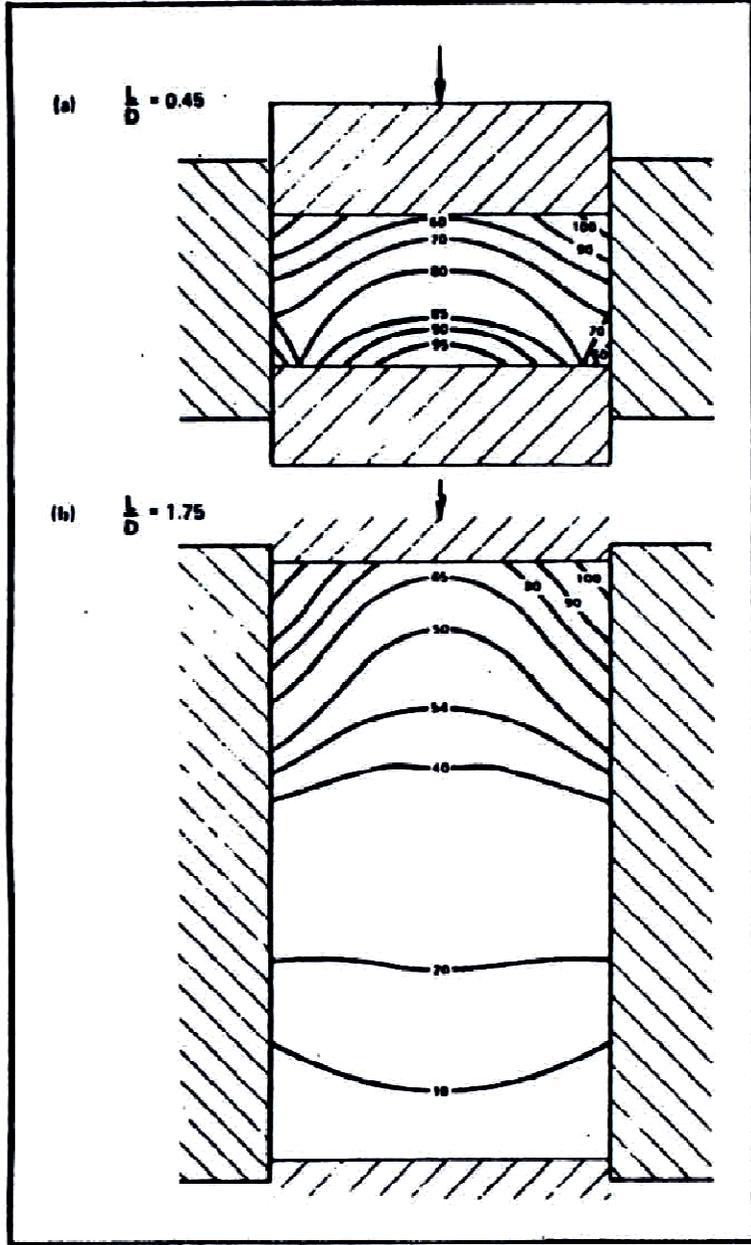


Zwei Varianten des uniaxialen Pressens

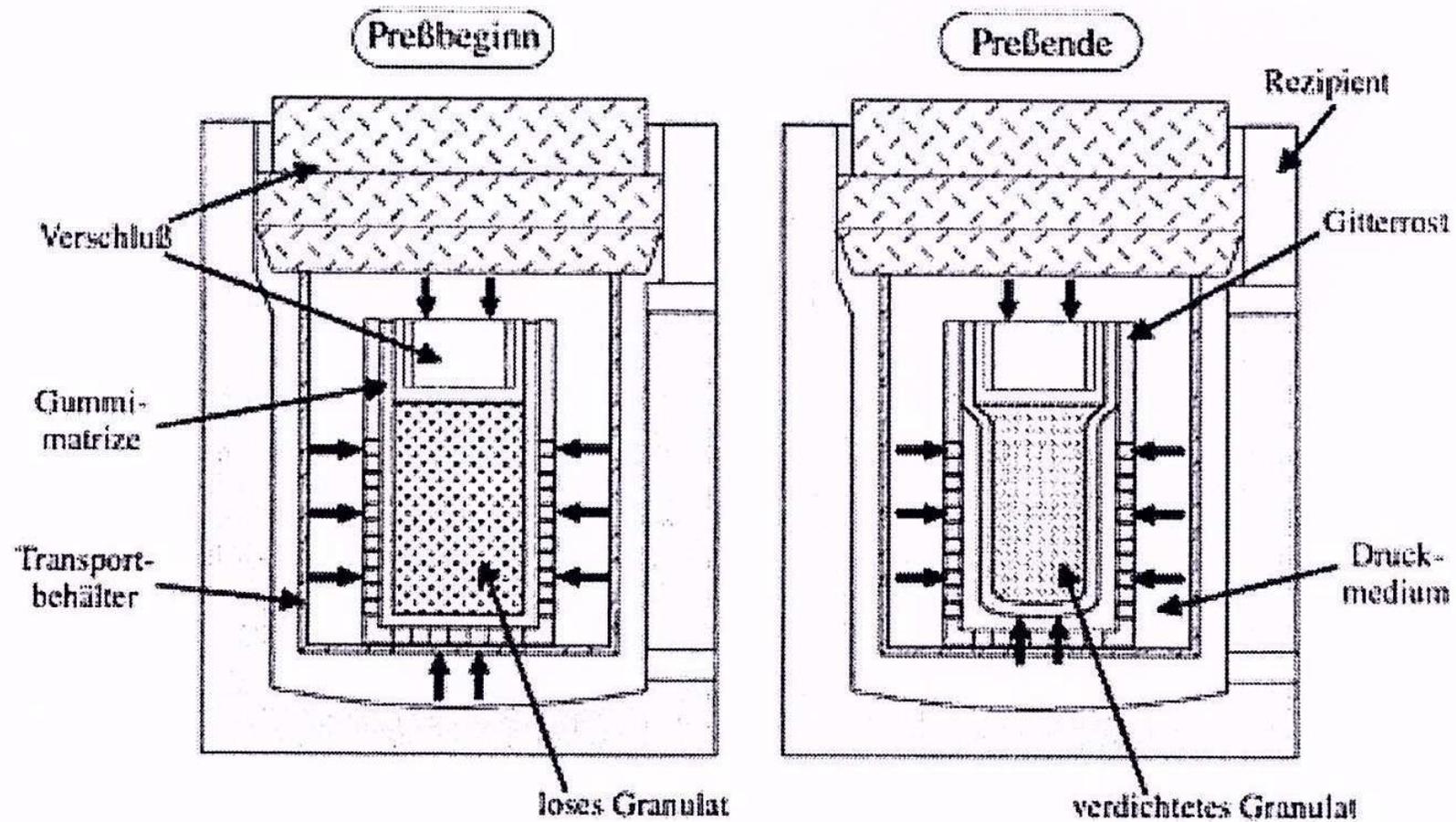
Links: einseitige Druckanwendung

Rechts: zweiseitige Druckanwendung

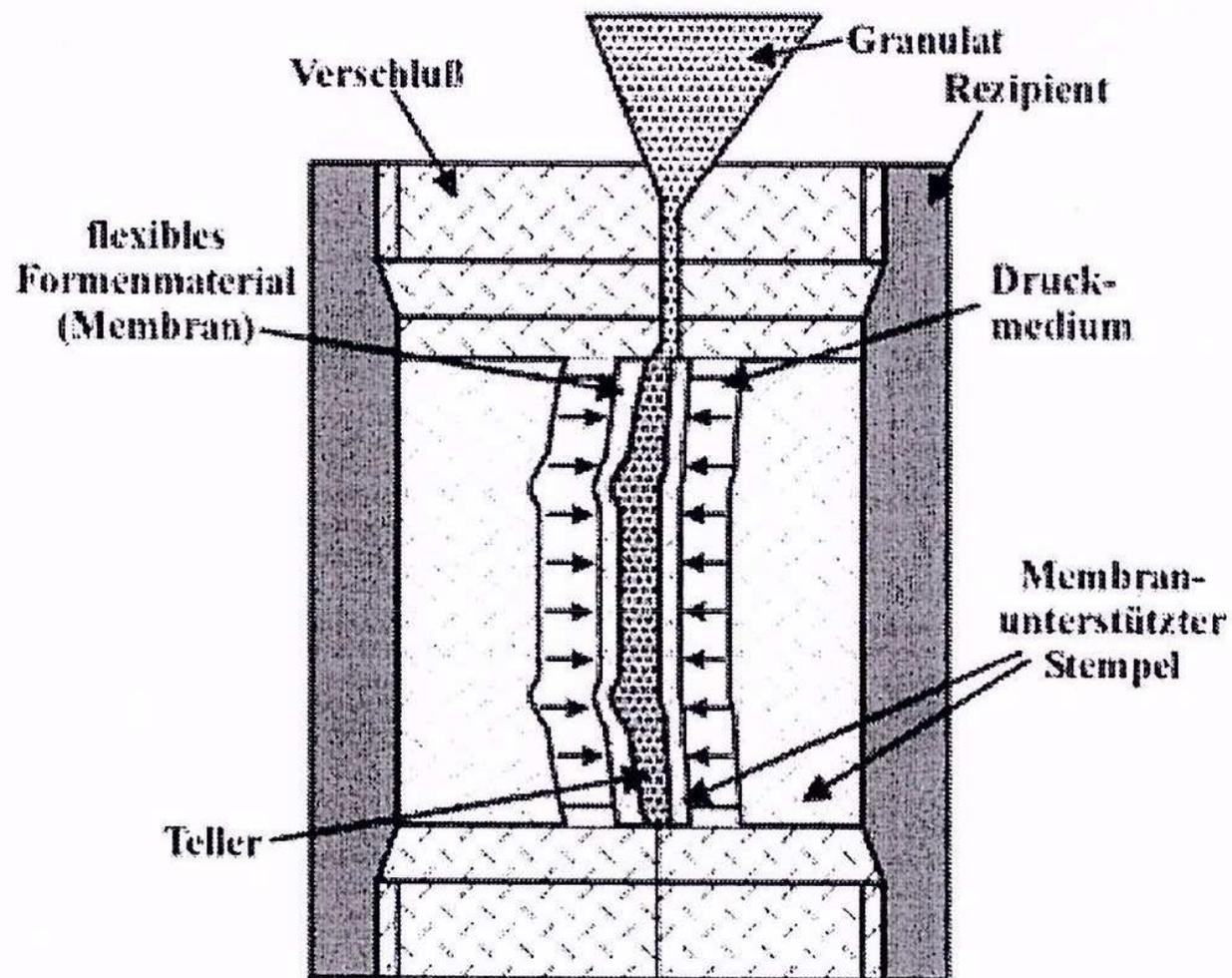
Rot/blau: Bereiche mit unterschiedlicher Verdichtung



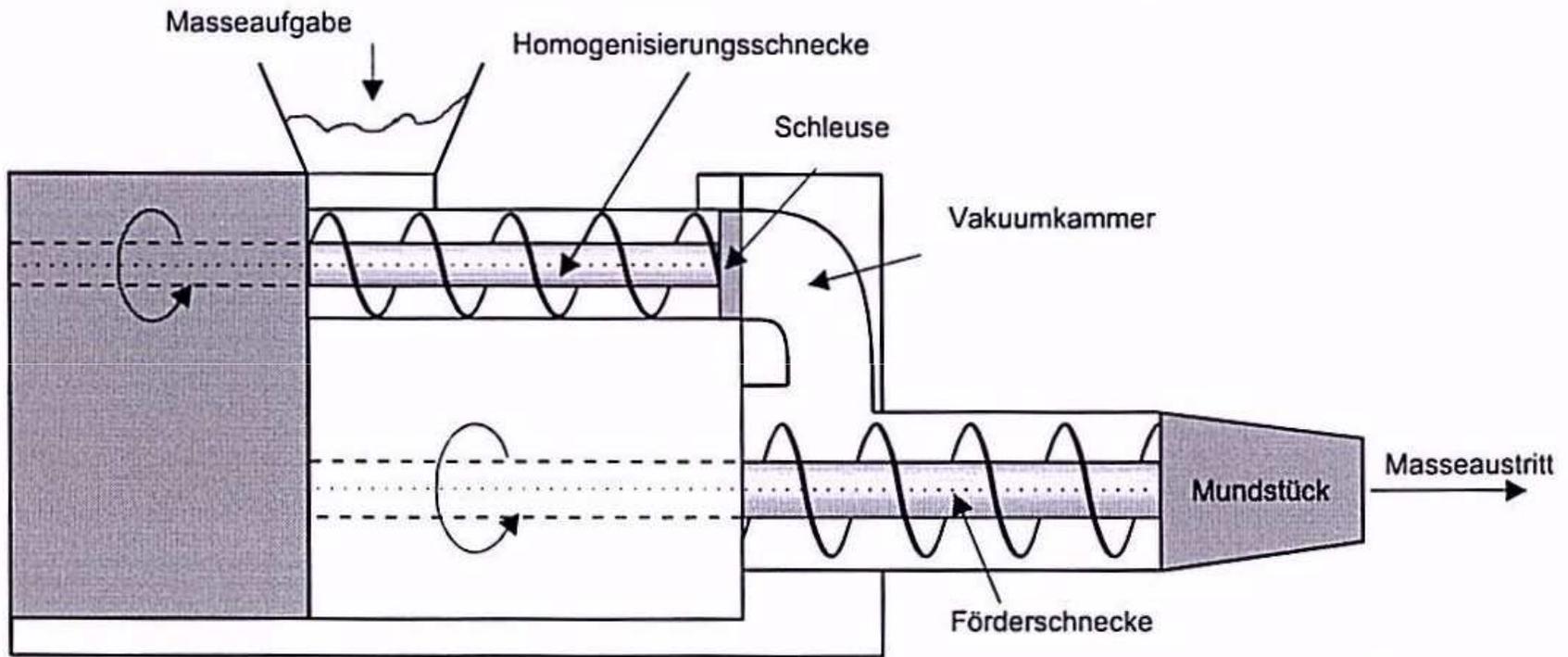
Variazioni di pressione nella pressatura unidirezionale a causa dell'attrito tra particelle e con le pareti dello stampo (da Richerson).



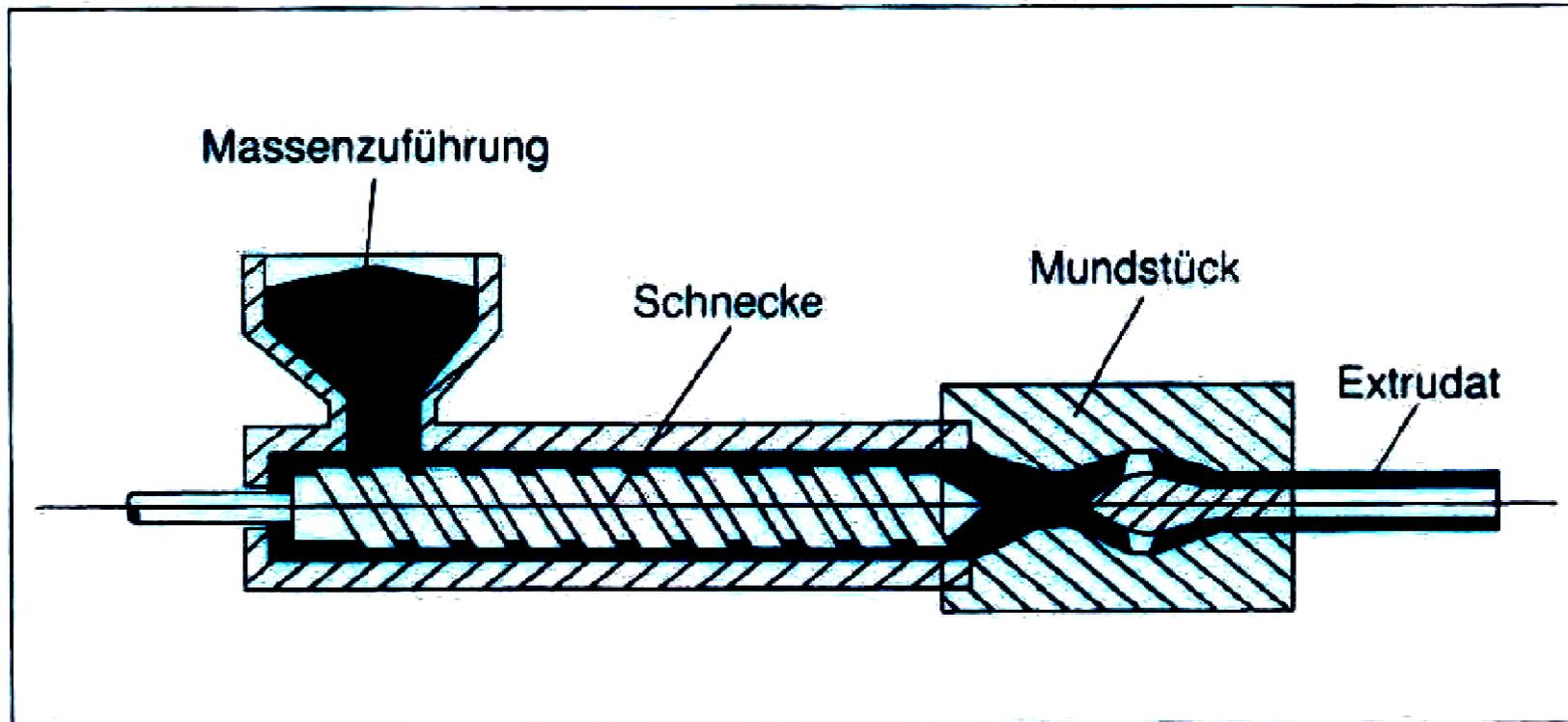
Raffigurazione schematica di una pressa isostatica a fluido motore



Rappresentazione schematica di una pressa isostatica senza fluido motore



Estrusore sotto vuoto

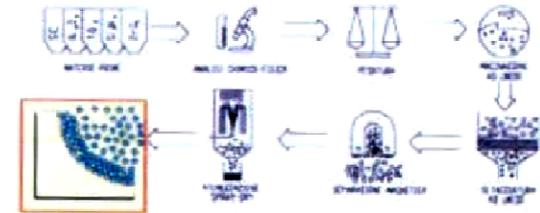


*Das Extrusions-
verfahren eignet
sich speziell zur
Herstellung rotati-
onssymmetrischer
Bauteile.*

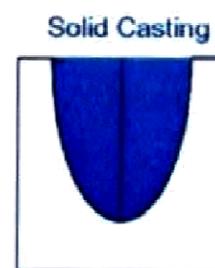
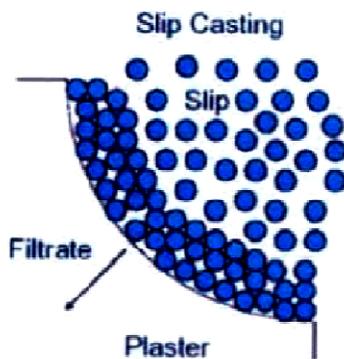
Siliciumkarbid		Aluminiumoxid		Elektroporzellan	
SiC	50	Al ₂ O ₃	46	Quarz	16
Hydroxyethylcellulose	6	Ball Clay	4	Feldspat	16
Polyethylenglykol	2	Methylcellulose	2	Kaolin	16
H ₂ O	42	H ₂ O	48	Ball Clay	16
				CaCO ₃	<1
				H ₂ O	36

Formulazioni di paste ceramiche estrudibili in Vol%

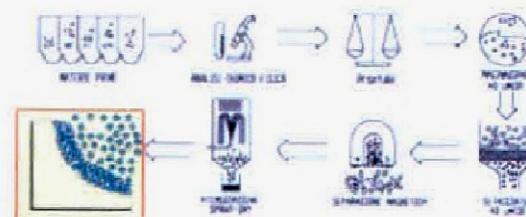
Slip casting



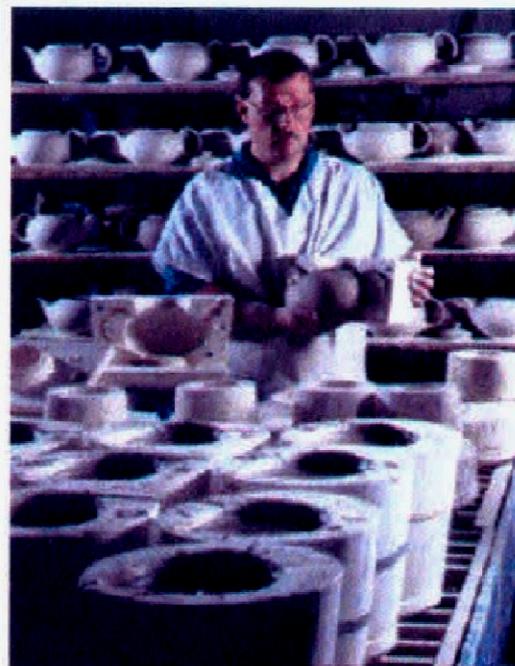
- ❑ Slip casting significa colatura nello stampo e consiste nel riempire uno stampo poroso, tipicamente in gesso, con una sospensione (slip o slurry) ceramica
- ❑ L'acqua è rimossa dalla sospensione attraverso l'azione capillare esercitata dallo stampo poroso, le particelle ceramiche sono compattate sulla superficie dello stampo per formare un oggetto solido.
- ❑ Se si vuole realizzare un oggetto pieno è necessario rabboccare lo slip nello stampo, man mano che l'acqua è drenata, fino ad ottenere il completo riempimento dello stampo con un materiale che è tutto solido e pieno.
- ❑ Il green, durante l'essiccazione, subisce un piccolo ritiro che lo rende facilmente staccabile dallo stampo.



