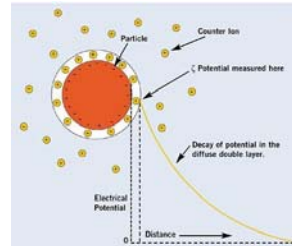
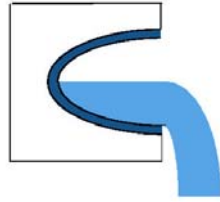
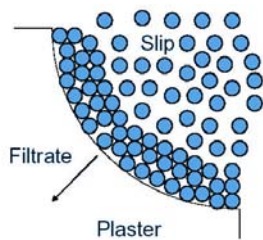




Antonio Licciulli

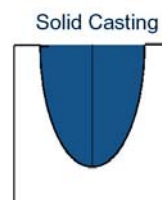
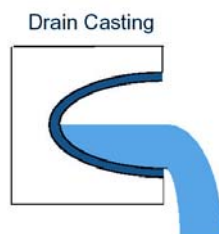
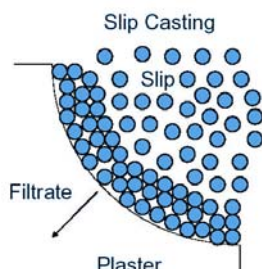
Corso di scienza e tecnologia dei materiali ceramici

Slip Casting



Slip casting

- ❑ Slip casting processo di formatura per colaggio di una sospensione ceramica 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.



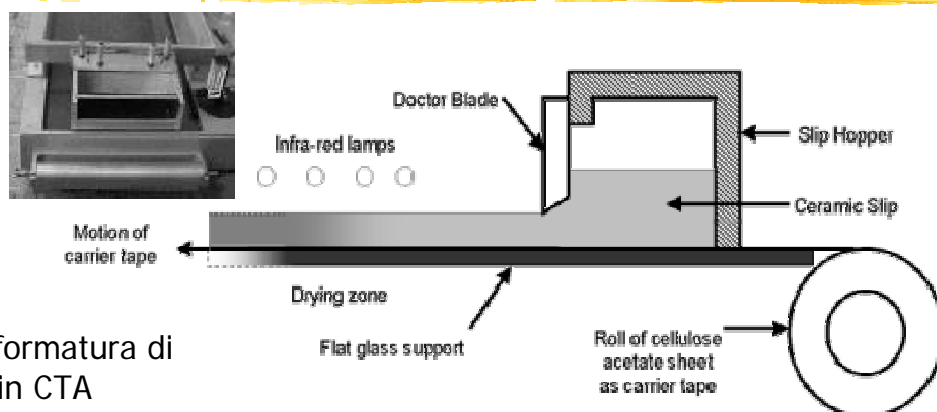
Storia e importanza tecnologica della tecnica di slip casting

- ❑ Lo slip casting è una invenzione abbastanza recente risalendo 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 una grande importanza 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

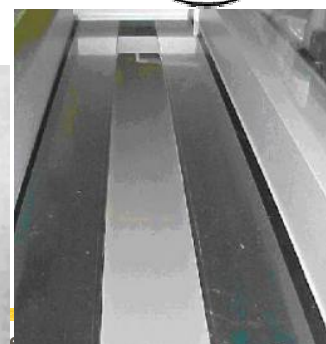
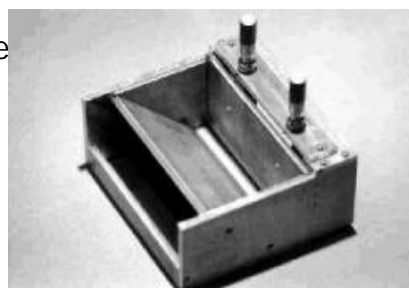


Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Tape casting



- ❑ Processo di formatura di piastre sottili in CTA
- ❑ Attraverso il movimento di un nastro lo slip viene estruso dalla fenditura (doctor blade) e asciugato. La presenza di leganti organici o inorganici consente al green una sufficiente resistenza meccanica per i successivi processi di lavorazione.