Storia e importanza tecnologica della tecnica di slip casting



- ❑ Lo slip casting è una tecnica di formatura di materiali ceramici risalente al XVIII secolo
- ❑ Una barbottina ceramica viene colata all'interno di uno stampo di gesso, poi il materiale consolida si ritira e si distacca dallo stampo
- ❑ Oggi questa tecnica ha un'importanza strategica soprattutto nella lavorazione dei ceramici tradizionali (sanitari, bomboniere e vari oggetti di forma complessa)
- ❑ Rappresenta inoltre una metodologia semplice ed economica di formatura di ceramici avanzati di forma complessa



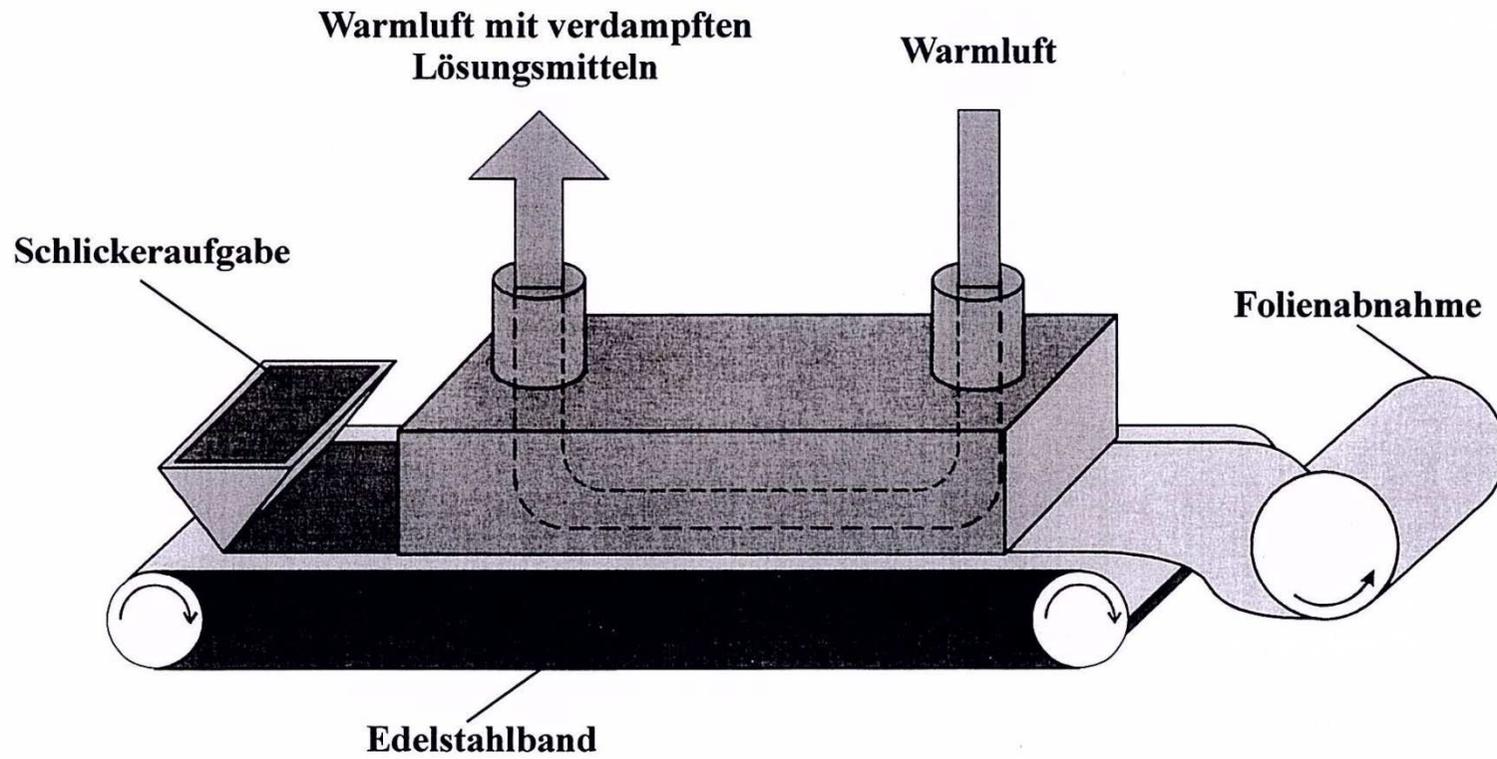
TAPE CASTING

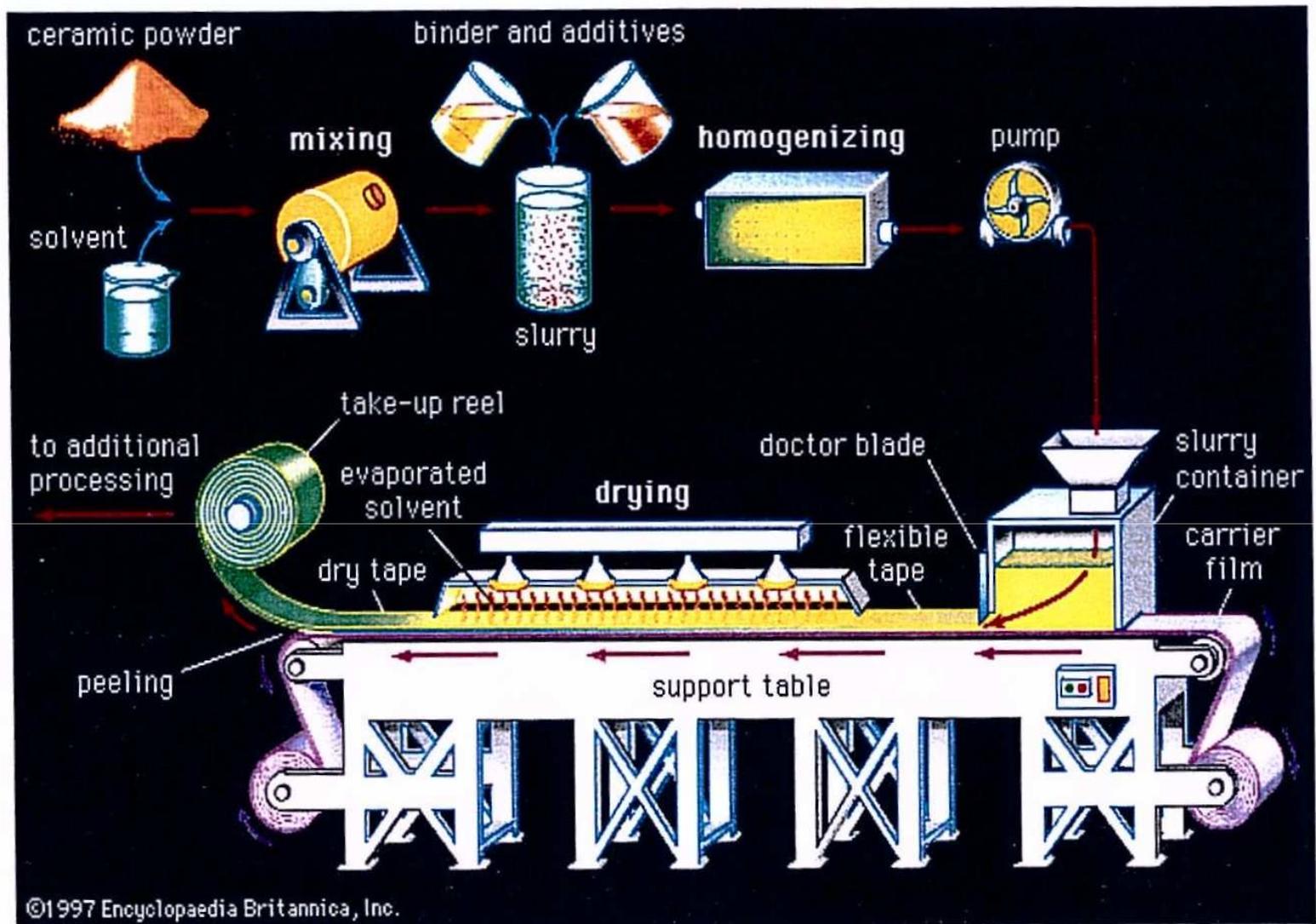
La miscela allo stato di pasta fluida viene dosata su di un nastro scorrevole con una racla. Dopo essere passata in un forno di essiccazione il nastro si riavvolge. Il nastro si usa per piastre e supporti di circuiti stampati in elettronica e per condensatori. La cottura avviene dopo taglio o formatura con uno step a 500°C per la combustione dei leganti.



A tape casting operation.

Foliengießen (schematische Darstellung)





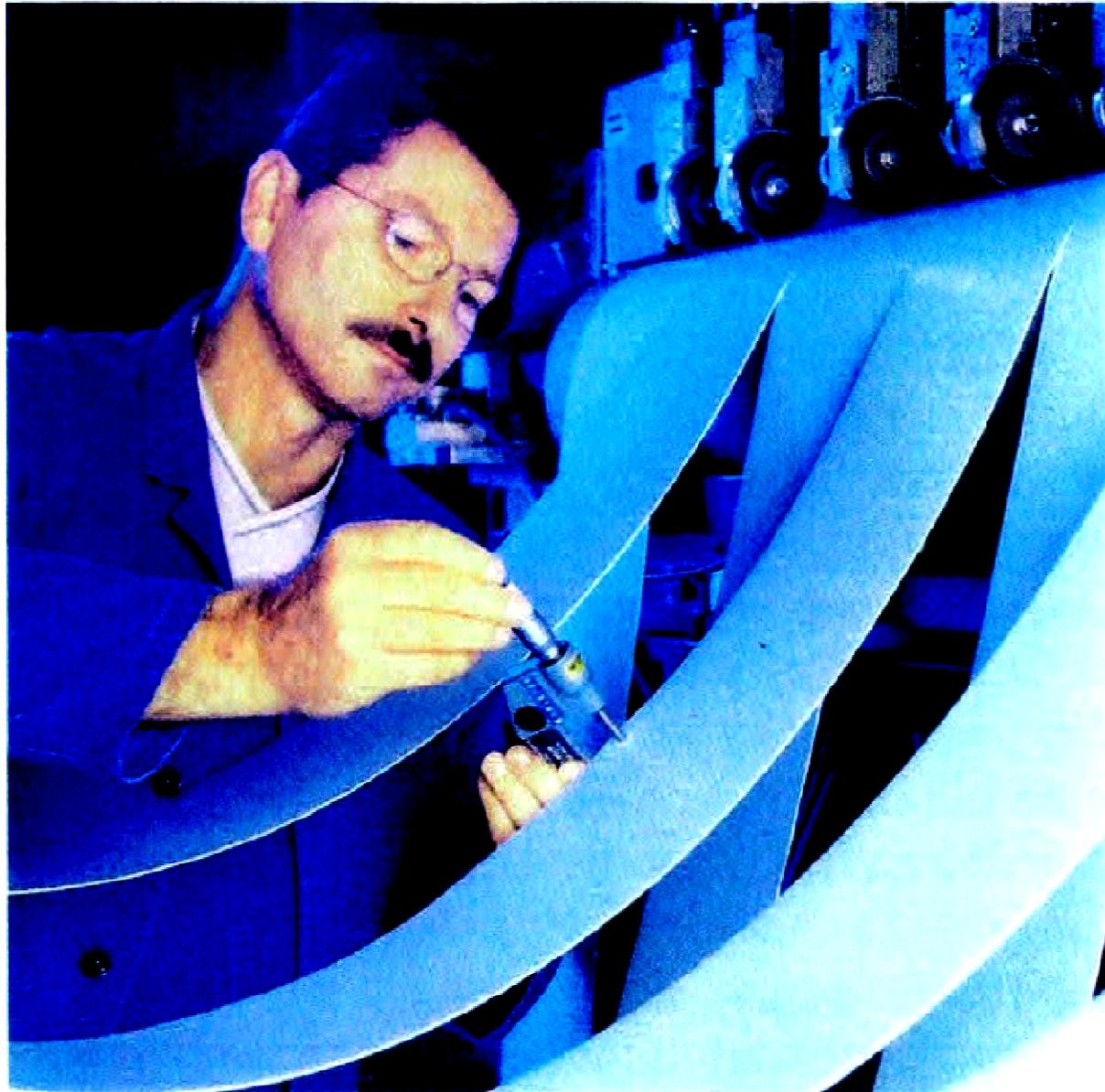
Rappresentazione schematica del processo di colaggio su nastro

TAPE CASTING



ESEMPIO DI TAPE CASTING DI ZIRCONIA CON LA SEGUENTE COMPOSIZIONE:

	%
YSZ = Zirconia stabilizzata con Ittrio	40 - 50
PVA = Polivinil alcol	50 - 40
GLICERINA	10 - 15
ACQUA	Q. B.



*Die lederartigen
Folien werden nach
dem Gießband auf
Größe geschnitten
und aufgewickelt.*

PRODUZIONI DI LAMINATI CERAMICI

Ottenuti i nastri (o “tapes”) in verde, dopo cioè evaporazione del solvente, essi devono essere impilati uno sull’altro per ottenere il sistema a strati di interesse. La produzione di un multilaminato prevede quindi la punzonatura (taglio) dei singoli strati, seguita dal processo di laminazione (o termocompressione), e porta al manufatto finale dopo i trattamenti termici di “debonding” (eliminazione degli additivi organici) e sinterizzazione. La realizzazione di multilaminati mediante colaggio su nastro prevede quindi la messa a punto delle seguenti fasi:

1. colaggio;
2. laminazione (o termocompressione);
3. trattamento termico di debonding;
4. sinterizzazione.

Additivi per colaggio di nastri e fogli con barbotine acquose e non acquose

Lösungsmittel	Binder	Plastifizierer	Verflüssiger	Benetzungsmittel
<u>nichtwässrig:</u>				
Aceton	Celluloseacetatbutyratwachs	Butylbenzylphthalat	Fettsäuren (Glyceryl-tri-oleate)	Alkylarylpolyetheralkohol
Ethylalkohol	Nitrocellulose	Butylstearat	natürliche Fischöle (Menhaden)	Polyethylenglycol-ethylether
Benzol	Petroleum-Wachs	Dibutylphthalat	Synthetische (Benzolsulfonsäuren)	Athylphenylglycol
Bromochloromethan	Polyethylen	Dimethylphthalat		Polyoxyethylenacetat
Butanol	Polyacrylatester	Methylabietat		Polyoxethylenester
Diaceton	Polymethylmethacrylat	gemischte Phtalattester (Hexal-, octyl-decylalkohol)		
Ethanol	Polyvinylalkohol	Polyethylenglycol		
Isopropanol	Polyvinylbutyralwachs	Polyalkylenglycol		
Methylisobutylketon	Polyvinylchlorid	Polyalkylenglycolderivate (Triethylenglycolhexoat)		
Toluol		Trikresylphosphat		
Trichlorethylen				
Xylol				
<u>wässrig</u>				
Wasser (mit Entschäumen auf Wachsbasis)	Acrylpolymer	Butylbenzylphthalat	komplexe glasige Phosphate	nichtionisches Octylphenoxyethanol
	Acrylpolymer Emulsion	Ethyltoluolsulfonamid	kondensierte Arylsulfonsäure	
	Ethylenoxidpolymer	Glycerin	natürliches Natriumsalz	
	Hydroxyäthylencellulose	Polyalcynglycol		
	Methylcellulose	Triethylenglycol		
	Polyvinylalkohol	Tri-N-butylphosphat		
	TRIS. Isocyaminat			
	Wachsgleitmittel			

Material	Funktion	Gew.-%
Al ₂ O ₃ -Pulver	Matrix	40 - 50
MgO-Pulver	Kornwachstumsin	0,5 - 3
destilliertes Wasser	hibitor	30 - 50
Polyvinylacetat	Lösungsmittel	5 - 10
Polyethylenglykol	Binder	0,5 - 3
Dibutylphthalat	Plastifizierer	0,5 - 3
Arylschwefelsäure	Plastifizierer	0,1 - 0,3
Octylphenoxyethanol	Verflüssiger Benetzungsmittel	0,1 - 0,3

Formulazione di una barbottina acquosa per colaggio fogli di allumina

Material	Funktion	Gew.-%
SiC	Matix	40 - 50
Trichlorethylen	Lösungsmittel	15 - 25
Ethylalkohol	Lösungsmittel	15 - 25
Polyvinylbutyral	Binder	5 - 10
Polyethylenglykol	Plastifizierer	0,5 - 3
Octylphthalat	Plastifizierer	0,5 - 3
Menhaden-Fischöl	Verflüssiger	0,5 - 3

Formulazione di una barbottina non acquosa per colaggio fogli di carburo di silicio

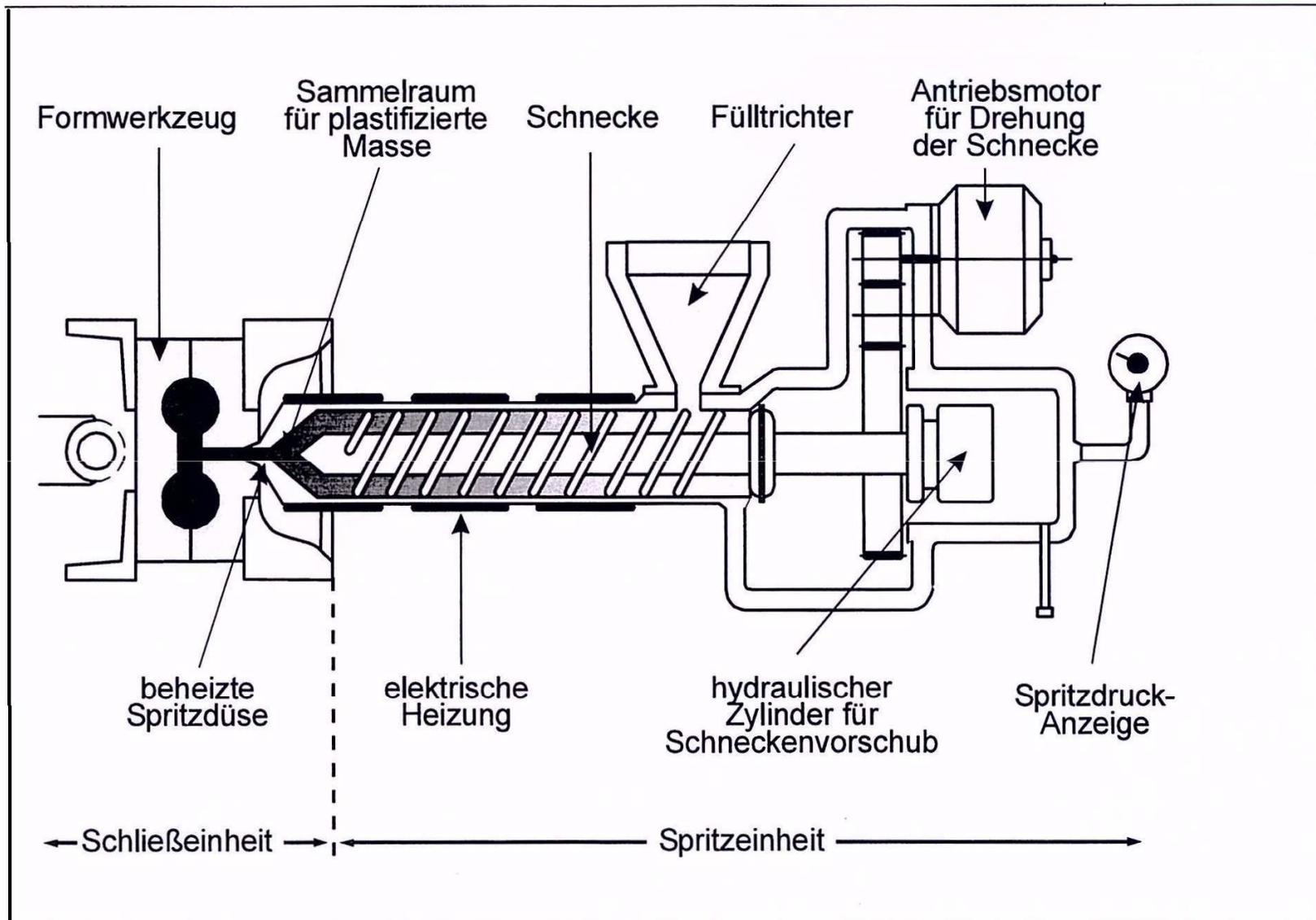
STAMPAGGIO AD INIEZIONE

Binder	Plastifizierer	Gleitmittel
Thermoplaste:	Methylethylketon	Stearinsäure
Polyethylen	Ethylenvinylacetat	Ölsäure
Polypropylen	Ethylenacrylsäure	Butylstearat
Polystyrol		
Wachse:		
Paraffin		
Epoxy		
Mikrokristallin		

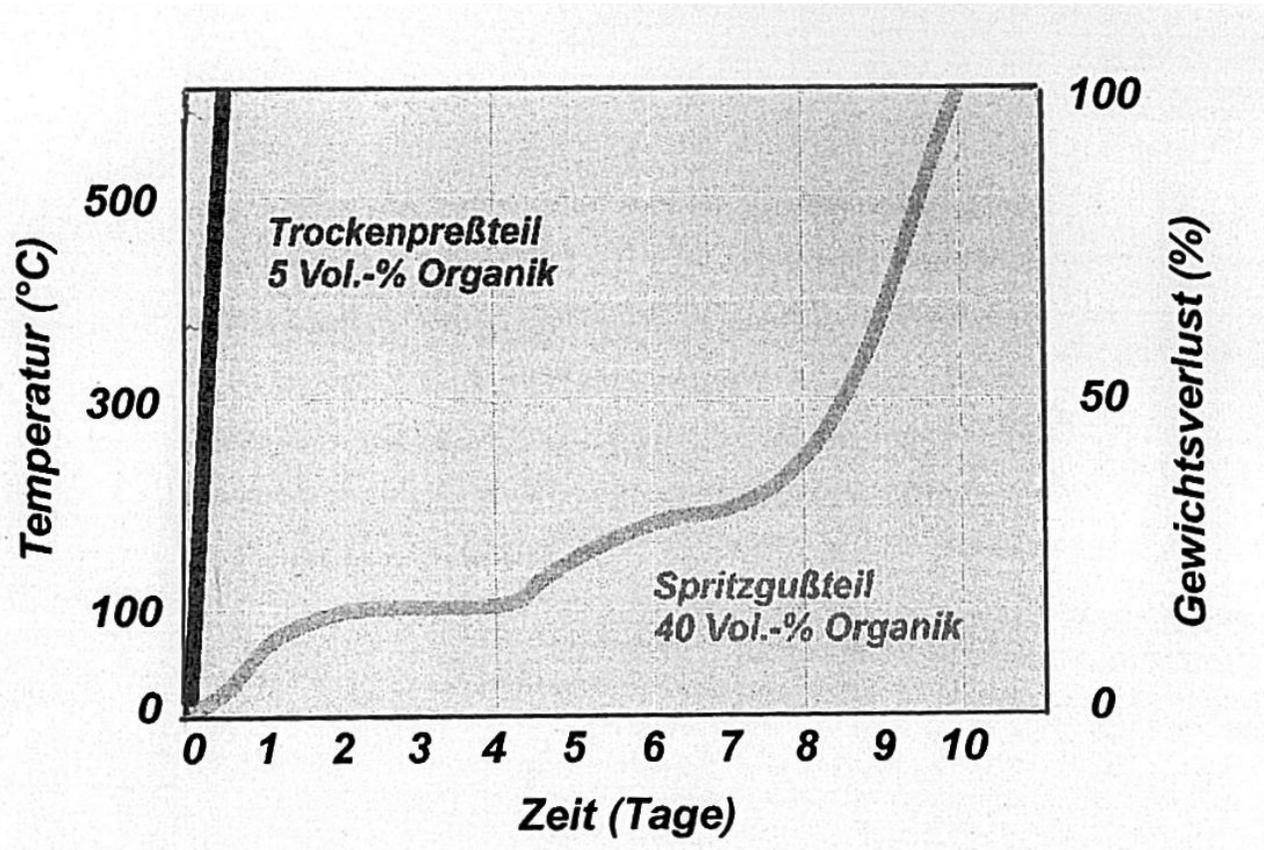
Leganti e ausiliari organici per stampatura ad iniezione

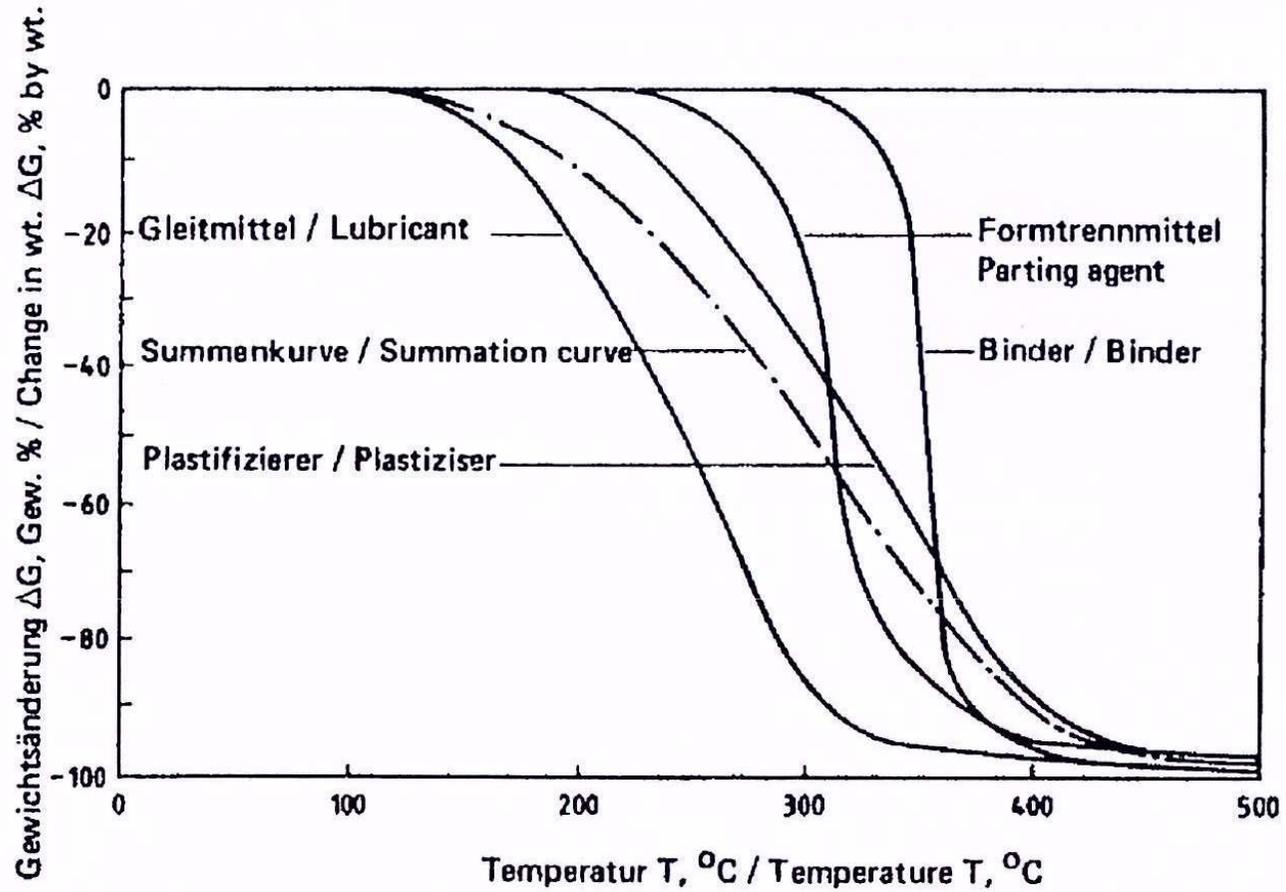
Il procedimento prevede ca. 50% di sostanze organiche e 50% di materia prima ceramica (Allumina). Si omogenizza a caldo. Si raffredda e si granula il materiale per estrusione e taglio. Il granulato viene alimentato all'iniettore. Con la precottura a ca. 500°C si brucia la frazione organica. La cottura finale ha luogo a 1600°C.

SCHEMA DI INIETTORE



Perdita del legante organico durante la precottura di un pressato con 5% di organico e di un iniettato con 40% di organico

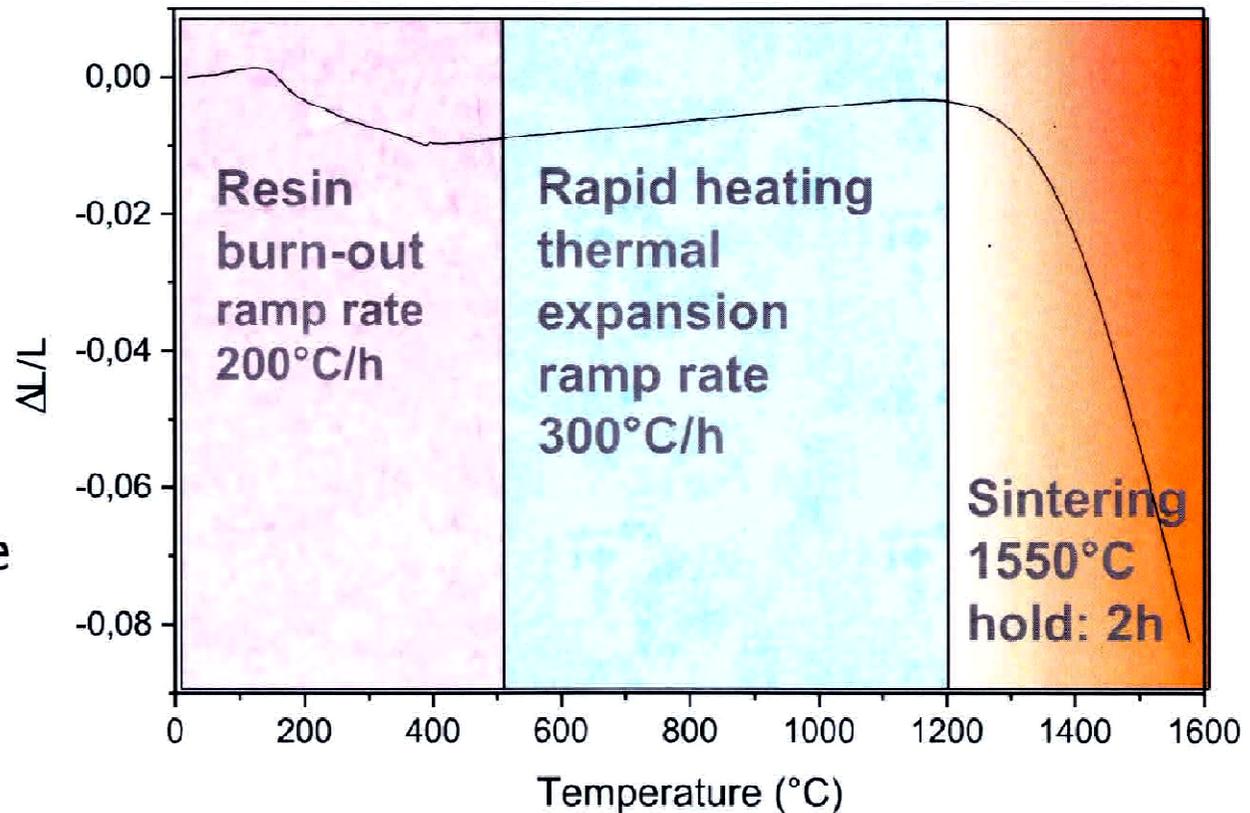




Perdita delle frazioni organiche da una ceramica formata a iniezione

Le fasi della cottura

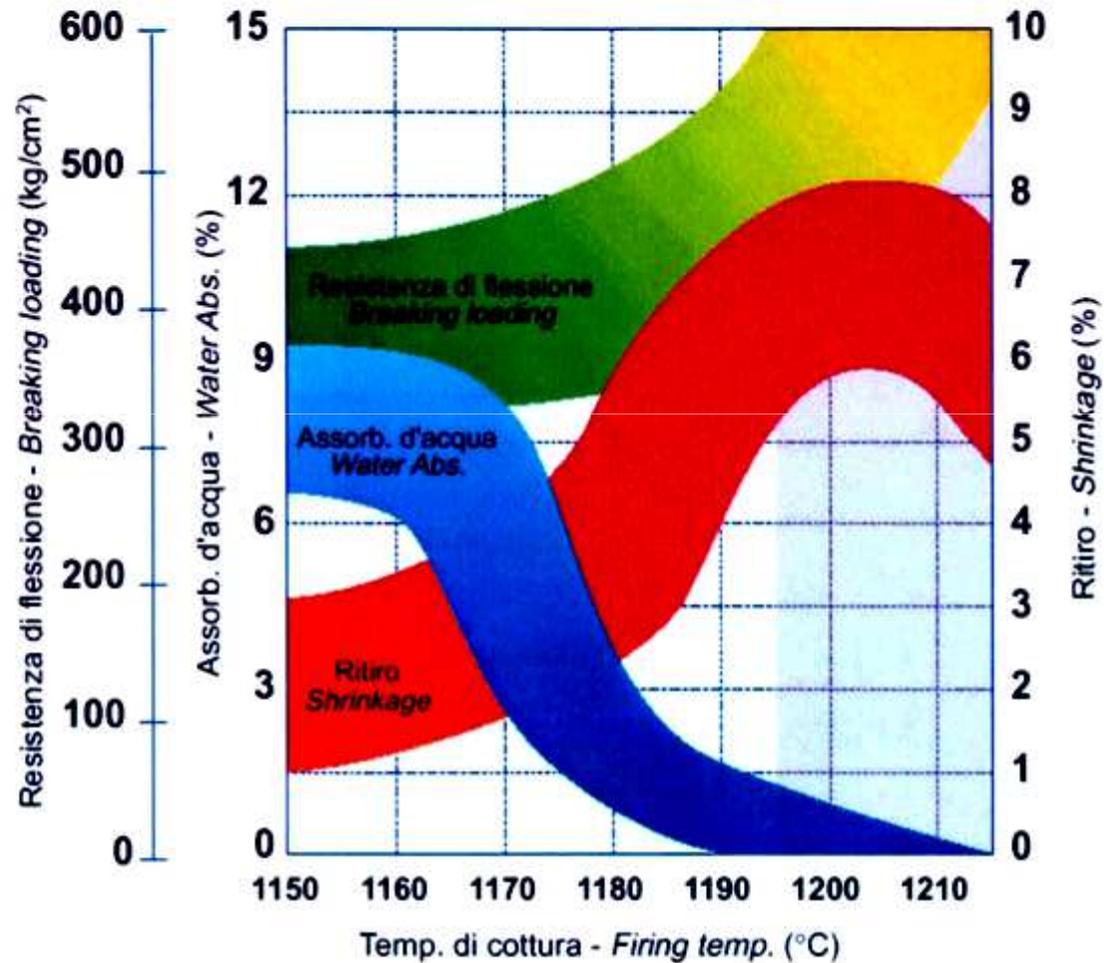
- Nella prima fase della cottura (20-500°C) viene eliminata l'acqua di impasto (attorno ai 100°C), l'acqua di struttura le resine e i leganti organici
- Nella successiva fase di sinterizzazione si passa da un prodotto altamente poroso ad uno compatto.



Ritiro ed espansione lineare nel processo di sinterizzazione dell' Al_2O_3

Ritiro, resistenza e porosità durante la sinterizzazione di ceramiche argillose

Variazioni delle caratteristiche di resistenza alla flessione, contrazione ed assorbimento d'acqua per diversi intervalli di temperatura di cottura.



POROSITÀ

POROSITÀ ASSOLUTA (P%)

Si deve conoscere D = Densità del prodotto compatto. Se non è nota bisogna determinarla con un picnometro. La densità del pezzo poroso la si determina d = Peso / Volume

$$P = \left[1 - \frac{d}{D} \right] \cdot 100$$

POROSITÀ APPARENTE (Pa %)

Il pezzo secco pesato (g_1) viene fatto bollire per due ore in acqua. Si lascia raffreddare in acqua. Si estrae, si asciuga il velo di acqua superficiale e si ripesa (g_2).

Allora $g_2 - g_1$ = acqua assorbita.

$$Pa = \frac{\text{peso di acqua assorbita}}{\text{peso secco}} \cdot 100$$

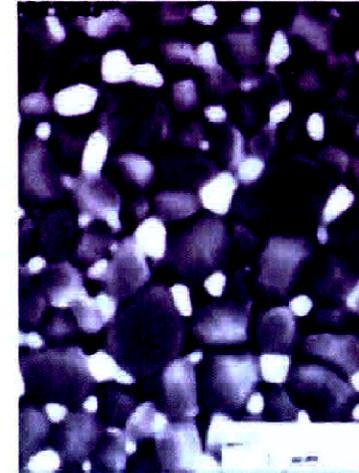
Additivi nella sinterizzazione SSS¹

□ Additivi insolubili

- Gli additivi insolubili inibiscono la crescita discontinua ed esagerata dei grani esplicando la funzione di ancorare i giunti dei grani e rendendo possibile la densificazione totale di un compatto

□ Additivi che formano una fase liquida

- Additivi che favoriscono la sinterizzazione riducendone la temperatura
e.g. CaO-SiO_2 per MgO , MgO per Al_2O_3 , MgO per Si_3N_4
- Il meccanismo prevede due stadi: ricoprimento del particolato solido con la fase fluida, aggregazione e impacchettamento sotto la spinta delle forze di capillarità dissoluzione e riprecipitazione del materiale maggioritario dal film liquido sotto la spinta dei gradienti di potenziale termodinamico



¹SSS = Sinterizzazione allo Stato Solido

ATTENZIONE

La sinterizzazione deve essere omogenea in tutto il pezzo ceramico perché avviene con un elevato ritiro che può dar luogo a forti tensioni producenti cretti e cavillature. Diventa quindi importante, operare un riscaldamento graduale ed un raffreddamento ancora più lento in modo che la temperatura sia uniforme in tutto il pezzo durante tutto il processo.

La cottura va fatta sempre su pezzi perfettamente asciutti. Anche l'eventuale essiccazione avviene con un forte ritiro che costringe a procedere con cautela.

MATERIE PRIME NON ARGILLOSE PER CERAMICHE TECNICHE

OSSIDI (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , SiO_3 , BeO , ThO_2 , AP_2TiO_5 , Mullite, Spinelli, Perovskiti ecc.)

**NON
OSSIDI** ELEMENTALI (C_G , C_D , PCD, B)
CARBURI (SiC , WC , B_4C , TiC , ZrC , Ta, HfC , ecc.)
NITRURI (BN , AlN , Si_3N_4 , TiN , ecc.)
BORURI (HfB_2 , TaB_2 , ZrB_2 , TiB_2 , CBN, HBN)
SILICIURI (Mo Si_2 ecc.)

La sinterizzazione dei non ossidi avviene sotto gas inerte fino a 2200°C

ALLUMINA

Caratteristiche di ceramiche ad alto tenore di allumina ()*

Al ₂ O ₃ %	90	95	99
Densità kg/m ³	3500	3700	3900
Resistenza a flessione MPa	210	350	550
Modulo elastico GPa	210	310	410
Coefficiente dilatazione termica lineare (20°-500°C) °C ⁻¹ x10 ⁻⁶	6,5	7,0	7,5
Conduktività termica W/m · K	8,5	14,5	21,0
Punto di fusione °C	1600	1750	1900

* Da B.E. Waye (11) modificato.

GRANALOX® Ceramic bodies

Based on its own alumina range, **Nabaltec** produces high Al₂O₃-containing bodies in accordance with the standards C 786, C 795 and C 799 of IEC 672-1 with 92 - 99.7 % Al₂O₃. These ready-formulated raw materials are ready for pressing and can be formed directly into ceramic tiles via uniaxial or cold isostatic pressing.

The quality of the raw materials is of key importance for all properties of the final ceramic parts. As an alumina producer, **Nabaltec** can control and guarantee constant physical and chemical properties of the material (grain distribution, primary crystallite size, bulk density, specific surface, grinding behaviour and reactivity).

Nabaltec's ceramic bodies are produced under rigid quality control of green and sintered density, shrinkage, porosity, loss on ignition and granulate size. The properties of the α -Al₂O₃ (corundum) are tailored to the application areas in which the material is used such as wear resistance, high temperature stability, good electrical insulation, thermal conductivity and corrosion resistance.

Ceramic bodies with 92 % Al₂O₃ predominate in wear resistance applications. Low electrical conductivity and dielectric loss together with good mechanical properties and thermal conductivity are obtained from ceramic bodies NM 96. The highest demands of bending strength, thermal shock resistance, resistance to acid and alkaline attack, abrasion and wear resistance are met by the grades of NM 99.

As a special service, **Nabaltec** offers its customers the supply of material with individual binder compositions.

The ceramic bodies free of binder can be used by an addition of approx. 20 % water for slip casting or by addition of suitable plasticizers for other moulding technologies (e.g. extrusion, injection moulding, tapecasting).

ceramic body	fields of application
NM 92	wear resistant ceramics, standard machinery parts
NM 96	electrical insulating and polishable machinery parts, chemical resistant ceramics, ballistic protection
NM 98	machinery parts, ballistic protection
NM 99	engineering ceramics

Nabaltec AG

Your partner for high quality products

Ceramic bodies, ready for pressing

(ready formulated raw-materials for production of high-grade oxide ceramics)

Nabaltec AG

Your partner for high quality products

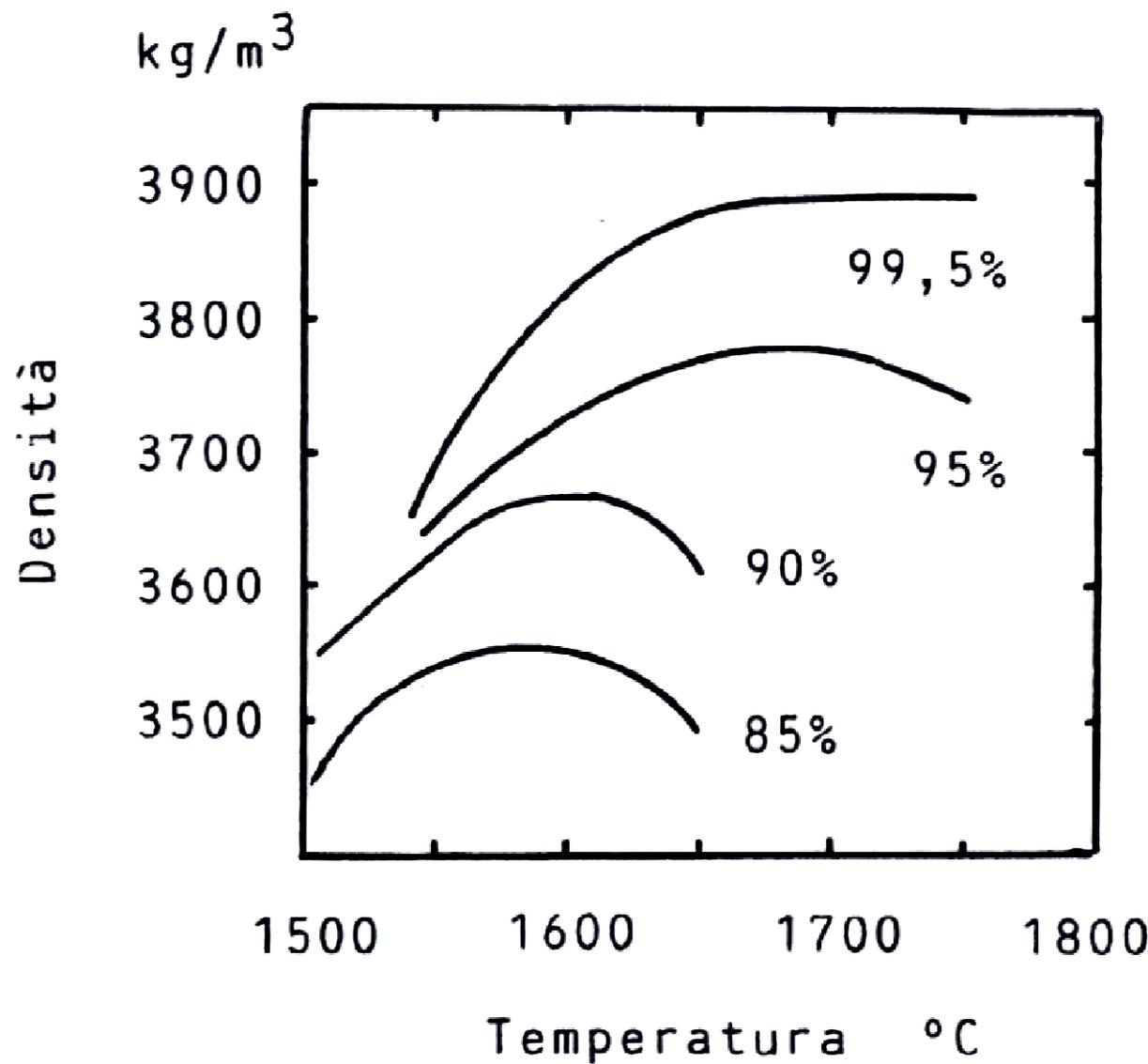
Chemical analysis	Unit	NM 9212	ENM 9212 F	NM 9510 F	NM 9620	NM 9620 F	NM 9622	NM 9634 F	NM 9816
Al ₂ O ₃	[%]	92	92	95	96	96	96	96	98
Na ₂ O	[%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Physical analysis									
Median primary particle size	[µm]	2	2	2	2	2	2	2	2
Median grain size diameter	[µm]	180 - 230	100 - 150	70 - 120	180 - 230	80 - 120	170 - 220	70 - 120	180 - 230
Bulk density	[kg/m ³]	1250 - 1350	1200 - 1300	1250 - 1350	1250 - 1350	1200 - 1300	1250 - 1350	1200 - 1300	1250 - 1350
Moisture content	[%]	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5	0.1 - 0.4	0.1 - 0.2	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5	0.2 - 0.5
Loss on ignition ¹⁾	[%]	6.0	6.6	5.6	3.8	4.0	4.1	3.7	4.4
Processing characteristics²⁾									
Sintering temperature	[°C]	1580	1580	1600	1620	1620	1650	1620	1650
Dwell time	[h]	2	2	1	1	1	1	1	2
Sintering interval (dense ceramic parts)	[°C]	1550 - 1650	1550 - 1650	1550 - 1650	1580 - 1700	1580 - 1700	1600 - 1700	1580 - 1680	1600 - 1700
Sintered density	[g/cm ³]	3.68 - 3.72	3.68 - 3.72	3.70 - 3.75	3.70 - 3.75	3.70 - 3.80	3.77 - 3.82	3.77 - 3.82	3.82 - 3.86
Linear shrinkage (with respect to green body)	[%]	14.0 - 15.0	14.5 - 14.5	14.5 - 15.5	14.0 - 15.0	13.0 - 14.0	14.0 - 15.0	13.5 - 14.5	14.0 - 15.0

Ceramic bodies free of binder

Chemical analysis	Unit	NM 9916 F	NM 9922	NM 9922 I	NM 9970 F	NM 9212 B	NM 9622 B	NM 9915 B	NM 9922 B
Al ₂ O ₃	[%]	99.6	99.7	99.7	99.7	92	96	99.7	99.7
Na ₂ O	[%]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Physical analysis									
Median primary particle size	[µm]	< 1	< 1	< 1	< 1	2	2	bimodal	< 1
Median grain size diameter	[µm]	80 - 120	170 - 210	50 - 80	80 - 120	180 - 230	170 - 220	160 - 220	170 - 210
Bulk density	[kg/m ³]	1150 - 1250	1150 - 1250	1050 - 1150	1150 - 1250	n. d. ³⁾	n. d.	n. d.	n. d.
Moisture content	[%]	0.3 - 0.5	0.4 - 0.6	0.1 - 0.3	0.2 - 0.4	max. 0.5	max. 0.5	max. 0.5	max. 0.5
Loss on ignition ¹⁾	[%]	5.1	3.1	4.2	3.6	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Processing characteristics²⁾									
Sintering temperature	[°C]	1620	1600	1600	1600	1580	1650	1720	1600
Dwell time	[h]	2	2	2	2	2	1	2	2
Sintering interval (dense ceramic parts)	[°C]	1600 - 1700	1550 - 1700	1550 - 1700	1520 - 1700	1550 - 1700	1600 - 1700	1650 - 1750	1550 - 1700
Sintered density	[g/cm ³]	3.88 - 3.92	3.90 - 3.92	3.88 - 3.92	3.90 - 3.94	3.68 - 3.72	3.77 - 3.82	3.86 - 3.94	3.90 - 3.94
Linear shrinkage (with respect to green body)	[%]	17.0 - 18.0	16.5 - 17.5	16.0 - 17.0	16.0 - 17.0	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

¹⁾ RT - maximum sintering temperature, ²⁾ Pressing strength 100 MPa, for NM 9922 I 180 MPa

³⁾ not detected



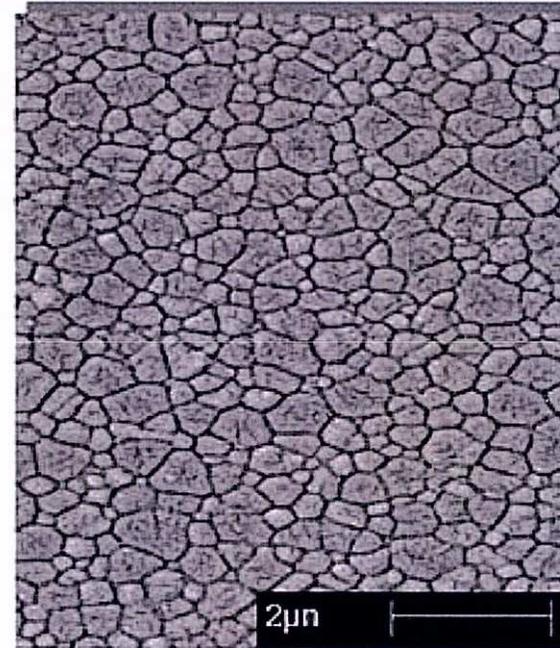
Relazione fra contenuto di allumina, temperatura e densità dei sinterizzati.