Proprietà reologiche

- ❑ Per iniziare e mantenere un flusso laminare in un liquido è necessario applicare uno shear stress
- ❑ Quando lo shear stress τ è proporzionale al gradiente di velocità il liquido viene chiamato Newtoniano

$$\tau = \eta(-dv/dr)$$

- ❑ $\gamma' = -dv/dr$ viene chiamato **shear rate**
- ❑ η viene chiamata **viscosità**
- ❑ Nei fluidi non Newtoniani shear rate e shear stress sono legati tramite un'equazione empirica:

$$\tau = K(\gamma')^n$$

- ❑ la viscosità apparente può essere definita come

$$\eta_a = K(\gamma')^{n-1}$$

- ❑ Essa rappresenta la resistenza totale allo stress
- ❑ Quando $n < 1$ il fluido viene detto pseudoplastico
 - ❑ Liquidi con grandi molecole che tendono a orientarsi durante il flusso laminare riducendo la resistenza allo shear
- ❑ Quando $n > 1$ il fluido viene detto dilatante
 - ❑ Sospensioni possono avere particelle che interferiscono poco a bassi shear rate e molto ad alti shea

Yield stress e tissotropia

- ❑ In fluidi contenenti particelle o molecole che si attraggono mutuamente è necessario applicare uno stress iniziale τ_y non nullo per iniziare a scorrere

$$\tau - \tau_y = \eta_p \gamma'$$

- ❑ η_p È chiamata viscosità plastica ed è legata alla viscosità apparente dalla relazione:

$$\eta_a = \eta_p + \tau_y / \gamma'$$

- ❑ Quando la viscosità apparente diminuisce con il tempo un fluido si dice tissotropico
 - ❑ La tissotropia si osserva in fluidi pseudoplastici e di Bingham e si verifica quando i legami o l'orientazione di particelle o molecole variano con il tempo di shear ($\gamma' t$).
 - ❑ Nelle sospensioni la tissotropia è generalmente un fenomeno reversibile

Viscosità degli slip

- La viscosità di una sospensione η_s è maggiore di quella di un liquido η_l ed il loro rapporto si definisce viscosità relativa:

$$\eta_r = \eta_s / \eta_l$$

- Le interazioni durante lo scorrimento degli slip sono complesse e vengono descritte da equazioni empiriche:

$$\eta_r = 1 + K_h f_p^v$$

- f_p^v = frazione in volume delle particelle disperse
 - K_h = fattore di forma idrodinamica apparente
 - $K_h = 2,5$ per particelle sferiche
 - $K_h > 2,5$ per particelle irregolari la cui rotazione produce un volume idrodinamico effettivo maggiore
-
- Una empirica relazione più generica

$$\eta_r = (1 - f_p^v)^{-K_f}$$

- Con K_f variabile tra 3 e 21 quando si passa da un particolato fine e con distribuzione continua ad un particolato di grosse dimensioni e dimensioni uniformi

Il fattore di impacchettamento in una sospensione ceramica

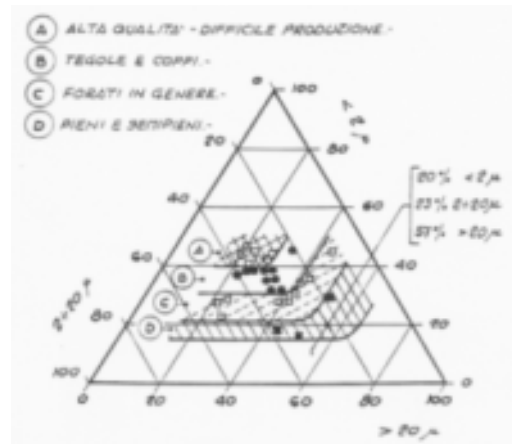
- Il fattore di impacchettamento massimo "packing factor max PFmax" è calcolabile come:

$$PF_{max} = PF_G + (1 - PF_G) * PF_M + (1 - PF_G) * (1 - PF_M) * PF_F$$

- PF_G fattore di impacchettamento delle particelle grosse
 - PF_M fattore di impacchettamento delle particelle intermedie
 - PF_F fattore di impacchettamento delle particelle fini
- Il miglior rapporto acqua-polvere, è quello che prevede il 40-50% in volume di contenuto solido
 - garantisce da una parte un buon impacchettamento
 - buona fluidità
 - Se il contenuto di polvere ceramica è superiore a questi valori si rischia di realizzare un impasto troppo denso e difficile da colare, se il contenuto in solido è più basso si rischia di avere un green body troppo poroso e delicato da maneggiare.

Digramma di Winkler

- Il diagramma di Winkler lega la distribuzione granulometrica alla tipologia di laterizio



Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

Slip ceramico con sistema bimodale

- Per ottenere il max dell'impacchettamento (circa il 75%) è necessario scegliere una polvere con una distribuzione bimodale in modo che il rapporto tra le particelle piccole e quelle grandi sia di 7 : 3
- Nella formulazione di uno slip ceramico si devono utilizzare:
 - il 70% in peso di particelle grosse ($2\mu\text{m}$)
 - 30% in peso di particelle piccole ($0.5- 0.7 \mu\text{m}$).
 - il rapporto tra i diametri delle particelle grosse e piccole deve essere almeno 7 : 1 .

Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

Macinazione e produzione degli slip nei mulini rotativi



Fig. 215 - Mulino Alsing.

Carica

50-55% del volume apparente
(30% volume reale) +
45 % in volume di barbotina =

75% volume complessivo

- I corpi macinanti possono essere di diversi materiali:
- Porcellana o selce
- Porcellana a alto contenuto di allumina o steatite
- Allumina sinterizzata (alubit)

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Azione dei mezzi macinanti nei mulini a cilindro

Da Tecnologia ceramica applicata, Sacmi

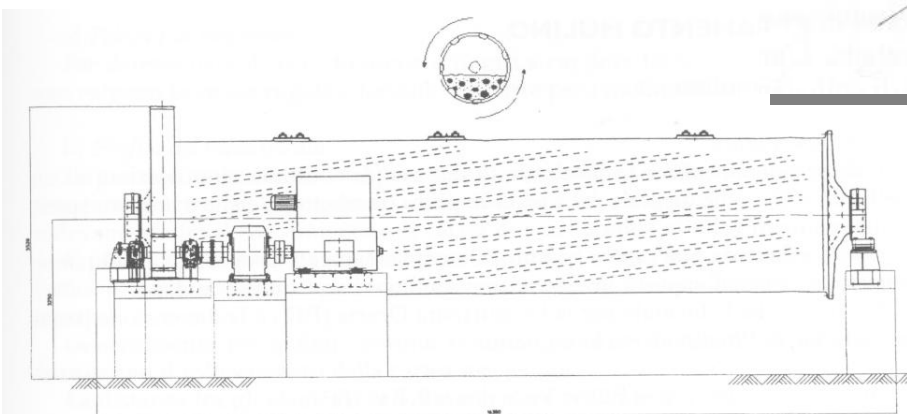
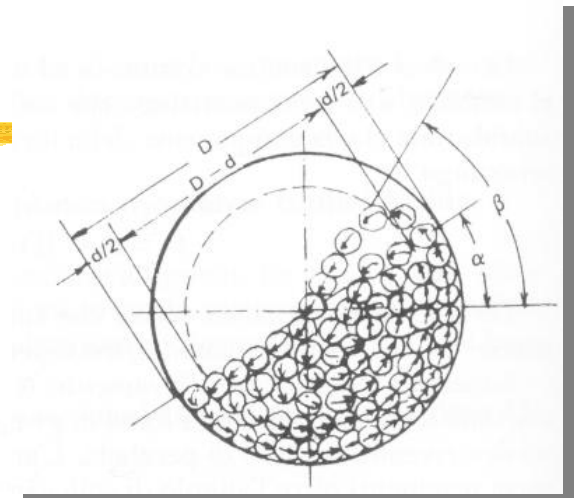