Struttura di Al₂O₃ Sinterizzato a 1700°C E A 1350°C IN PRESSA ISOSTATICA CALDA

Gefüge von Aluminiumoxid



Gesintert bei 1700 °C

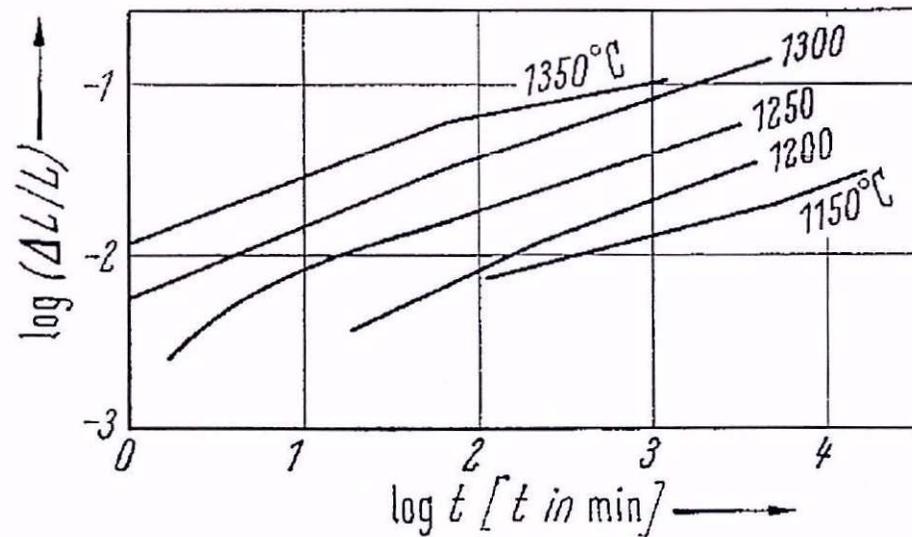


Gesintert bei 1350 °C
Heißisostatisch nachverdichtet

Ritiro alla sinterizzazione di Al_2O_3 nella fase iniziale

Schwindung beim Sintern von Al_2O_3 im Anfangsstadium

(mittlere Ausgangskorngröße $0,2 \mu\text{m}$) [5]



RITIRO DI DIVERSI MATERIALI

Schwindung unterschiedlicher Werkstoffe



Werkstoff	Schwindung S
SISIC/RSIC	ca. 0 %
SSIC	18 - 20 %
poröser Cordierit	ca. 3 %
Tonerdeporzellan	ca. 13 - 16% ¹
Al ₂ O ₃	ca. 18%
ZrO ₂	ca. 25%

SISIC = Silicon Infiltrated Silicon Carbide
RSIC = Recrystallized Silicon Carbide
SSIC = Sintered Silicon Carbide

UTILIZZO DELLE PIÙ IMPORTANTI CERAMICHE IN QUANTITÀ E IN VALORE

Wichtige Keramiken und deren Bedeutung



	nach Menge	nach Wert
Silicate		
• Porzellan	ca. 40 %	ca. 15 %
• Steatit	ca. 20 %	ca. 10 %
Oxide		
• Aluminiumoxid	ca. 20 %	ca. 40 %
Nichtoxide		
• Siliciumcarbide	ca. 5 %	ca. 15 %
Nicht aufgeführte	ca. 15 %	ca. 20 %

CONFRONTO PREZZI

Vergleich Preisniveau



<i>Silikatkeramik</i>	0,7 – 0,9
<i>Aluminiumoxid</i>	1
<i>Zirkonoxid</i>	5 - 20
<i>Siliciumcarbid</i>	1 - 3
<i>Siliciumnitrid</i>	10 - 20

APPLICAZIONI

Le principali applicazioni meccaniche e termiche dell'allumina sono le seguenti:

Sfere di macinazione e rivestimenti di mulini.

Guidafili per l'industria tessile.

Piani di scorrimento per l'industria cartaria.

Filiere per trafilatura a freddo di tubi, barre e fili metallici.

Ugelli per sabbiatrici e apparecchiature a spruzzo.

Piastrine per miscelatori d'acqua ed altri liquidi.

Guarnizioni di valvole, pistoni di pompe per liquidi corrosivi o sospensioni abrasive.

Parti di turbine a gas e di motori.

Calibri e componenti di strumenti di precisione.

Utensili da taglio e mole abrasive.

Cuscinetti per impieghi ad alte temperature.

Molle a spirale per alta temperatura e condizioni corrosive.

Crogioli, capsule, navicelle da laboratorio chimico.

Supporti per catalizzatori per l'industria chimica e petrolchimica.

Sfere per scambiatori di calore.

Tubi e protezioni per termocoppie.

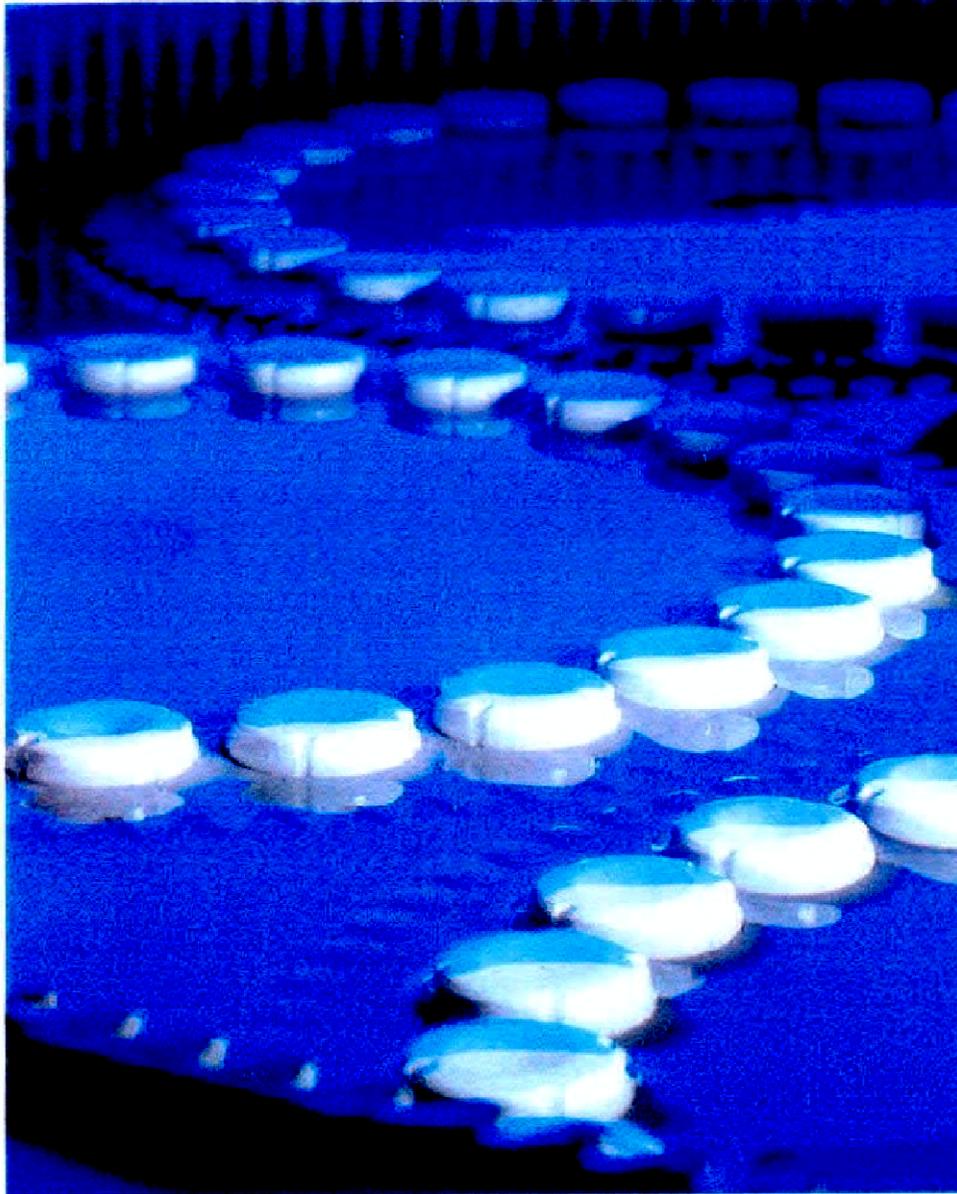
Supporti per resistenze elettriche.

Rulli per forni a rulli, muffole, supporti di cottura e refrattari in genere.

Rivestimenti proiettati, protettivi di motori turbo-jet, e di materiali esposti all'ossidazione, corrosione, calore ecc.

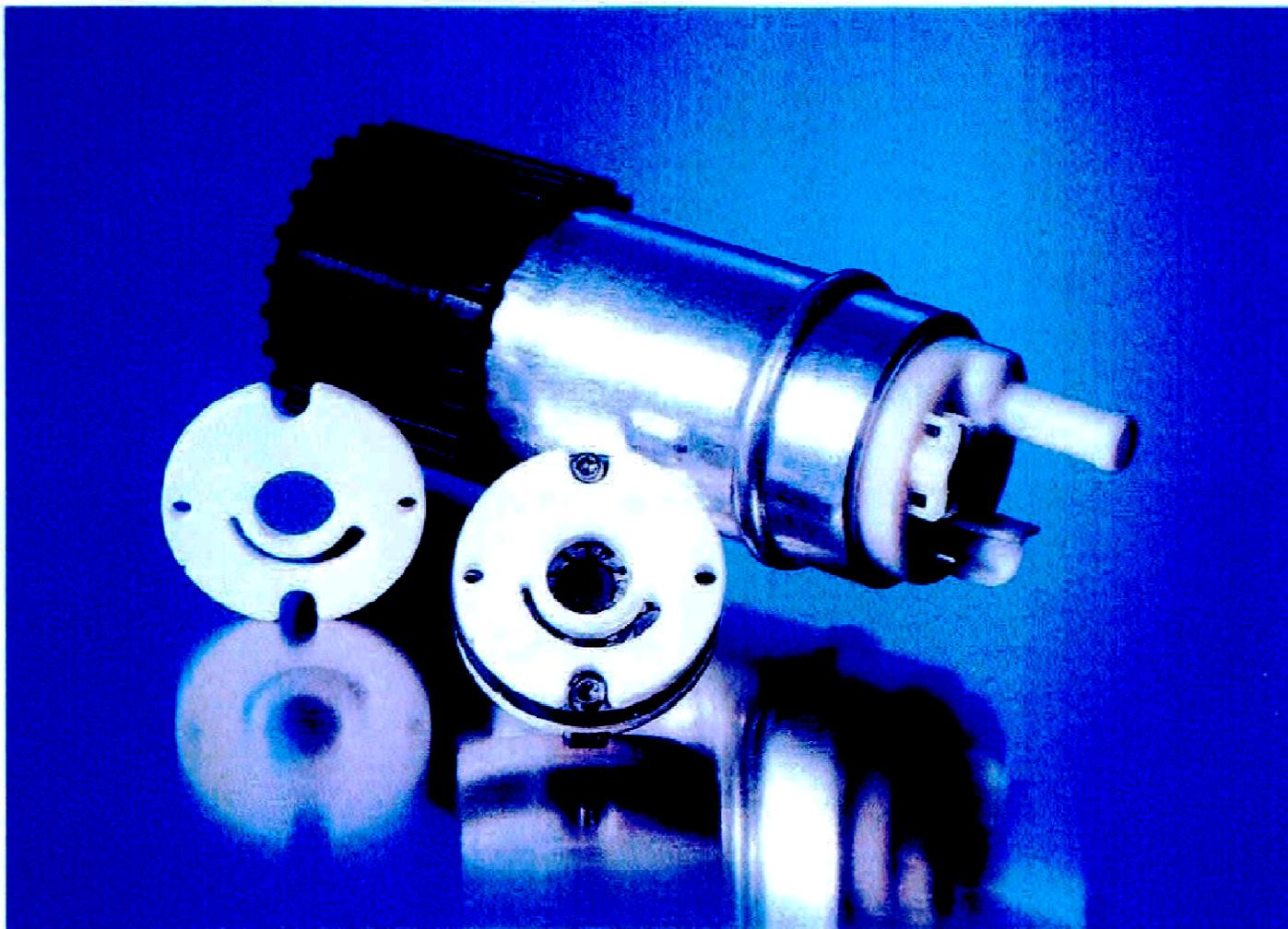
Coni protettivi per antenne radar nei missili e nei veicoli spaziali (radomes).

Supporti di combustibile nucleare, barriere nucleari per la prima parete, i diaframmi, gli iniettori di reattori a fusione termonucleare.



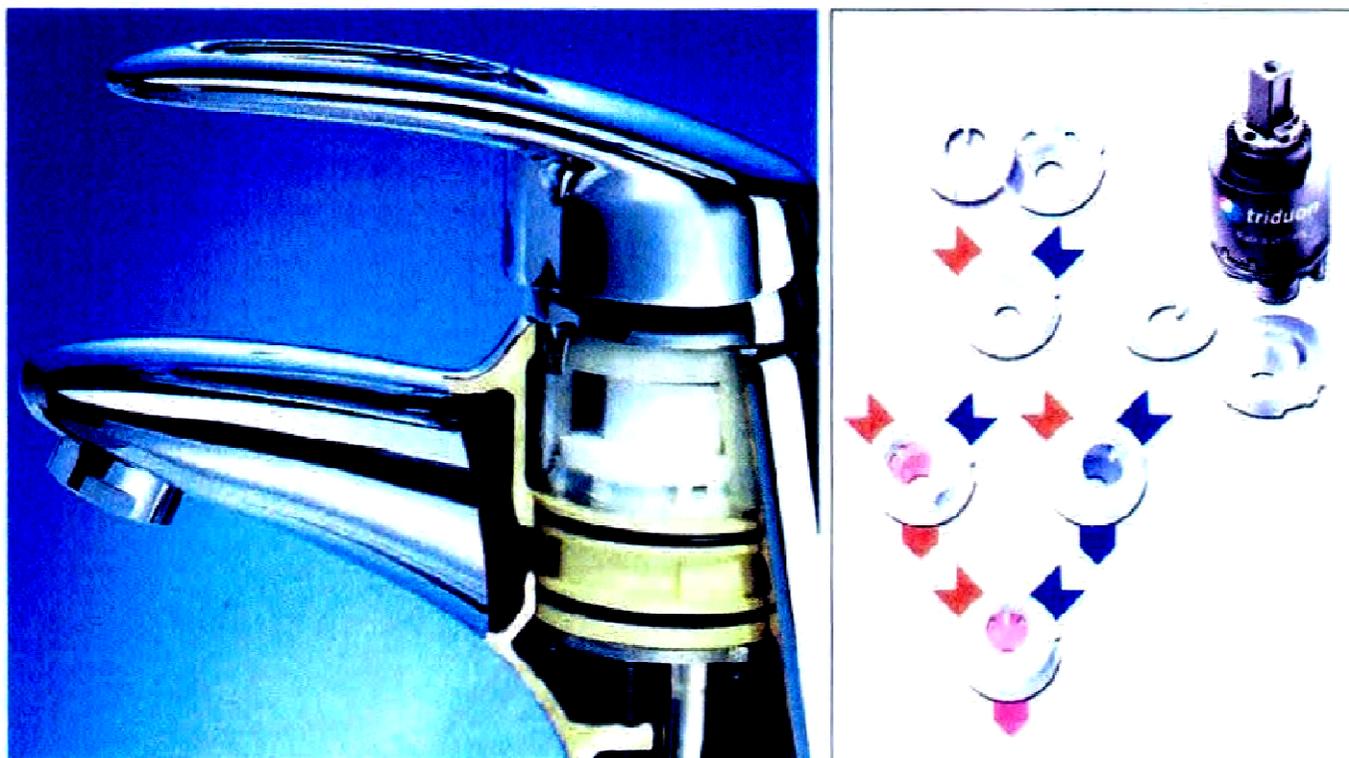
*Bauteile im Läpp-
Prozess*

**Guarnizioni di allumina
durante la lappatura**



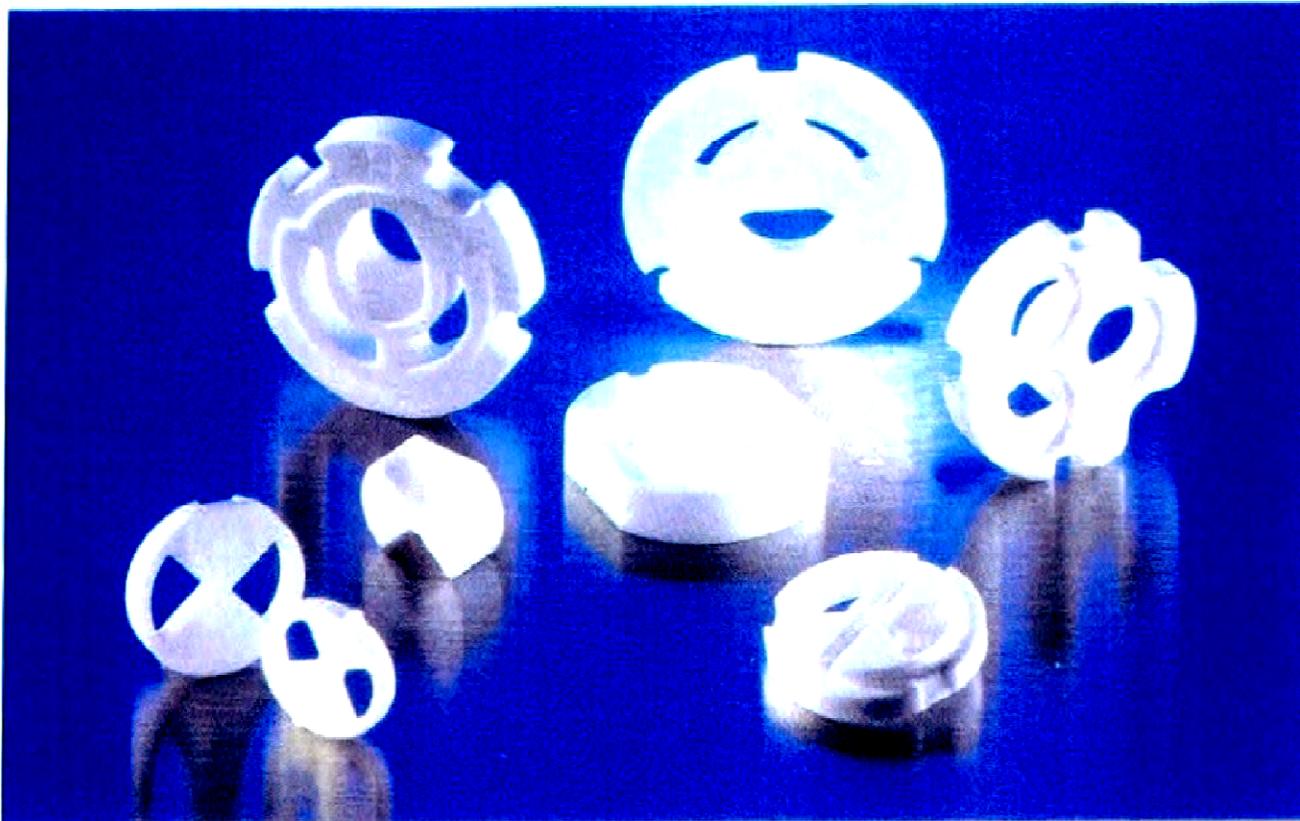
*Aluminiumoxid-
Seitenplatten für
Kraftstoffpumpen*

Guarnizioni di allumina per pompe



Links: Keramische Dicht- und Regelscheiben sorgen für die lange Funktionsfähigkeit von Einhandmischarmaturen. Rechts: Schematische Darstellung des Regelprinzips

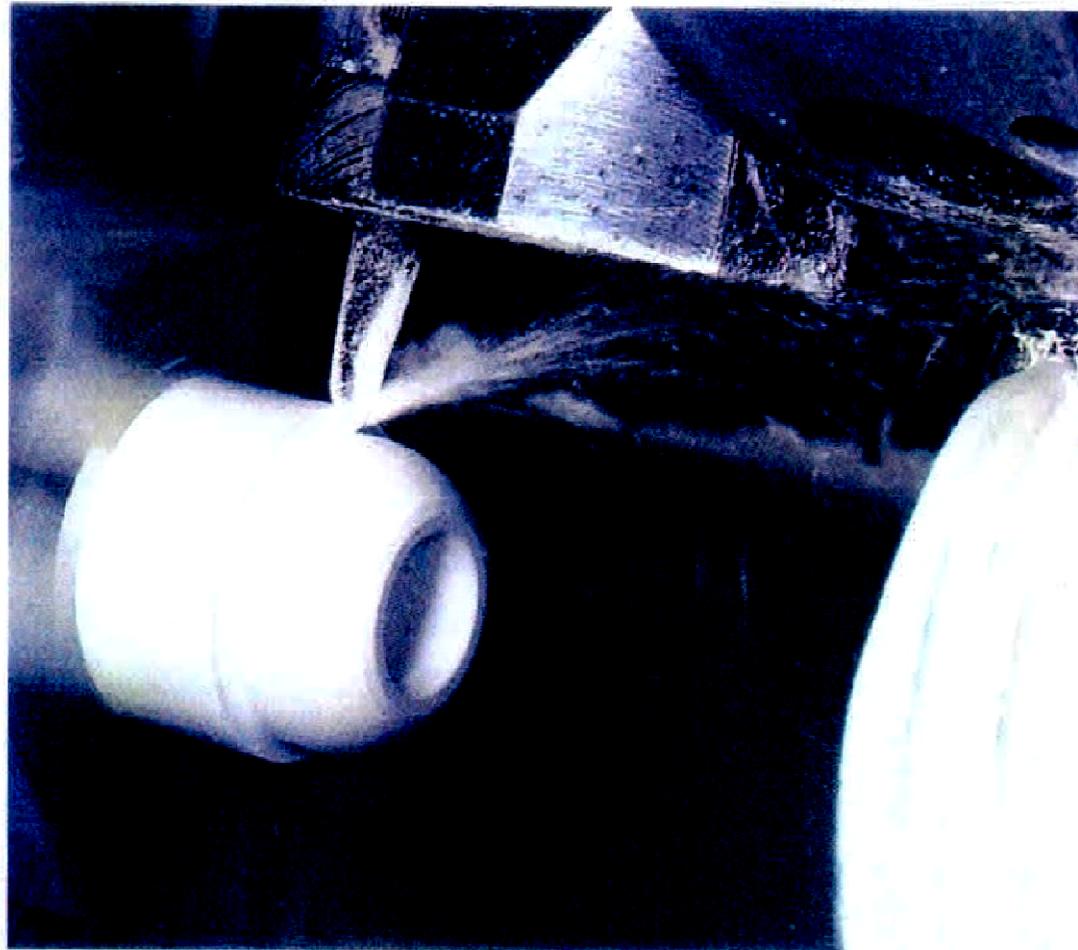
Rubinerie e relative guarnizioni di allumina



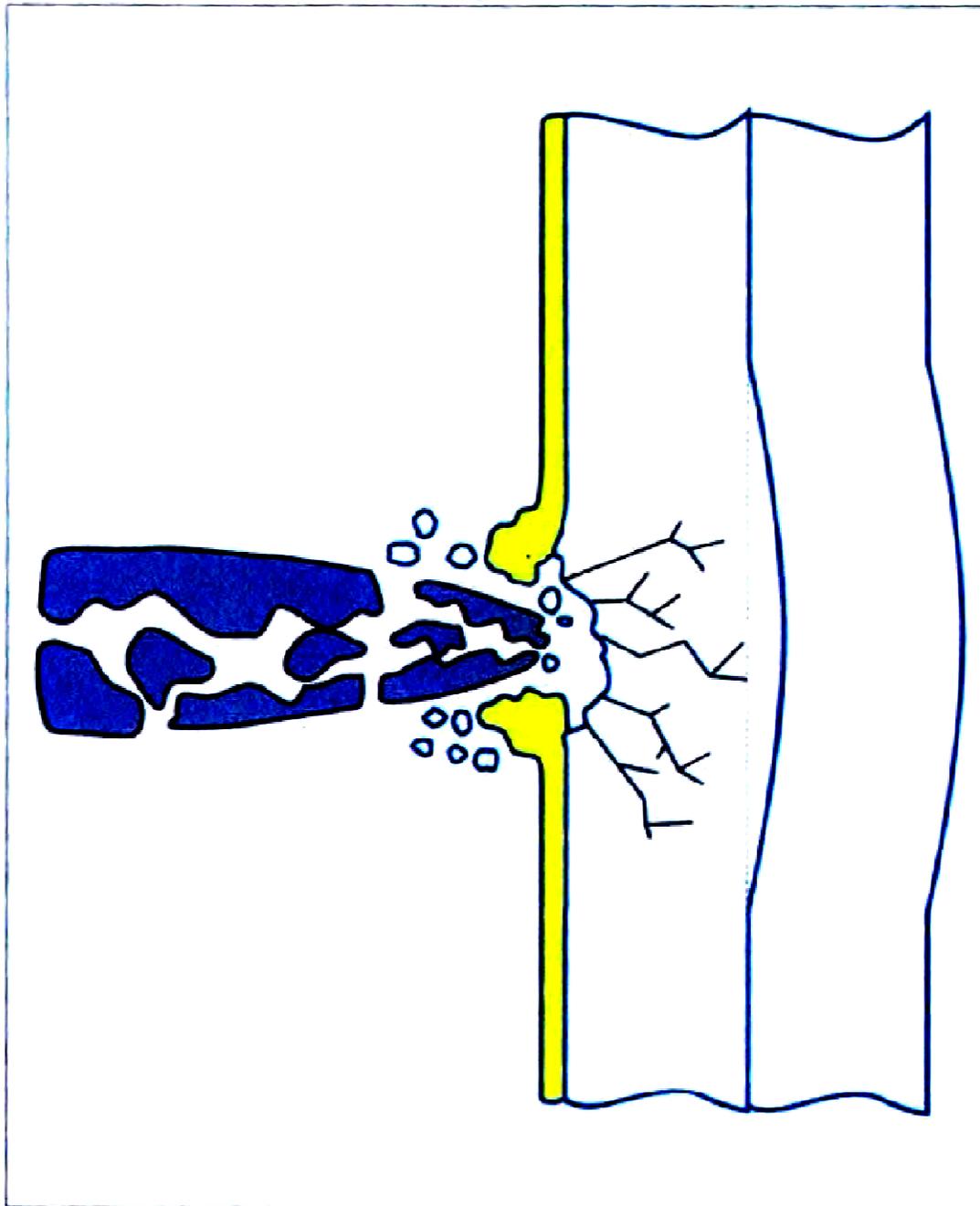
*Verborgene Helfer:
In Sanitärarmaturen
eingesetzte Dicht-
und Regelscheiben
aus Technischer
Keramik steuern
Wasserfluss und
Temperatur.*

Guarnizioni di allumina per rubinetteria

*Hüftgelenkkugel-
köpfe erhalten ihre
Kugelkontur durch
Drehen des getrock-
neten Grünlings.*



Lavorazione al tornio di allumina



*Im Verbund von
Schutzkeramik
und Backing wird
das Geschoss
mikronisiert.*

**Schermi antibalistici
di allumina**



*Links: Skispringen
in eisfreier Zeit
Rechts: Die ein-
gegossenen Keramik-
noppen erreichen die
Gleiteigenschaften
von Eis.*

**Pista di salto con sci
senza neve ma con
 Al_2O_3 di struttura a
bottoni che ha la stessa
scivolosità**

ALTRI OSSIDI CERAMICI

Temperature di fusione e di esercizio di alcuni ossidi
ceramici.

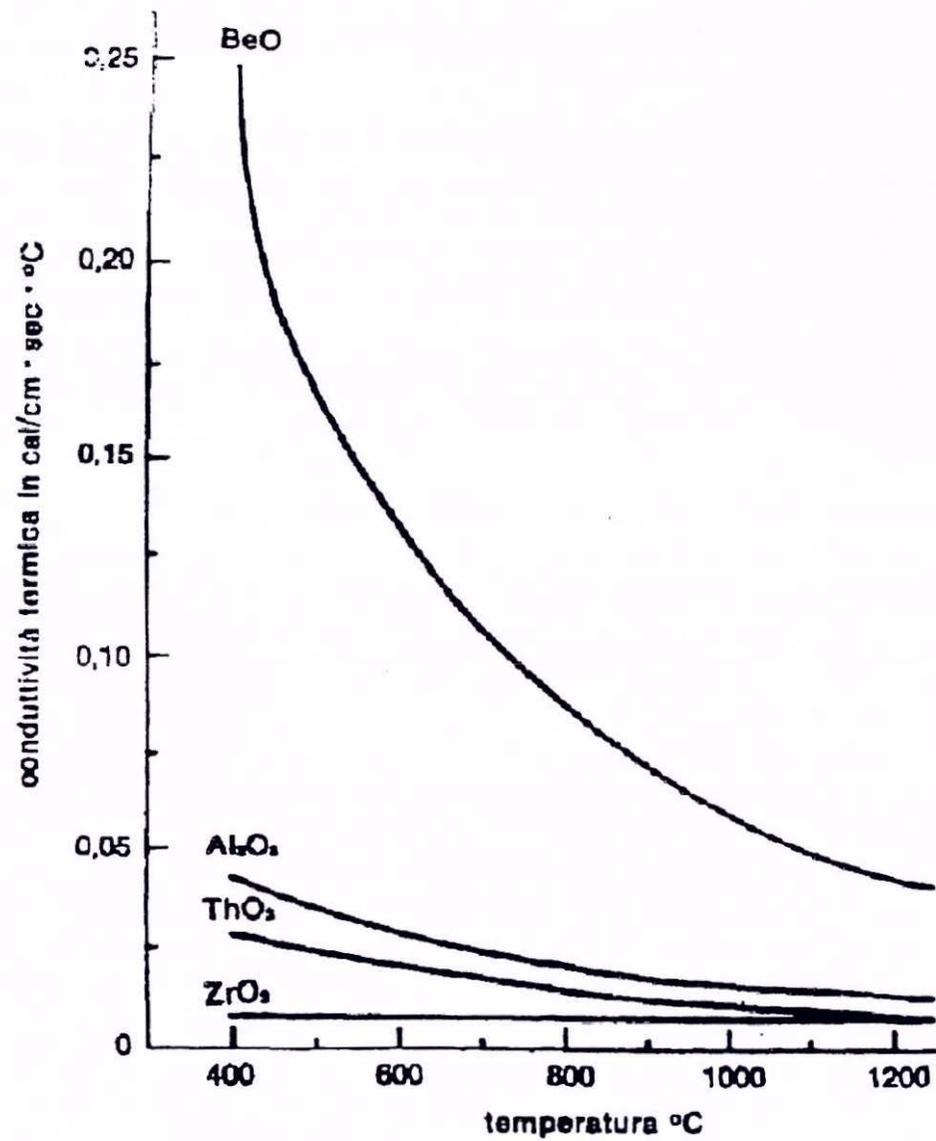
Materiale	Temperatura di fusione [°C]	Temperatura massima di esercizio [°C]
Al ₂ O ₃	2050	1850
BeO	2575	2000
ZrO ₂	2715	2400÷2500
MgO	2800	2200
ThO ₂	3300	2650

Caratteristiche di ossidi ceramici

	Densità teorica	Durezza Mohs	Resistenza a flessione	Modulo elastico	Conduttività termica	Coefficiente di dilatazione termica lin. (20°-1000°C)	Punto di fusione
	kg/m ³		MPa	GPa	W/m·K	10 ⁻⁶ /K	°C
Al ₂ O ₃	3970	9	380	320	30	8	2050
ZrO ₂	6100	7-8	500	200	3	10	2600
MgO	3580	6	200	280	36	12	2800
BeO	3010	9	280	310	218	9	2570
ThO ₂	10000	7	170	160	10	9	3300

Oxid	Dichte g/cm ³	Schmelzpunkt °C	Spez. elektr. Widerstand bei 225 °C	Spez. elektr. Widerstand bei 1000 °C
BeO	3,01	2570	10 ¹⁴	10 ⁸
MgO	3,57	2840	10 ¹⁴	10 ⁸
CaO	3,32	2580	10 ¹⁴	10 ⁶
Al ₂ O ₃	3,99	2050	10 ¹⁴	10 ⁷
Y ₂ O ₃	4,50	2450	---	---
ZrO ₂	5,56 mon. 6,10	2680	10 ^{11a}	10 ^a
HfO ₂	9,68 mon. 10,0	2900	---	---
ThO ₂	10,05	3220	10 ¹⁴	10 ⁵

Ulteriori caratteristiche di ossidi ceramici



Variatione della conduttività termica, in funzione della temperatura, di alcuni ossidi ceramici.

IMPIEGHI

Al₂O₃ – È il prodotto più diffuso e più impiegato per usi strutturali e funzionali dal momento che coniuga ottime prestazioni generali con una grande disponibilità a prezzi bassi. Si adopera anche per protesi ortopediche e odontoiatriche in combinazione con ZrO₂ (15%) e per blindature antiproiettili.

ZrO₂ – Si adopera specialmente in combinazione con Al₂O₃ per migliorare la tenacità. Da solo si adopera per utensili taglienti o, anelli di tenuta, cilindretti, pompe.

MgO – Si usa come supporto di catalizzatori, per resistenze ceramiche, lampade a vapore, materiali di attrito.

BeO – Per pozzi di calore, elettronica, ricevitori per antenne, memorie di calcolatrici. Conduce il calore come i metalli.

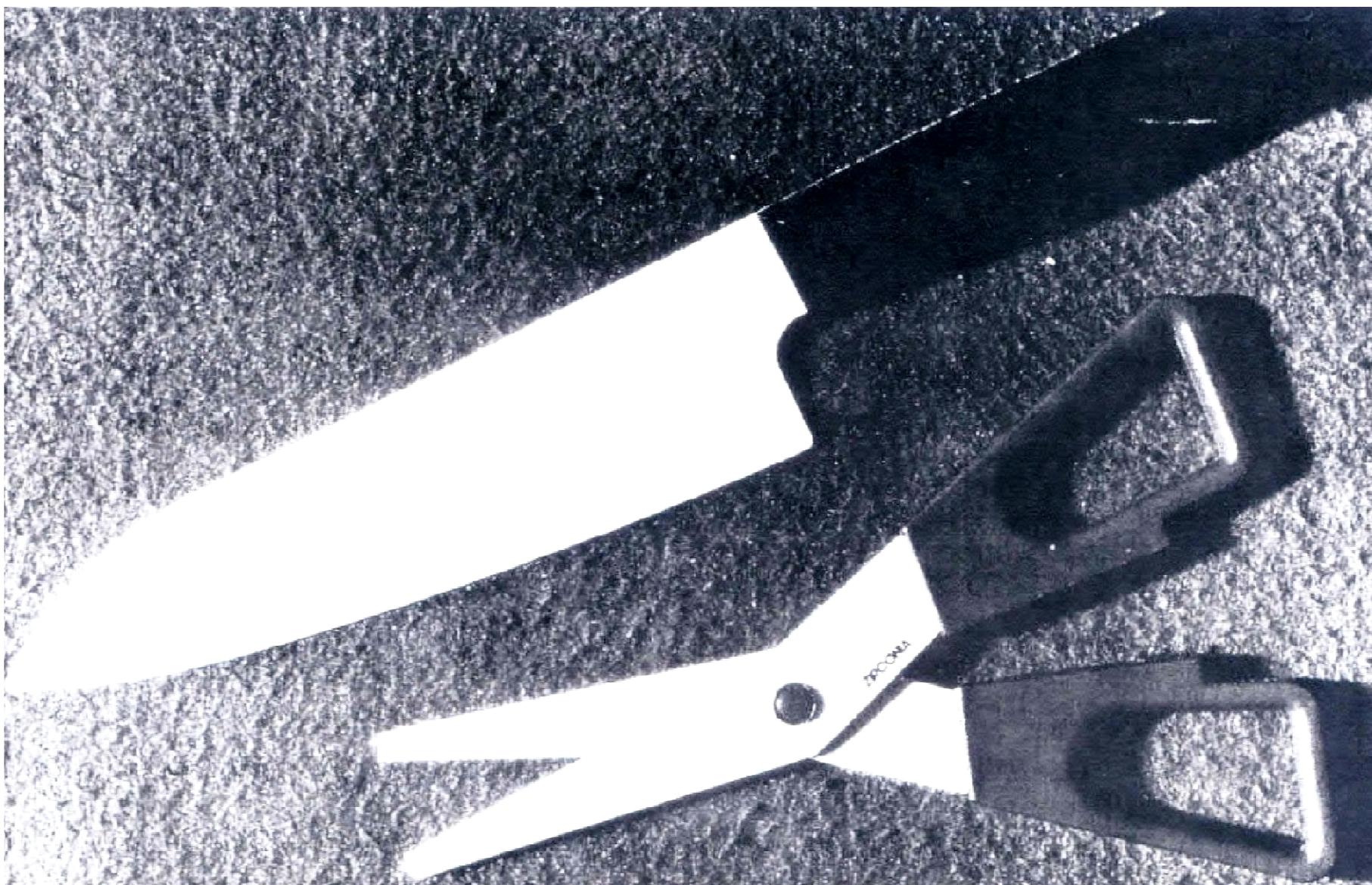
ThO₂ – Reticelle per illuminazione a gas, crogioli per metalli fusi, aumenta l'indice di rifrazione del vetro, catalizzatori per ossidazione di NH₃, cracking, ecc.

ZIRCONIA ZrO_2

Si usa sia da sola che in combinazione con Al_2O_3 , SiO_2 , MgO e $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ (Mullite). Infatti introdotta in altre ceramiche, ne migliora notevolmente tenacità e resilienza. Tale comportamento si attribuisce al passaggio dei granuli ZrO_2 dalla forma tetragonale, instabile a t.a., alla forma monoclina con un aumento di volume di ca. 5%. La cricca che si forma per azione della forza applicata fornisce al granulo l'energia per questo passaggio.



rappresentazione schematica della zona sottoposta a stress per trasformazione di fase all'apice di una cricca.



Lame di zirconia

NON OSSIDI CERAMICI

MATERIE PRIME NON OSSIDI

Caratteristiche di grafite, carburi, boruri, nitruri, siliciuri

	Densità teorica	Resistenza a flessione	Modulo elastico	Conduktività termica	Coefficiente di dilatazione termica lin. (20°-1000°C)	Punto di fusione
	kg/m ³	MPa	GPa	W/m · K	10 ⁻⁶ /K	°C
Grafite pirolitica	2220	186 (=) 165 (l)	22 (=)	200 (=) 1,9 (l)	1,3 (=) 22,0 (l)	3600 (*)
SiC (RB)	3220	450	410	40-70	4,5	2700
SiC (HP)	3220	760	400	80-100	4,4	2700
B ₄ C	2450	500	450	29	4,5	2450
TiC	4950	870	420	17	5,5	3250
TiB ₂	4520	250	420	24	5,1	2600
ZrB ₂	6100	200	420	24	5,6	3000
Si ₃ N ₄ (RB)	2600	290	170	18	3,0	1900 (*)
Si ₃ N ₄ (HP)	3180	850	310	32	3,2	1900 (*)
BN esagonale	2250	110 (=p) 50 (lp)	87 (=p) 35 (lp)	15 (=p) 29 (lp)	7,5 (=p) 0,8 (lp)	2400 (*)
AlN	3260	400	350	150	5,6	2200 (*)
MoSi ₂	6240	350	410	29	6,7	2030

(=) parallelo ai piani basali (l) perpendicolare ai piani basali (=p) parallelo alla direzione di pressatura a caldo (lp) perpendicolare alla direzione di pressatura a caldo (*) sublima

HP = Pressato a caldo

RB = Reaction bonding

N.B. La sinterizzazione ha luogo sotto gas inerte.

Conduktivita termica di alcuni ceramici.

Ceramico	c (W/m·K)	
SiC (α)	63-155	a 400 K
SiC (β)	21-33	a 1400 K
Al ₂ O ₃	27,2	a 400 K
	5,8	a 1400 K
Si ₃ N ₄	9-30	a 400 K
Mullite	5,2	a 300 K
Zirconia PSZ	1,8-2,2	a 300 K
Vetro Pyrex	1,3	a 400 K
Calcestruzzo	1,2-1,4	a 300 K

conduttività termica di alcuni ceramici

Coefficienti di dilatazione termica lineare α per alcuni materiali (mm/m K 10^{-6}).

Metalli	α	Ceramici	α	Polimeri	α
Alluminio	23,6	Magnesia	13,5	Polietilene	220-60
Ottoni	20,0	Zirconia stabilizzata	10,0	Teflon	135-50
Rame	16,5	Allumina	8,8	Polipropilene	80-100
Acciai	12-16	Spinello	7,6	Nylon	90-100
Tungsteno	4,5	Mullite	5,3		
		Carburo di silicio	4,7		
		Cordierite	2,0		
		Vetro di silice	0,6		

coefficienti di dilatazione termica

Substanz	Kristallsystem	Schmelztemperatur °C	Dichte (20 °C) g/cm ³	linearer Ausdehnungs- koeffizient (25/1000 °C) · 10 ⁶ grad ⁻¹	Elastizitäts- modul (20 °C) · 10 ⁻⁶ kp/cm ²	Wärmeleit- fähigkeit (20 °C) cal/cm sec grad	elektrischer Widerstand (20 °C) Ω cm
Kohlenstoff	Graphit	3800 ¹	2,26	1-5	0,1	0,008-0,55	10 ⁻³
	Diamant	3800 ¹	3,52	1,0	9,0	0,33	10 ⁺¹²
	„glasig“	—	1,5	2,0	0,2	0,02	—
Carbide	Be ₂ C	2150	2,26	7,4	3,5	0,05	10 ⁻³
	B ₄ C	2450	2,52	6,0	4,5	0,07	400
	SiC	2300 ¹	3,21	5,0	4,8	0,14	>5
	TiC	3140	4,93	7,4	3,2	0,07	7 · 10 ⁻⁵
	ZrC	3420	6,6	6,7	3,9	0,045	6 · 10 ⁻⁵
	HfC	3890	12,3	6,4	4,0	0,03	4 · 10 ⁻⁵
	TaC	3880	14,5	6,3	2,9	0,05	3 · 10 ⁻⁵
	WC	2780	15,7	5,2	7,3	0,28	2 · 10 ⁻⁵
Nitride	BN	3000 ¹	2,25	3,8	0,9	0,06	10 ⁺⁹
	BN	—	3,45	—	—	—	>10 ⁺¹⁰
	AlN	2300 ¹	3,25	6,0	3,5	0,025	10 ⁺⁵
	Si ₃ N ₄	1900 ¹	3,2	2,8	2,2	0,028	10 ⁺⁹
	TiN	2950	5,4	9,4	2,6	0,09	3 · 10 ⁻⁵
	ZrN	2980	7,3	6,5	—	0,045	2 · 10 ⁻⁵
Boride	TiB ₂	2900	4,5	7,4	3,7	0,065	10 ⁻⁵
	ZrB ₂	2990	6,1	6,8	3,5	0,055	10 ⁻⁵
Silicide	Ti ₅ Si ₃	2120	4,3	10,0	—	—	5 · 10 ⁻⁵
	MoSi ₂	2030	6,2	8,5	3,8	0,075	2 · 10 ⁻⁵
Sulfide	BaS	>2200	4,3	12	—	—	10 ⁺⁶
	CeS	2450	5,9	—	—	0,05	6 · 10 ⁻⁵
	ThS	>2200	9,5	10,2	—	—	2 · 10 ⁻⁵
Fluoride	CaF ₂	1360	3,18	25	1,5	0,02	>10 ⁺¹⁵

¹ Sublimation oder Zersetzung

Ulteriori caratteristiche delle ceramiche non ossidiche

BORURI

Composti binari del Boro con metalli di transizione. Hanno tutti durezza superiore a 9, elevata resistenza meccanica anche ad alta T, refrattarietà elevata, resistenza all'ossidazione, conduttività termica ed elettrica.

Trovano interessante applicazione per ugelli, termocoppie per la misura della temperatura in metalli fusi, ogive per razzi, contatti elettrici e rivestimenti protettivi per metalli ottenuti per CVD da $\text{BCl}_3 + \text{MeCl}$ in atmosfera di idrogeno.

BORURO	FORMULA BRUTA	PESO SPECIFICO (IN KG/DM ³)	PUNTO DI FUSIONE (IN <u>GRADI CELSIUS</u>)
BORURO DI AFNIO	HfB ₂	11,2	3250
BORURO DI TUNGSTENO	W ₂ B ₅	13,1	2230
BORURO DI TANTALIO	TaB ₂	12,6	3090
BORURO DI NIOBIO	NbB ₂	7,21	3060
BORURO DI ZIRCONIO	ZrB ₂	3,63	2680
BORURO DI VANADIO	VB ₂	5,10	2400
BORURO DI TITANIO	TiB ₂	4,52	2310

NITRURI

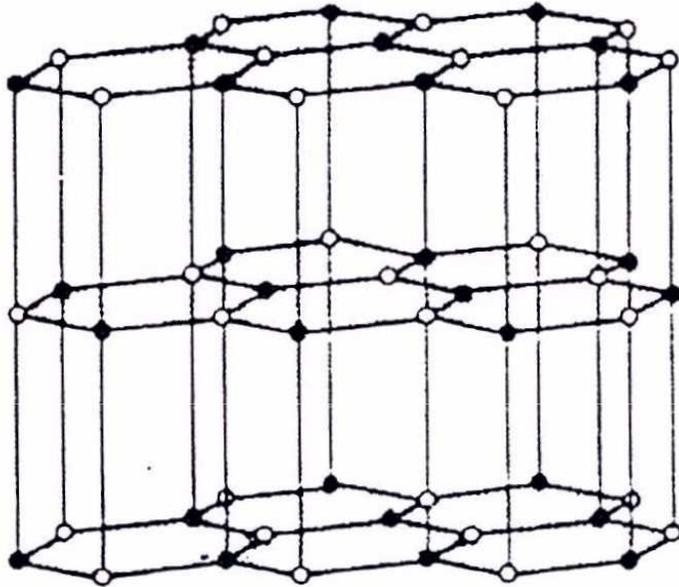
Quelli con elevata t_f e durezza trovano interesse come ceramici avanzati.

Il nitruro di Alluminio AlN si usa come supporto per circuiti stampati.

Il più importante è il nitruro di boro cubico CBN che per la sua durezza appena sotto il diamante trova applicazioni per elementi meccanici come cuscinetti, alberi motori, utensili da taglio, coltelli e abrasivi.

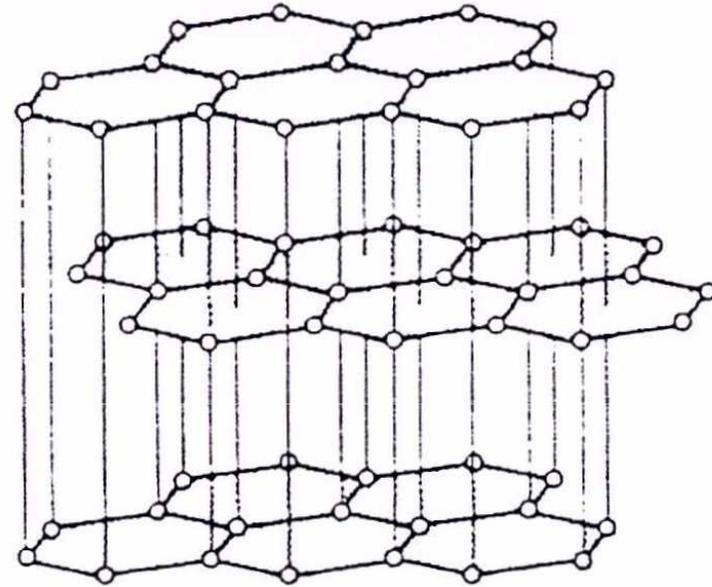
Il nitruro di boro esagonale è invece detto grafite bianca per la sua azione lubrificante. Si usa specialmente ad alta temperatura all'aria, ove la grafite brucia.

Kristallstruktur von hexagonalem Bornitrid (α -BN) und Graphit



● Boron
○ Nitrogen

Hexagonal boron nitride



○ Carbon

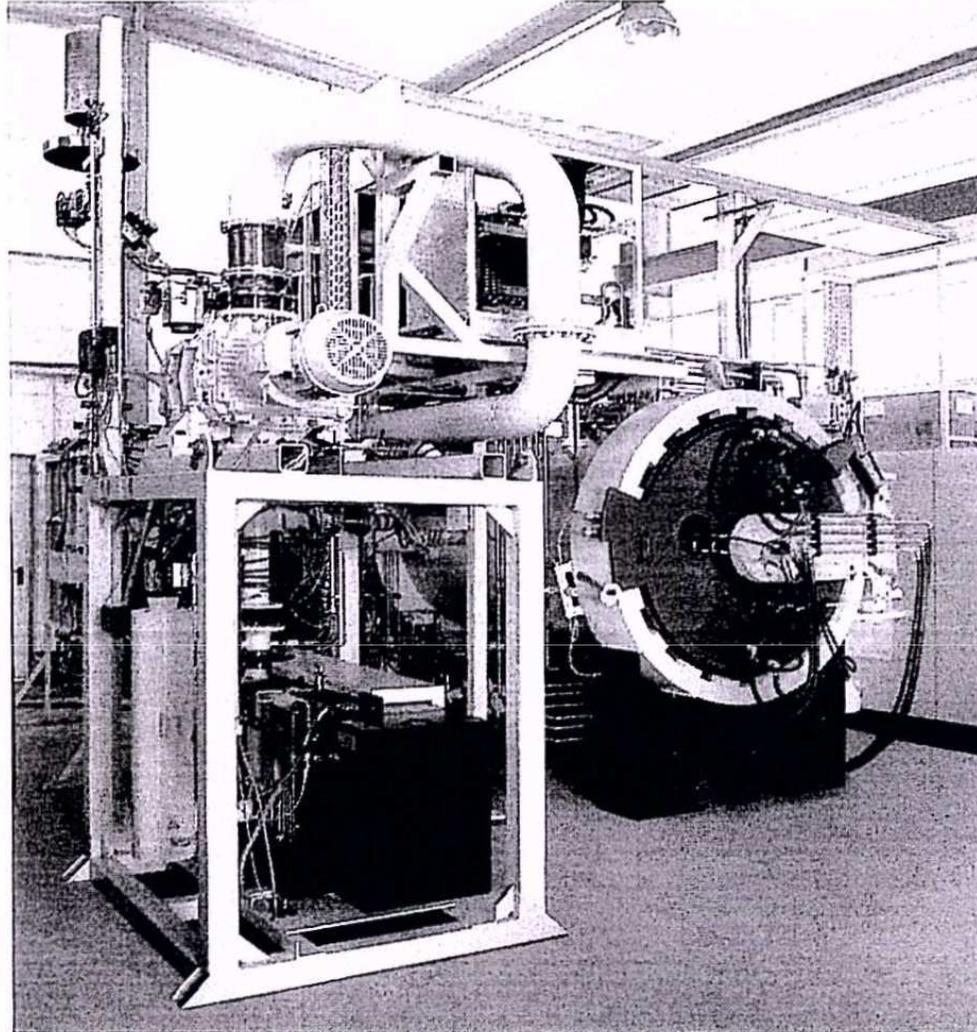
Graphite

PRODUZIONE DI NITRURI

Verfahren	Reaktionsschema
Nitrierung von Metalloxiden in Gegenwart von Kohlenstoff	$\text{MeO} + \text{N}_2 (\text{NH}_3) + \text{C} \rightarrow \text{MeN} + (\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$
Nitrierung von Metallen und Hydriden	$\text{Me} + \text{N}_2 (\text{NH}_3) \rightarrow \text{MeN} + (\text{H}_2)$ $\text{MeH} + \text{N}_2 (\text{NH}_3) \rightarrow \text{MeN} + (\text{H}_2)$
Umsetzung von Metallchloriden und Metalloxichloriden mit NH_3	$\text{MeCl}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + (\text{HCl})$ $\text{MeOCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + (\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$
Zersetzung von Ammoniakverbindungen	$\text{NH}_4\text{MeO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MeN} + (\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$
Umsetzung von Oxiden mit Calciumnitrid	$\text{MeO} + \text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow \text{MeN} + (\text{CaO})$
Abscheidung aus der Gasphase	$\text{Me-Halogenid} + \text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeN} +$ (Halogenwasserstoff)

SINTERIZZAZIONE DEL Si_3N_4

La sinterizzazione del nitruro di silicio ha luogo per lo più sotto elevata pressione di azoto che permette di procedere velocemente a temperature elevate. Con pressione di 200 Mpa si arriva a 2100°C mentre a pressione ambiente non si potrebbero superare i 1800°C.



Forno di sinterizzazione sotto pressione di azoto a 200 Mpa. Raggiunge 2100°C e oltre. Si usa per ceramiche non ossidi e per esempio SiC, Si₃N₄ ecc.

Nome del composto	Densità (in g/cm ³)	Punto di fusione (in °C)
NITRURO DI VANADIO (VN)	6,10	2320
NITRURO DI TITANIO (TiN)	5,40	2950
NITRURO DI NIOBIO (NbN)	8,36	2300
NITRURO DI TUNGSTENO (WN)	12,0	3300
NITRURO DI BERILLIO (Be ₃ N ₂)	6,70	2200
NITRURO DI TANTALIO (III) (TAN)	14,3	3360
NITRURO DI TANTALIO (Ta ₂ N)	5,40	3090
NITRURO DI ZIRCONIO (ZrN)	7,10	2980
NITRURO DI RENIO (Re ₃ N ₇)	10,2	3235
NITRURO DI LANTANIO (LaN)	5,28	2412
NITRURO DI AFNIO (HfN)	13,6	2700
NITRURO DI MOLIBDENO (Mo ₂ N)	8,00	3000
NITRURO DI BORO (BN) ESAGONALE	2,71	2967
NITRURO DI ITTRIO (YN)	3,10	2660
NITRURO DI GALLIO (GaN)	6,15	2560

CARBURI

Composti binari del carbonio con altri elementi, estremamente diversificati per caratteristiche chimiche e fisiche.

Si distinguono le seguenti classi:

- Classe I - Carburi di elementi più elettropositivi (metalli alcalini e alcalini ferrosi), molto reattivi con l'acqua con formazione di idrocarburi.
Per es. $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_2$ (acetilene).
- Classe II - Carburi degli elementi lantanidi e attinidi, idrolizzabili ma meno reattivi.
- Classe III - Carburi dei metalli di transizione, con caratteristiche refrattarie, insolubili, di elevata durezza e non reattivi né facilmente idrolizzabili.
- Classe IV - Carburi di metalli standard (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) che si idrolizzano con acidi diluiti.

È chiaro che i carburi di interesse ceramico sono quelli di Classe III.

Esempi di carburi di classe 1-4.

Be_2C Al_4C_3 CaC_2 SrC_2 BaC_2 <u>Classe 1</u>	Ti_2C TiC	V_2C V_4C_3 V_6C_5 V_8C_7 VC	Cr_{23}C_6 Cr_7C_3 Cr_3C_2	Mn_4C Mn_{23}C_6 Mn_3C Mn_5C_2 Mn_7C_3	Fe_3C Co_3C Ni_3C Co_2C Fe_{20}C_9 <u>Classe 4</u>
Carburi 4f e 5f $\text{La}_4(\text{C}_2)_3$ ThC_2 UC <u>Classe 2</u>	Y_2C Tb_2C Ho_2C	<u>Classe 3</u>	W_2C WC_{1-x}	WC	RuC OsC

Carburi di classe III

Sono tutti dotati di spiccate proprietà refrattarie, soprattutto verso le altissime temperature (spesso vicino ai 3000 °C), alle quali mantengono la loro stabilità molecolare per tempi molto lunghi. Come tali, o sinterizzati, trovano impiego nella manifattura di utensili che devono sopportare elevate velocità di taglio (usura), e di pezzi sottoposti a temperature elevate (turbine, ugelli per missili, crogioli di fusione, ecc.).

Nella tabella seguente si riportano i carburi metallici più conosciuti ed impiegati:

nome	densità (kg/dm ³)	punto di fusione (°C)
carburo di vanadio	5,63	2830
carburo di titanio	4,93	2940
carburo di niobio	7,80	3600
carburo di tungsteno	17,2	2830
carburo di tantalio	14,5	3880
carburo di afnio	12,6	3890
carburo di zirconio	6,73	3530
carburo di molibdeno	8,40	2690
carburo di lantanio	10,6	2625

Il carburo di silicio (SiC, detto anche *carborundum*) è usato per produrre carte e dischi abrasivi.

PRODUZIONE DI CARBURI

Verfahren	Reaktionsschema
Synthese aus den Komponenten	
a) durch Schmelzen	$\text{Me(H)} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + (\text{H}_2)$
b) durch Sintern	$\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}_2)$
Karburierung mit Kohlenstoff enthaltenen Gasen	$\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + (\text{H}_2)$
Abscheidung aus der Gasphase	$\text{Me} + \text{CO} \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}_2)$
	$\text{Me-Halogenid} + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2$ $\rightarrow \text{MeC} + (\text{Halogenwasserstoff}) + \text{C}_m\text{H}_n + (\text{H}_2)$
Umsetzung in Metallschmelzen	$\text{Me-Carbonyl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$
Chemische Isolierung der Karbide und Karbidmischkristalle	$(\text{Fe}) + \text{Me} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + (\text{Fe})$
	$(\text{Ni}) + \text{Me}_1 + \text{Me}_2 + \text{C} \rightarrow (\text{Me}_1, \text{Me}_2)\text{C} + (\text{Ni})$
Schmelzflußelektrolyse	$\text{MeO} + \text{Alkalikarbonat} + \text{Alkaliborat} + \text{Alkalifluorid}$ $\rightarrow \text{MeC} + (\text{Alkali-Bor-Fluor-Gemenge}) + (\text{O}_2)$

Caratteristiche di carburi e altri materiali refrattari

Materiale	T _{fus} Metallo (K)	T _{fus} Carburo (MC) (K)	Micro hardness (Kg/mm ²)	Densità g/ml
Ti	1950	3340	2900	4,93
Zr	2125	3693	2600	6,73
Hf	2495	4163	2700	12,6
V	2190	2921	2900	5,63
Nb	2760	3873	2400	7,80
Ta	3270	4153	2500	14,5
Mo	2883	2873		8,40
W	3653	3049	2100 (basale)	15,6
		3130 (W ₂ C)		17,2
SiC	1687	2573 (dec)	2580	3,22
C (diamante)		4073 (dec)	7600	3,52
Al ₂ O ₃	933	2353	2080	3,98
TiN	1941	3220	2300	5,40
B ₄ C	2349	2623	5000	2,52

I CARBURI DI CLASSE III

Sono tutti dotati di spiccate proprietà refrattarie, soprattutto verso le altissime temperature (spesso vicino ai 3000°C), alle quali mantengono la loro stabilità molecolare per tempi molto lunghi. Come tali, o sinterizzati, trovano impiego nella manifattura di utensili che devono sopportare elevate velocità di taglio (usura), e di pezzi sottoposti a temperature elevate (turbine, ugelli per missili, crogioli di fusione, ecc.).

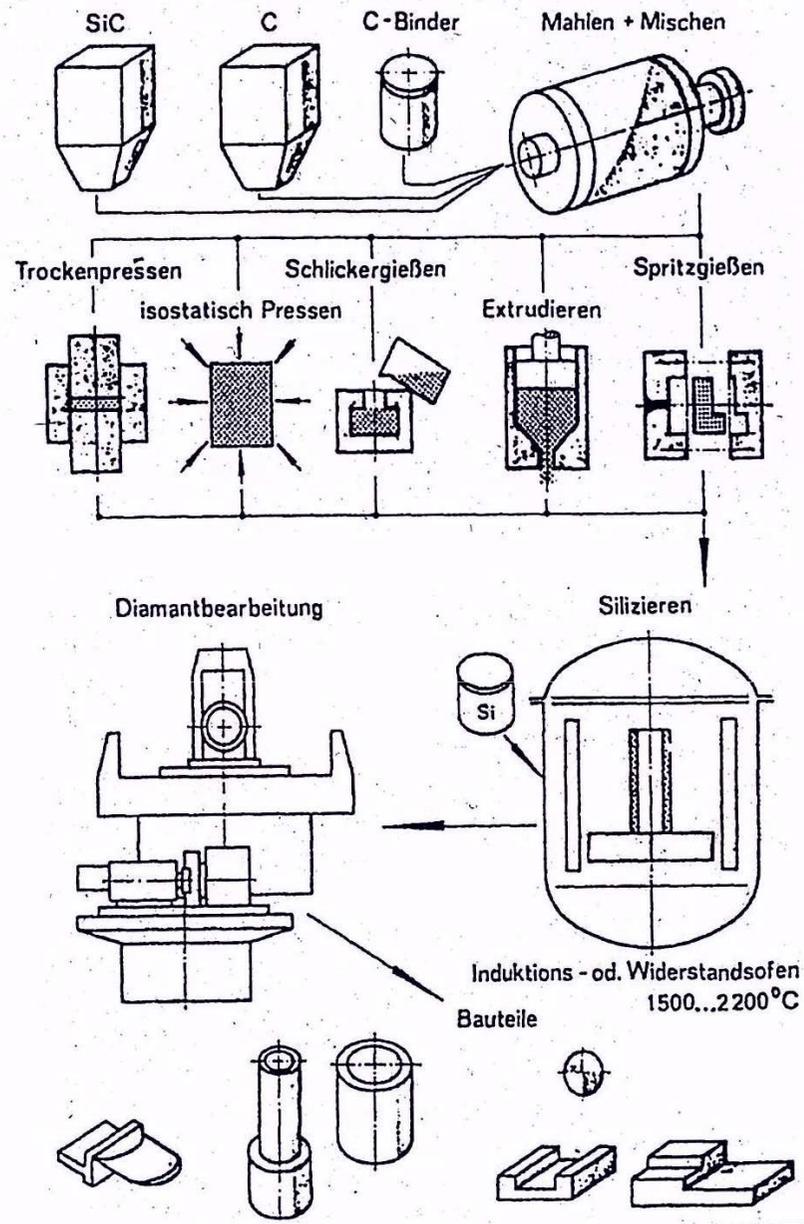
CARBURO DI BORO

È il terzo prodotto più duro dopo il Diamante (D = 10) e il Nitruro di Boro Cubico (CBN = 9,6). Si utilizza per inserti di utensili da taglio, corazze antibalistiche, ugelli per sabbiatura a secco, stampi per presse, abrasivi oltre che nei reattori nucleari come assorbitore di neutroni.

CARBURO DI SILICIO (CARBORUNDUM)

Si ottiene dal quarzo + carbone in forno elettrico con elettrodi di grafite a 2500°C. Per la sua durezza si utilizza come abrasivo con supporti flessibile e per mole.

Sinterizzato in piastre e blocchi si usa come protezione balistica e per inserti di utensili da taglio. La sinterizzazione deve essere fatta sotto azoto a 1800°C o in pressa con stampo in grafite a 30 Mpa e 2000°C. Per la sua leggerezza e l'elevata conduttività termica è stato proposto per dischi freni carboceramici. La polvere di SiC micronizzata viene mescolata con carbone e un legante carbonioso. L'impasto formato con pressa, viene precotto a 800°C per eliminare il legante e sinterizzato con pressa riscaldata con elementi di grafite. I pezzi sinterizzati vengono sistemati in forno su piastre contenenti silicio metallico in polvere che a fusione viene assorbito dalla porosità del disco ed in parte reagisce con il carbonio per formare SiC secondario. Il prodotto finale avrà all'incirca 80% di SiC e 20% di Si. Il processo è illustrato nella figura seguente.

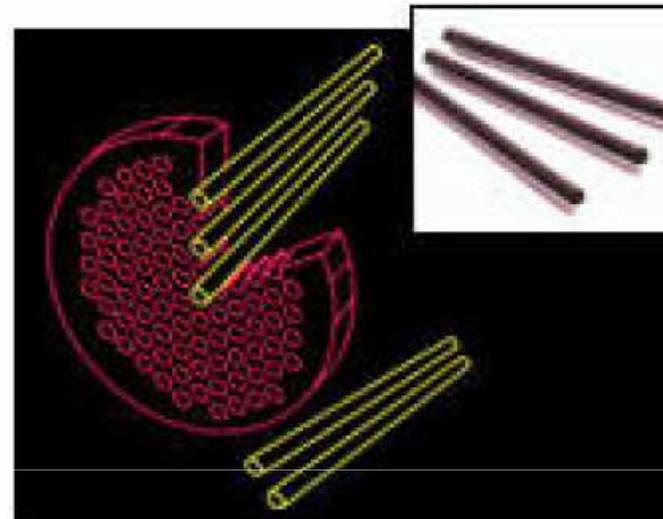


Schema di produzione di carboceramica al SiC infiltrata con Si metallico per dischi freni

Refrattari a base SiC- Esempi di applicazione



Bruciatori in SiC



Scambiatori di calore di diverse geometrie utilizzati nell'industria chimica

Materiali ceramici: temperature fino ai 1400-1500°C; stabili in ambienti aggressivi → si prestano bene per la produzione di scambiatori di calore



Teiera di carburo di silicio

Proprietà termiche

Elevati punti di fusione

Resistenza alla corrosione anche alle alte temperature e stabilità in ambienti ossidanti

Temperature di fusione di alcuni carburi.

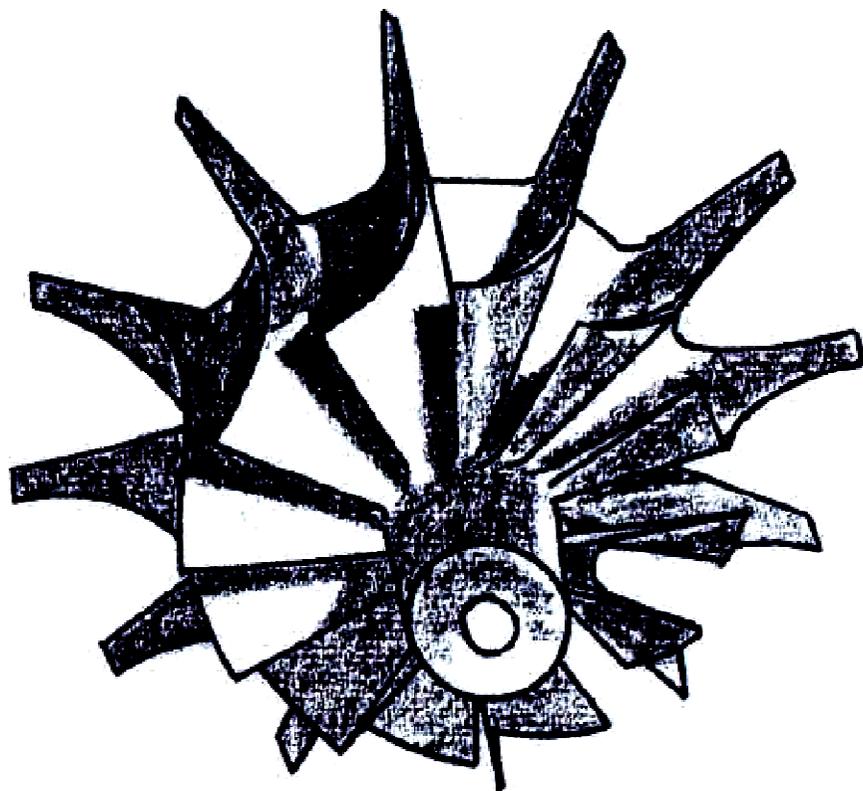
Composto ceramico	Carburo	Temperatura di fusione (°C)
Carburo di Afnio	HfC	4150
Carburo di Silicio	SiC	2500
Carburo di Titanio	TiC	3120
Carburo di Boro	B ₄ C	2450
Carburo di Tungsteno	WC	2850

Conducibilità termica elevata in materiali con legami forti, alta densità, alta cristallinità; conducibilità diminuisce in presenza di difetti reticolari, micropori o microprecipitati

Caratteristiche di materiali per turbine a gas e motori diesel

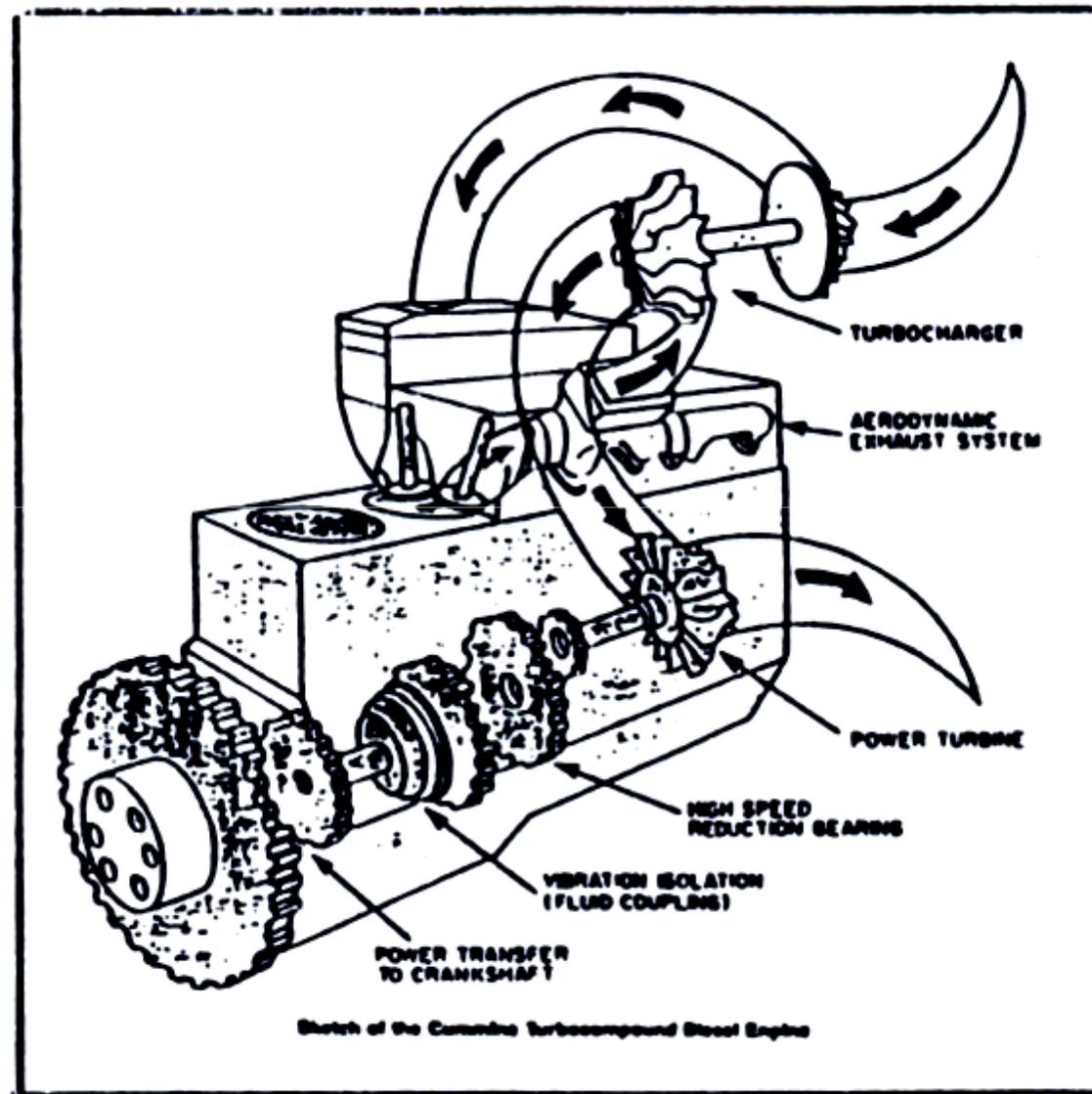
	Densità	Resistenza a flessione S	Modulo elastico E	Conducibilità termica k	Coeff. di dilatazione termica lin. (20°-1000°C) $\alpha \cdot 10^{-6}/K$	Temperatura massima d'impiego °C	Parametri di shock termico		Tenacità K_{IC}	Durezza (*) GPa
	kg/m ³	MPa	GPa	W/m·K		°C	S/E· α	k·S/E· α	MPa√m	GPa
Al ₂ O ₃	3900	380	320	30	8	1800	0,15	4,4	4,5	20 k
ZrO ₂ (PSZ)	5900	500	200	3	10	1100	0,25	0,8	10,0	12 k
SiC (RB)	3220	450	410	100	4,5	1650	0,24	24,4	4,5	
SiC (HP)	3220	760	400	120	4,4	1650	0,43	51,8	4,4	28 k
Si ₃ N ₄ (RB)	2600	290	170	18	3,0	1450	0,57	10,2	2,1	11 k
Si ₃ N ₄ (HP)	3180	850	310	32	3,2	1400	0,85	27,4	5,0	18 k
Si-Al-O-N	3200	550	290	22	3,2	1450	0,59	13,0	5,4	
Super-lega (Ni)	8000	1100	200	24	14	1000			90	
Ghisa grigia	7400	280	100	80	11	650			40	2,5 b
Lega di Al	2700	220	70	150	22	400			25	1,5 b

(*) k = durezza Knoop b = durezza Brinell (1 GPa = 100 kg/mm²)



*Rotore di turbina a gas per autoveicoli
in α -SiC ottenuto per iniezione e
sinterizzazione*

Schema semplificato del principio di funzionamento di un motore diesel adiabatico turbocomposto (Cummins Diesel Eng.) principalmente di Si_3N_4 .



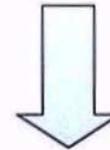
Wann kommt endlich der Keramikmotor?



1.6 L Isuzu ceramic engine

195 kW (1987)

- Kein Kühlmittel
- Keine Schmierstoffe
- Hohe Leistungsdichte



Niemals

- Zu teuer
- Zu kompliziert
- Bessere Alternativen



*Düsen, Gleitringe
und Rohre aus
Siliziumnitrid für
den Maschinen- und
Anlagenbau*

	Einheit	Silikate	Aluminiumoxid		Zirkonoxid		Siliziumcarbid	Siliziumnitrid
Wesentliche Eigenschaften		hohe Isolierfähigkeit, geringe Wärmeleitfähigkeit	hohe Härte, gute Verschleißfestigkeit bei Abrasion, geringe elektrische Leitfähigkeit, gutes Preis-Leistungs-Verhältnis		ähnliche mechanische Eigenschaften (Elastizitätsmodul, thermische Längenausdehnung) wie Stahl, daher besonders für Verbundbauteile Stahl/Keramik geeignet; härter als Stahl, geringe Wärmeleitfähigkeit, gute Tribologie		äußerst hart, relativ leicht, gut wärmeleitend, gute Tribologie, thermoschockbeständig	höchste mechanische Festigkeit, äußerst bruchzäh, hohe Härte, relativ leicht, thermoschockbeständig
Hauptbestandteil		SiO ₂ – MgO	96 – 99,1 % Al ₂ O ₃	99,8 % Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -MgO	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	SiC	Si ₃ N ₄ -Y ₂ O ₃
Rohdichte	g/cm ³	2,2 – 2,8	3,80 – 3,82	3,96	5,74	6,08	3,10	3,21
Biegefestigkeit	MPa	110 – 180	280 – 350	500	500	1000	350	750
Druckfestigkeit	MPa	–	2000	4000	1600	2200	2000	3000
Bruchzähigkeit K _{1C}	Mpa m ^{1/2}	–	4	4,3	8,1	10	3,8	7,0
E-Modul (dynamisch)	GPa	70 – 120	270 – 340	380	210	210	350	305
Vickershärte	GPa	–	14 – 17	18	13	13	25	16
Wärmeleitfähigkeit	W/mK	2 – 5	24 – 28	30	3	2,5	100	21
Längenausdehnungskoeffizient (20 – 400 °C)	10 ⁻⁶ K ⁻¹	4 – 7	7,1 – 7,3	7,5	10,2	10,4	3,5	3,2
Maximale Einsatztemperatur	°C	1000	1400	1500	850	1000	1800	1600

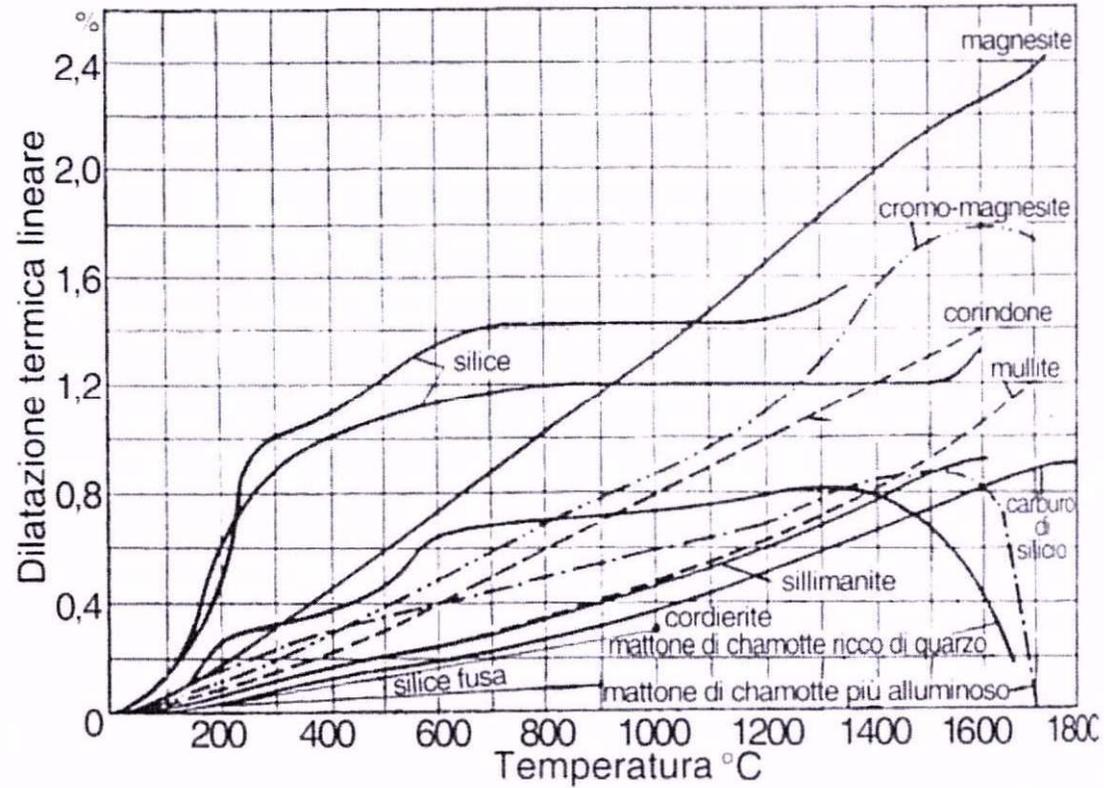
Calcolo dei valori di shock termico

Material	Strength, ^a σ (psi)	Poisson's ratio, ν	Thermal expansion, α (in./in.·°C)	Elastic modulus, E (psi)	$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E}$ (°C)
Al ₂ O ₃	50,000	0.22	7.4×10^{-6}	55×10^6	96
SiC	60,000	0.17	3.8×10^{-6}	58×10^6	230
RSSN ^b	45,000	0.24	2.4×10^{-6}	25×10^6	570
HPSN ^b	100,000	0.27	2.5×10^{-6}	45×10^6	650
LAS ^b	20,000	0.27	-0.3×10^{-6}	10×10^6	4860

^a Flexure strength used rather than tensile strength.

^b RSSN, reaction-sintered silicon nitride; HPSN, hot-pressed silicon nitride; LAS, lithium aluminum silicate (β -spodumene).

Dilatazione nei materiali ceramici



Disco freno

I **dischi freno** costituiscono la parte dell'impianto frenante a disco che ruota assieme alla ruota e risulta molto importante sia per quanto riguarda la potenza frenante sia per quanto riguarda la guidabilità e l'utilizzo del mezzo.

Possono essere in materiali differenti:

- *Ghisa*, questi freni vengono utilizzati sugli autoveicoli e generalmente la concentrazione di carbonio varia a secondo della predisposizione d'utilizzo. Sono completamente sparite dal panorama motociclistico delle applicazioni in cui viene impiegata la ghisa, questo per ragioni di peso: si cerca infatti di ridurre lo spessore dei dischi e sotto un certo valore la ghisa diventa pericolosa da impiegarsi.
- *Acciaio*, sono dischi formati da una lega come il carbonio e altri materiali che possono cambiarne le caratteristiche, facendo dividere tale lega in due categorie principali:
 - *Acciaio al carbonio* (steel carbon), sono gli acciai dove la lega è composta principalmente da ferro e carbonio, mentre gli altri materiali sono presenti in percentuali basse o assenti, usati per prodotti più performanti, che richiedono però un trattamento protettivo di zincatura se non usati, questi acciai permettono frenate più energetiche e resistono meglio agli sforzi meccanici.
 - *Acciaio inossidabile*, sono ad alta concentrazione di cromo ed è la lega maggiormente utilizzata per le motociclette stradali e da fuoristrada, dato che sono i dischi che più facilmente e velocemente entrano in temperatura, inoltre vengono impiegati anche per ragioni estetiche dato il fatto che difficilmente si arrugginiscono.

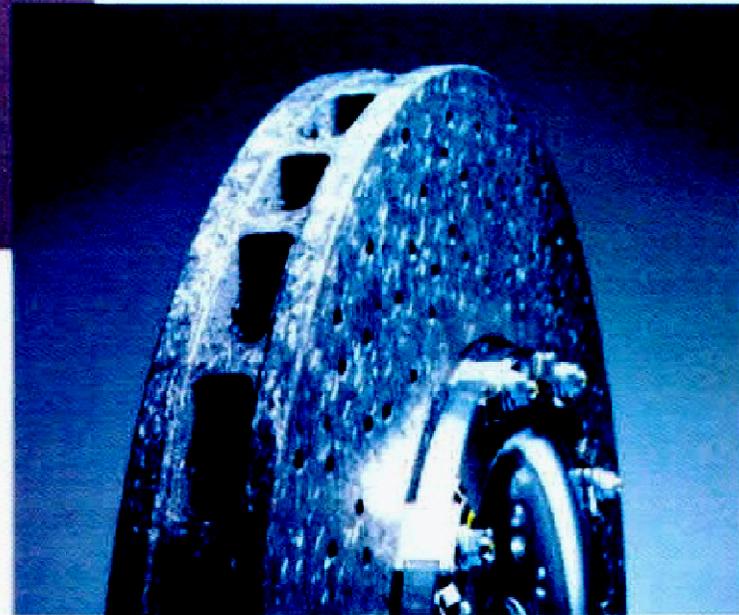


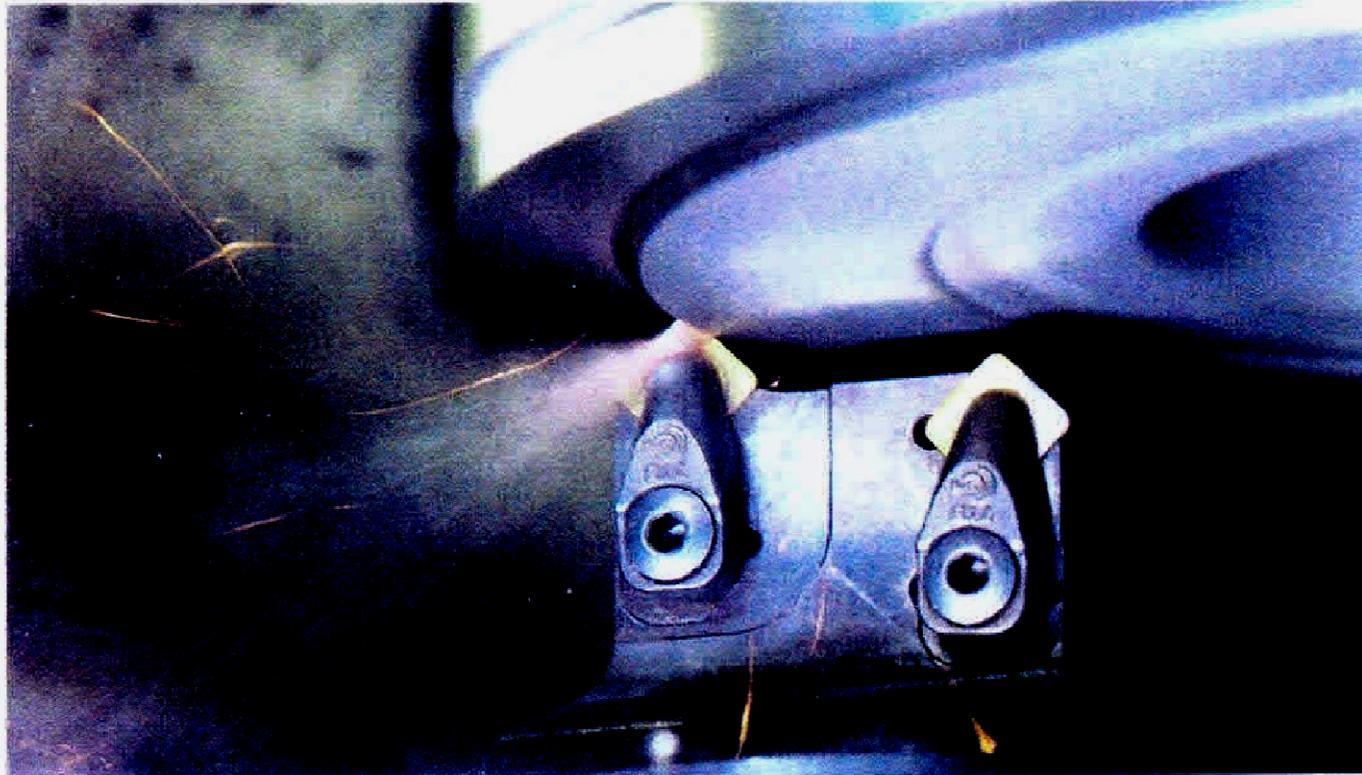
- *Ceramica o Carbo-Ceramica*^[1], sono usati solo da alcune tra le più blasonate case automobilistiche (come Porsche, denominati con la sigla P.C.C.B. acronimo di Porsche ceramic composite brake) e di solito sono opzionali con un costo che si avvicina ai 10000 euro. I dischi in carbo-ceramica sono strutturalmente simili a quelli in carbonio ma hanno le superfici caricate con silice. In questo modo si ottiene un disco leggero come quello in carbonio ma con una superficie durissima che consente di far lavorare ad attrito delle pastiglie in carbo-composito. In questo modo si ottiene un grande coefficiente di attrito, frenate potenti e una durata dell'impianto di oltre 100.000 km. Sulle auto Porsche il sistema frenante offre prestazioni frenanti superiori a qualsiasi altro materiale impiegato oltre ad avere una resistenza maggiore all'effetto "fading". Analogo impianto è offerto anche per auto Ferrari, Lamborghini e altre case di lusso. Sono realizzati in carburo di silicio.
- *Carbonio o carbon-carbon*, questi freni vengono utilizzati quasi solo nelle competizioni, dato che per generare forza frenante richiedono temperature elevate. La scelta del carbonio è dovuta ad una particolarità: il suo coefficiente di attrito aumenta al crescere della temperatura, ossia frena meglio quando è caldo (al contrario dell'acciaio). Risulta ovvio il vantaggio in termini di prestazioni rispetto all'acciaio. La frenata avviene infatti per "fusione" delle pastiglie al disco i cui pezzi di giunzione vengono letteralmente strappati durante la frenata. Ne fanno uso le Formula 1 e le MotoGP. Sono realizzati con carbonio sottoforma di fibre (non grafitizzate) e immersi in una matrice grafitica.^[2]
- *Alluminio* venne utilizzato con un rivestimento al plasma in alcune competizioni degli anni '80 per ridurre il peso complessivo^[3]
- *MMC (Metal Matrix Composite)* si trattano di materiali metallici rinforzati da fibre o particelle, questo permette a metalli che normalmente hanno un coefficiente di attrito maggiore rispetto ai metalli ferrosi, ma una durata e resistenza a fatica molto ridotta di ottenere prestazioni decisamente superiori alla fatica e all'usura, senza perdere potere frenante, se non addirittura aumentarlo ulteriormente.^[4]





matrice: C
fibre: SiC
interfaccia: C





*Drehen einer
Bremsscheibe mit
keramischer Wende-
schneidplatte*

IMPIEGHI

CSi – Ove occorre una ceramica che resista a elevata T ma sia conduttiva del calore. Scambiatori di calore, dischi freni. A T superiore a 1600°C si ossida a CO₂ + SiO₂. Richiede pertanto una atmosfera riducente o gas inerte.

B₄C – Assorbe i neutroni nei reattori nucleari. Ha durezza MohS 9,3 perciò è idoneo per ugelli che sparano polveri abrasive o acqua da taglio. Si usa per rivestimenti resistenti a graffi e usura. Utensili da taglio. Punte di trapano. Abrasivi. Protezione balistica.

TiC – Come il precedente reagisce con acqua ad alta T, specialmente in presenza di acidi, per dare acetilene ed altri idrocarburi. I carburi alcalini danno la reazione anche a bassa T. Il CaC₂ fornisce l'acetilene per la lampada a reticella di torio. Il TiC trova impiego anche come elettrodo per lampade ad arco.

TiB₂ – Resiste all'erosione meccanica. Conduce l'elettricità. Si usa come catodo nella fusione di Al. Crogioli. Rivestimenti antiusura.

ZrB₂ – Conduce calore ed elettricità. Ha elevato modulo elettrico ed è quindi molto tenace e resiliente.

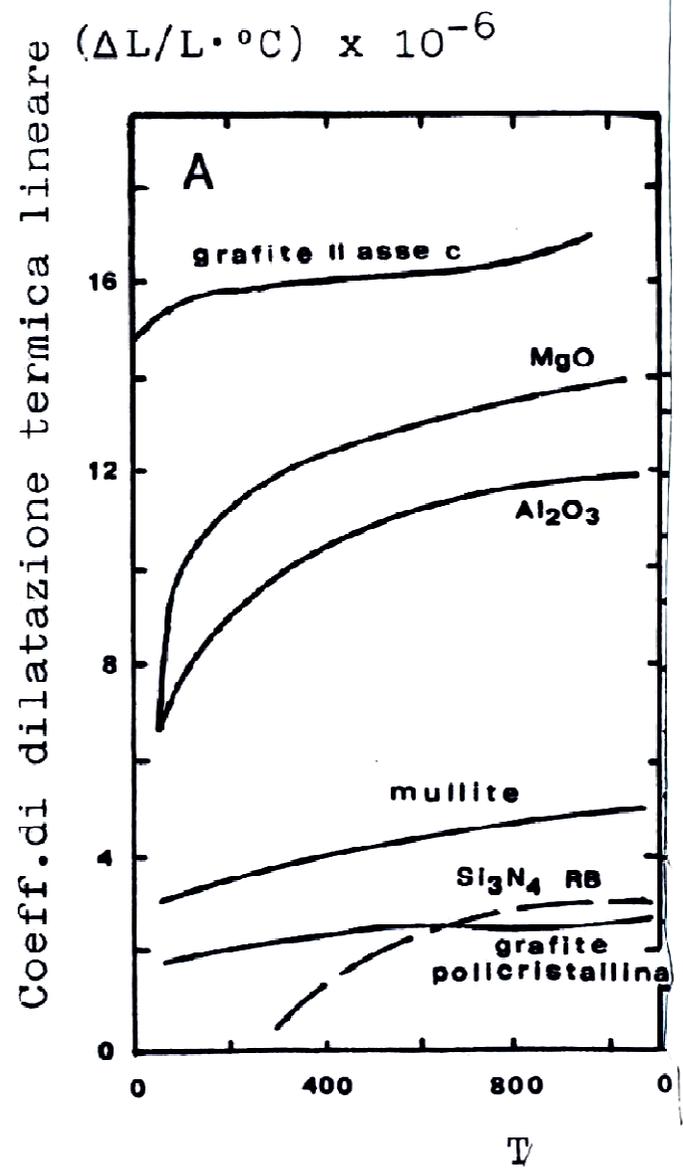
Si₃N₄ – Molto resistente al calore e all'usura, è molto fragile e quindi poco resistente agli urti. Per pistoni, valvole, turbine di motori a combustione interna. È alla base del progetto di motore adiabatico. Non si ossida all'aria anche ad alta T. Questo è il suo principale vantaggio contro SiC.

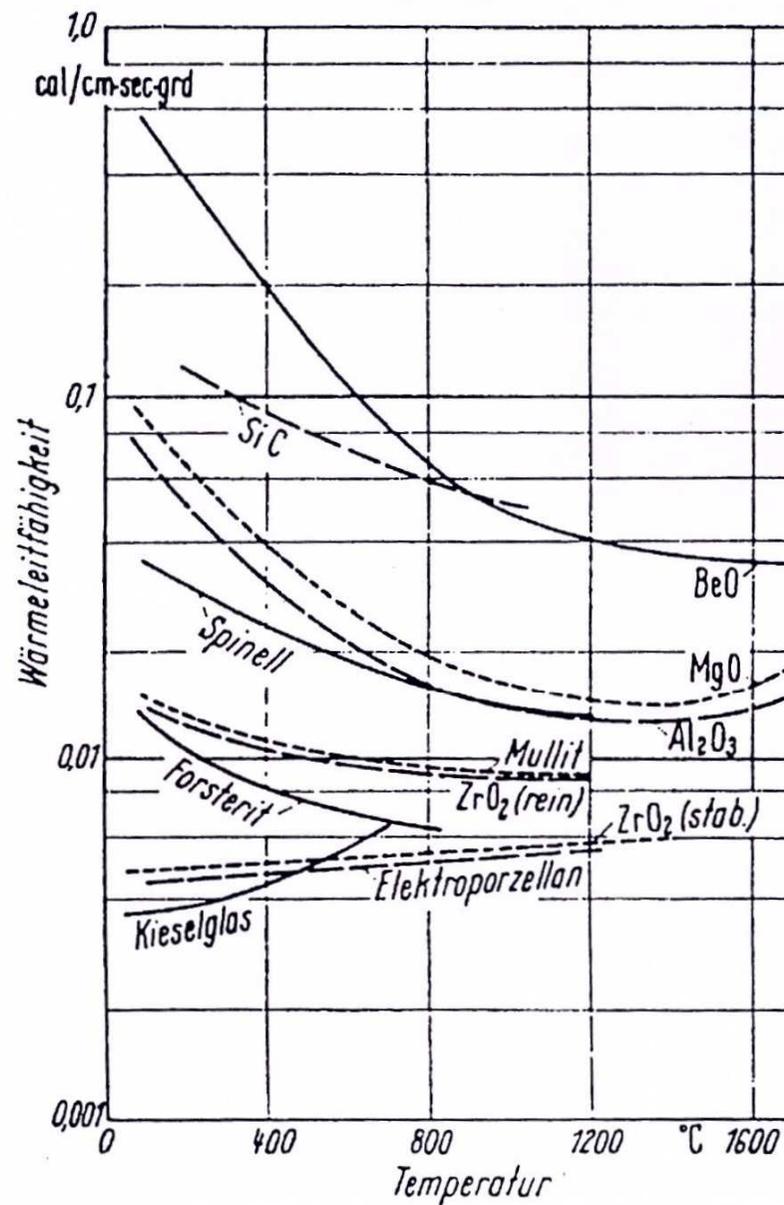
HBN esag. – Chiamato anche grafite bianca è usato come lubrificante solido utile per alta T (> 500°C) quando la grafite brucia. Anche per cuscinetti a sfera e altri meccanismi di scorrimento auto lubrificanti. Funziona da isolante elettrico ma da conduttore termico.

CBN CUBICO – Per la sua durezza si usa in abrasivi e per inserti in utensili da taglio.

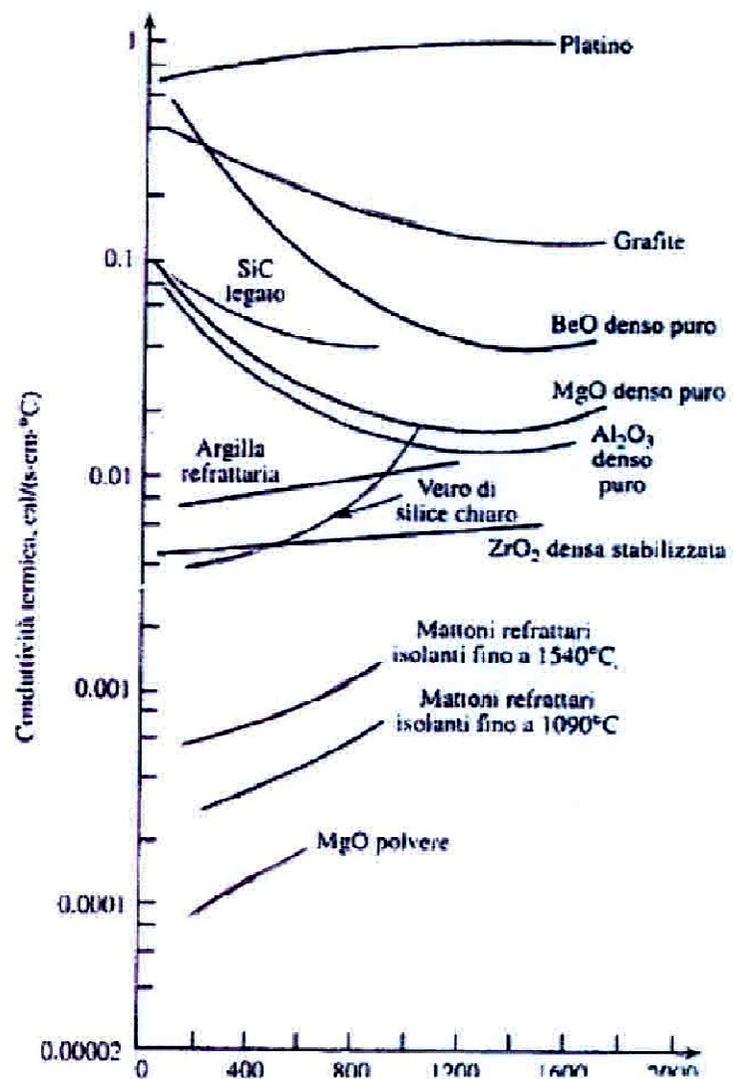
AlN – Ha ottima conducibilità termica ma è un isolante per l'elettricità. Si usa come substrato in elettronica.

MoSi₂ – Indurisce superficialmente i metalli. Si usa per esistenze riscaldanti fino a 1850°C. Turbine per autoveicoli. Bruciatori a gas. Fragile a BT.





CONDUTTIVITÀ TERMICA DI PRODOTTI CERAMICI IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA



conduttività termica di alcuni materiali ceramici

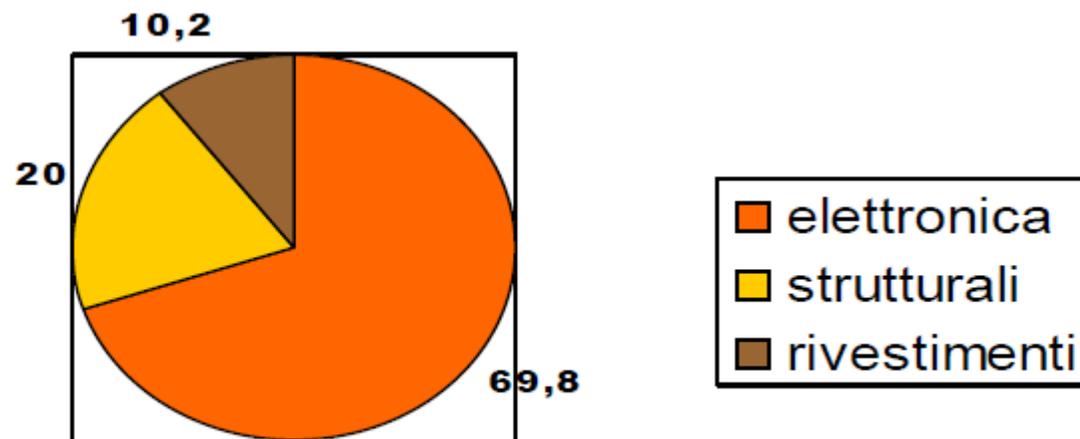
RIENTRANO ANCORA NEI PRODOTTI DELLA CERAMICA TECNICA

- SFERE E RIVESTIMENTO dei mulini a palle, ove il prodotto più usato è l'allumina calcinata.
- UTENSILI DA TAGLIO a base di $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.
- PROTEZIONI BALISTICHE a base B_4C , Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ per uomini, carri, elicotteri, aerei.
- CERAMICI POROSI per filtri e membrane.
- PRODOTTI ADSORBENTI come zeoliti, carboni attivi, gel di silice.

Mercato dei ceramici avanzati negli USA

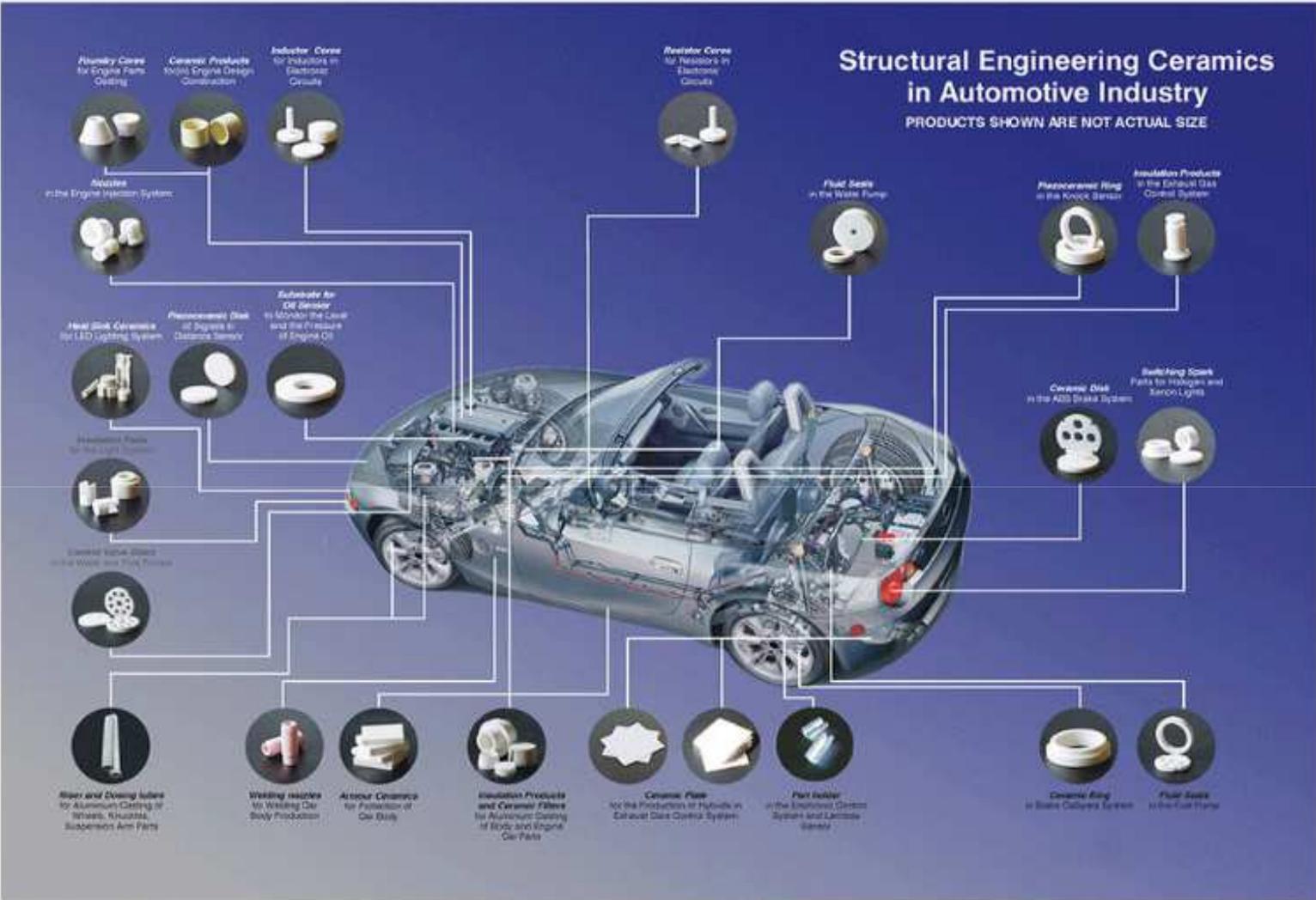
Il mercato per il 2000 per i ceramici avanzati è stato di circa 10.000 milioni di dollari ripartiti secondo la torta

(T. Abraham)



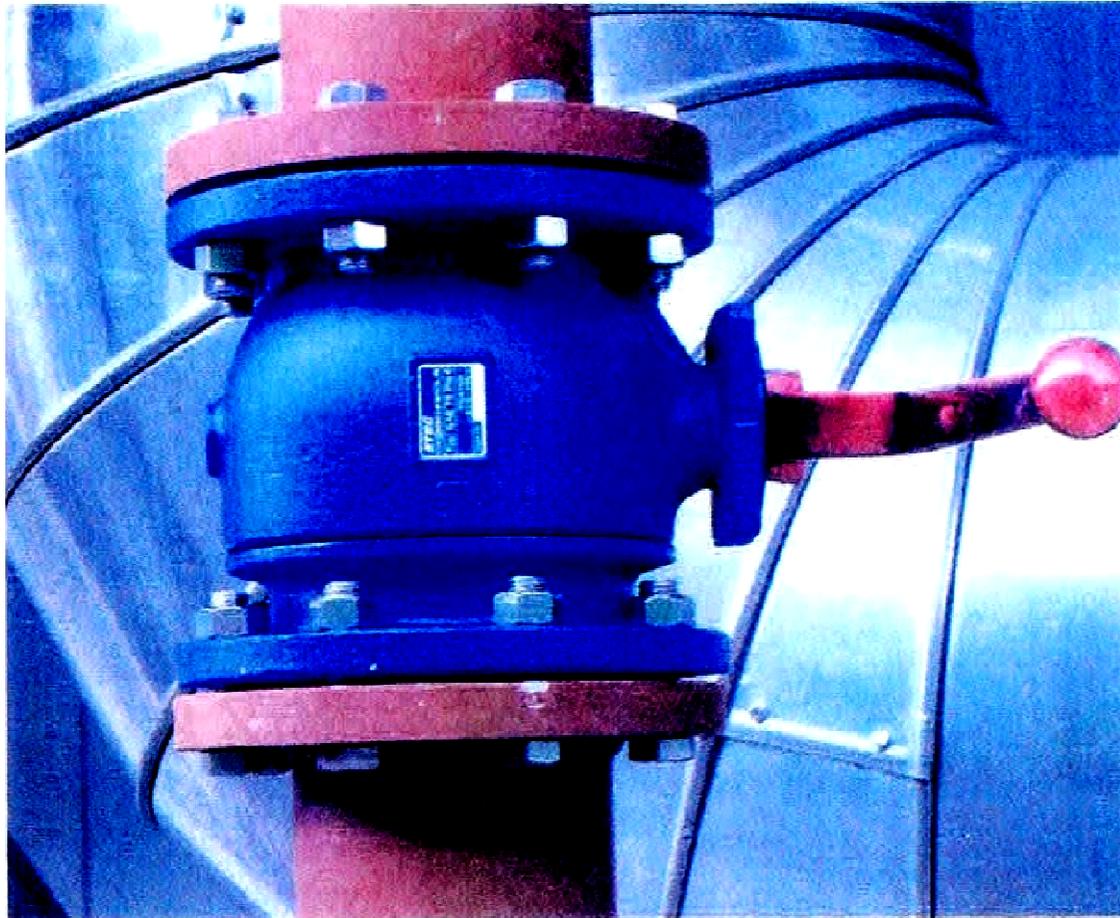
BETTINI

Carburo di boro	Carburo di Silicio			Titanato di Alluminio	Ossido di Zirconio stabilizzato		Allumina Zirconia	Ossido di Alluminio						MATERIALE		
	BN-HP	BN-2	BN-1		BC-HP	BC-5		BC-4	BL	BZ-2	BZ-1	BK-1	BK-2 99,9%		BK-9 99,7%	BK-8 99%
BB																Colore
	2,50	3,25	3,22	3,20	3,10	3,00	3,35	5,65	6,00	4,10	3,92	3,90	3,85	3,75	3,80	Peso specifico
	0	0	0	0	0	0	*2	0	0	0	0	0	0	0	0	Assorbimento di H ₂ O
	33	18	17,5	28	26	24	N.A.	12	13	16	19	18	17	16	15,5	Durezza Vickers (HV, 500g)
	1200	3500	3200	2400	2200	2300	N.A.	1900	2100	3100	2900	2900	2400	2300	2200	Resistenza alla compressione
	400	850	800	560	530	480	35	450	1000	450	400	380	350	320	320	Resistenza alla flessione 3pt.
	440	300	300	440	400	380	20	200	200	380	400	360	340	310	310	Modulo di Young(E)
	3,5	7,5	7	4	4	4	N.A.	7	10	5,6	4,9	5,2	5,0	4,0	4,0	Tenacità alla frattura(KIC)
	1700	1200	1200	1300	1300	1300	1000	850	1000	1400	1600	1650	1600	1500	1300	Temperatura max di impiego
	90	33	33	110	110	120	1,4	2	2	29	30	31	30	23	25	Conducibilità termica
	110	570	570	250	250	180	1000	180	300	140	110	110	110	130	110	Shock termico
	5	2,4	2,4	3,9	3,8	3,7	0,4	9,7	9,6	7,4	8,0	7,5	7,3	7,4	7,1	Coefficiente di espansione termica
	6	3,6	3,6	4,3	4,4	3,8	0,6	11,0	10,7	8,8	8,9	8,0	7,8	7,9	7,5	
	≤0,8						≤2,0			≤1,6						Superficie rettificata
	≤0,3						N.A.			≤0,4						Superficie lappata
	≤0,1						N.A.			≤0,2						Superficie lucidata



Keramik im Auto





*Kugelhahn mit einer
Stahlventilkugel;
der Durchgang der
Stahlventilkugel
ist mit Keramik
ausgekleidet, um
Verschleiß zu
minimieren.*



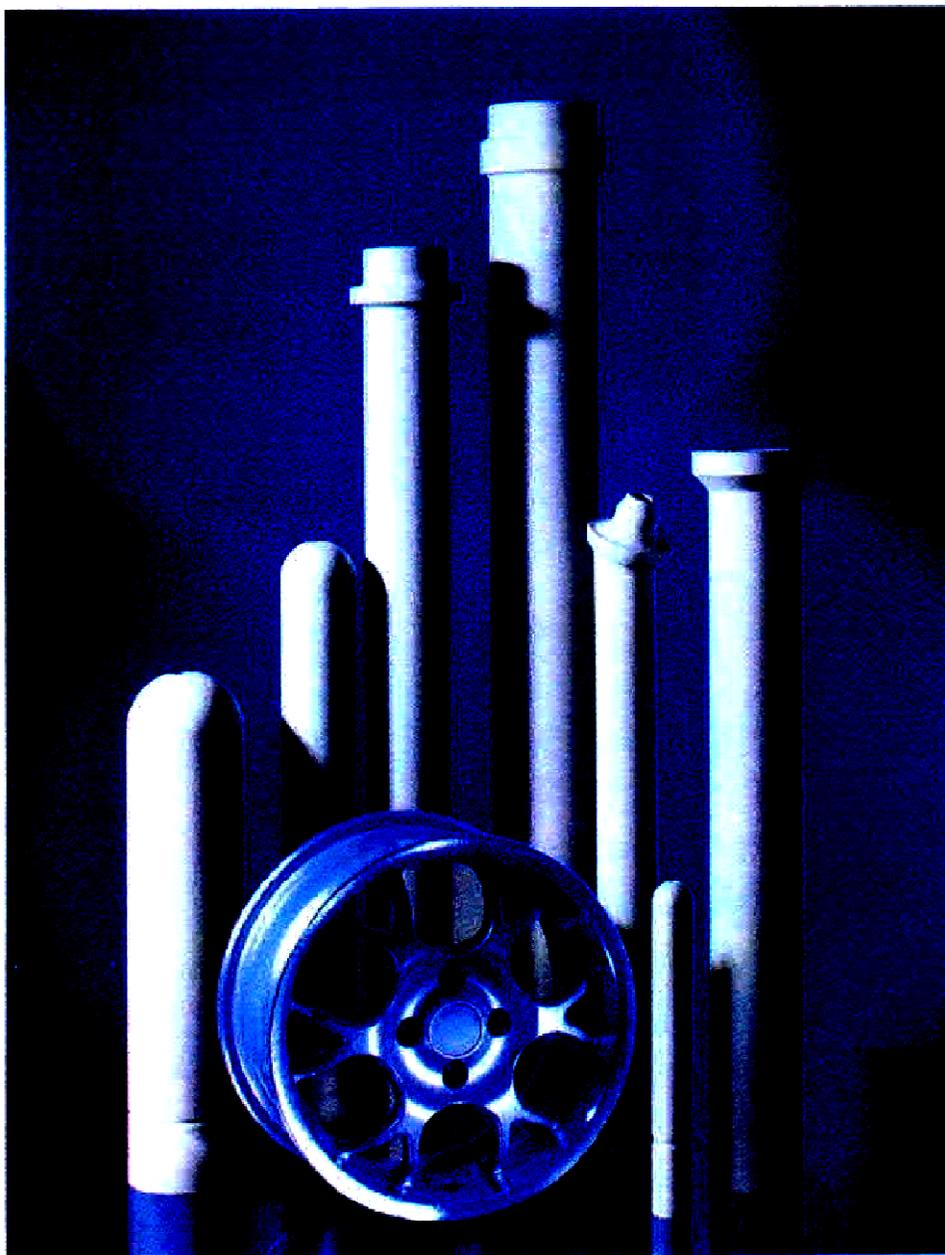
*Messbecher und
Mörser aus Hart-
porzellan – ein ver-
trauter Anblick in
Laboratorien*



*Tauchformen für
Kunststoffhand-
schuhe für den
Einsatz in Industrie,
Haushalt und in der
Chirurgie*



*Keramische Bauteile
für den Schweiß-
prozess: Gasdüsen,
Zentrierstifte und
Schweißrollen*



*Steigrohre und
Düsen aus Alu-
miniumtitanat ver-
tragen selbst Alu-
miniumschmelzen.*



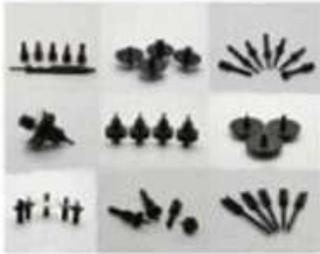
*Katalysatorträger
sind wichtig bei
vielen chemischen
Synthesen.*

Elementi di catalizzatori di composizione varia



BETTINI

Elementi ceramici di
composizione varia



ceramic part on textile and winding machining



ceramics



ceramics parts on equipments



ceramic part



ceramic rod



ceramics on machine



ceramic nozzles



ceramic plunger



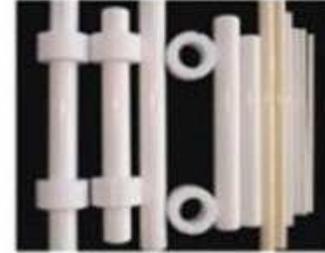
ceramic scw rod



ceramic for fingerprint sensor



HPBN-Boron Nitride Ceramic Part-2



ceramics on meter pump

Ceramiche di composizione varia

CONCLUSIONI

CONCLUSIONI

I prodotti ceramici mostrano elevate caratteristiche strutturali che si conservano anche ad elevate temperature. Trovano quindi applicazioni in vari campi della progettazione meccanica:

- scambiatori di calore**
- motori termici**
- turbine a gas**
- cuscinetti a rotolamento**
- formatura dei metalli**
- rivestimenti**
- applicazioni militari.**

Le principali caratteristiche fisico-meccaniche dei materiali ceramici si sono ampliate dalle ceramiche tecniche, porcellana, allumina, all'uso di nuovi prodotti come mostrato dalla seguente tabella.

Material	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	Thermal conductivity W/m°C		Thermal expansion (PPM/°C)	Specific heat (J/g°C)	Density (g/cc)	Strength MPa		Max Use Temp (°C)
			RT	600°C				RT	600°C	
<i>Silicon nitride</i>										
Hot-pressed (HPSN)	290	0.3	29	22	2.7	0.75	3.3	830	805	1400
Sintered (SSN)	290	0.28	33	18	3.1	1.1	3.3	800	725	1400
Reaction-bonded (RBSN)	200	0.22	10	10	3.1	0.87	2.7	295	295	1400
<i>Silicon carbide</i>										
Hot-pressed (HPSC)	430	0.17	80	51	4.6	0.67	3.3	550	520	1500
Sintered (SSC)	390	0.16	71	48	4.2	0.59	3.2	490	490	1500
Reaction-bonded (RBSC)	413	0.24	225	70	4.3	1.0	3.1	390	390	1300
<i>Partially stabilized zirconia (PSZ)</i>										
	205	0.30	2.9	2.9	10.5	0.5	5.9	1020	580	950
<i>Lithium-aluminum-silicate</i>										
	68	0.27	1.4	1.9	0.5**	0.78	2.3	96	96	1200
<i>Aluminum-titanate</i>										
	11	0.22-0.26	2	5	1.0	0.88	3.0	41		1200
<i>Common metals (Reference)</i>										
Cast iron	170	0.28	49	40	12	0.45	7.1	620	100	500
Steel	200	0.28	38		14	0.45	7.8	1500	140	600
Aluminum	70	0.33	160		22.4	0.96	2.7	370	0	350

Proprietà caratteristiche dei materiali ceramici strutturali di uso comune

Da questa tabella si vede come in pratica esistono tre differenti forme di nitruri di silicio, contraddistinte con le sigle:

- 1) HPSN, pressato a caldo, caratterizzato da elevata resistenza meccanica ed elevata resistenza agli shock termici;
- 2) SSN, sinterizzato, caratterizzato da elevata resistenza si presta alla realizzazione di componenti di forma complessa;
- 3) RBSN, a limitato ritiro da cottura, può anche esso essere usato per realizzare componenti di forma complessa ma presenta rispetto alla forma sinterizzata resistenza meccanica inferiore.

Anche per il carburo di silicio esistono tre differenti forme, quali:

- 4) HPSC, pressato a caldo, caratterizzato da elevata resistenza meccanica mantenuta sino ad altissime temperature (1550 °C);
- 5) SSC, sinterizzato, caratterizzato da resistenza alle alte temperature e facile realizzazione di componenti di forma complessa;
- 6) RBSC, a ritiro limitato, con possibilità di impegno simili al precedente ma con resistenza inferiore.

Si osserva inoltre come:

- 7) il biossido di zirconio parzialmente stabilizzato (PSZ) è caratterizzato da elevata resistenza e tenacità nonché da bassa conducibilità termica: per questo esso trova larga applicazione come isolante termico; inoltre, esso presenta un coefficiente di dilatazione termica simile a quello dell'acciaio ($\approx 12 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) e pertanto si presta particolarmente alla realizzazione di componenti bimatériauale acciaio-ceramica. Pure prossimo a quello dell'acciaio risulta il modulo di Young ed il coefficiente di Poisson.
- 8) l'alluminosilicato di litio (LAS) unisce ad una bassa conducibilità un bassissimo coefficiente di dilatazione ($0.5-1 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$); conseguentemente esso ha doti di ottimo isolante con elevata stabilità dimensionale.
- 9) il titanato di alluminio, infine, presenta proprietà di isolante termico e bassa dilatazione, simili al LAS.

Le proprietà elencate in tabella consentono in genere di scegliere il tipo di materiale ceramico più appropriato per la particolare applicazione in progetto.

BIBLIOGRAFIA

G.P. Emiliani/F. Corbara – *Tecnologia Ceramica* – Faenza Ed. – 1999

G. Aliprandi/F. Savoldi – *Introduzione ai ceramici avanzati* – Enea – 1989

A.R. West – *Solid State Chemistry* – J. Wiley e Sons - 1990

D.W. Richerson – *Modern Ceramic Engineering* – M. Dekker – 1990

J.S. Reed – *Introduction to the Principles of Ceramic Processing* – J. Wiley e Sons – 1988

A.J. Moulson/J.M. Herbert – *Electroceramics* – Chapman and Hall - 1990

SITOGRAFIA

A. Licciulli – Prof. Unile – *SINGOLE VOCI*

Wikipedia – *SINGOLE VOCI*