Fig. 21. Disegno schematico di un mulino continuo con tamburo cilindrico e rivestimento classificante elicoidale.

za e tecnologia dei materiali

Deflocculazione

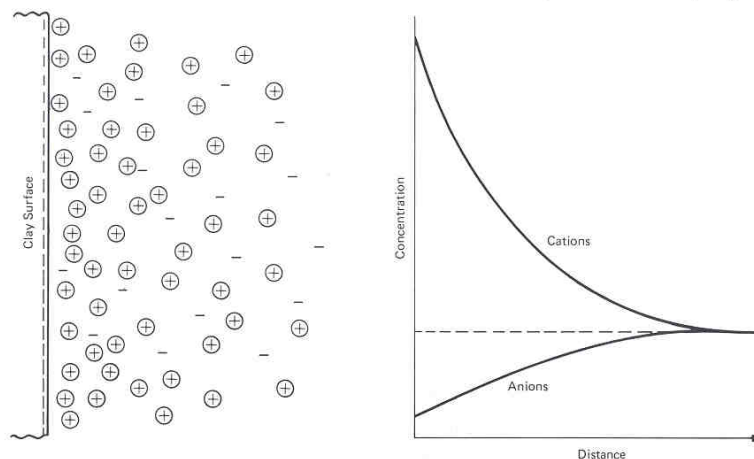
Le particelle in sospensione tendono spontaneamente a coagulare a meno che non vengano deflocculate. Si distinguono due modi di deflocculazione:

- ❑ Facendo adsorbire molecole a forte connotazione sterica in grado di impedire che le particelle vengano a stretto contatto
- ❑ Tramite la creazione sulla superficie delle particelle di uno strato di cariche uguali che fanno respingerle mutuamente
 - ❑ per ottenere un effetto repulsivo su particelle colloidali il complesso delle forze repulsive deve essere superiore all'energia cinetica: $10K_bT$
 - ❑ questo significa a 20°C che il potenziale zeta ξ deve essere superiore in modulo a 25mV
 - ❑ si osservano sospensioni stabilizzate anche a $\xi = 15\text{mV}$, in tal caso al meccanismo elettrostatico si è sommato un contributo di repulsione sterica

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Distribuzione di ioni intorno ad una particella in sospensione

- ❑ Sulla superficie di una particella carica in soluzione vengono attratte una quantità di ioni che variano con il pH



Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

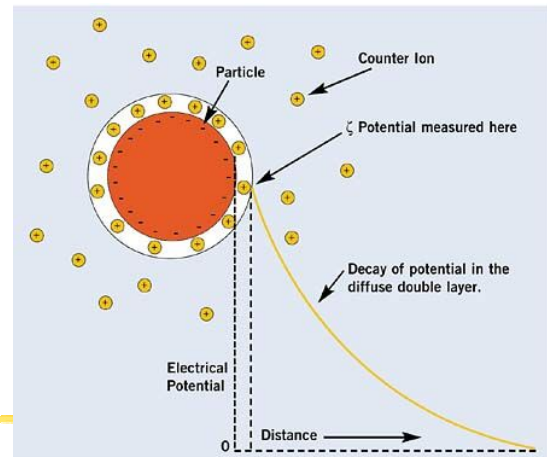
Teoria del doppio strato elettrico

- Elaborata da Guy e Chapman consente di spiegare i meccanismi di coagulazione e deflocculazione dovuti a forze di Coulomb.
- Intorno alla particella carica si formano due strati di cariche: uno strato di controioni legati immobili e solidali alla particella ed un gradiente di concentrazione di cariche.
- Quando un campo elettrico E viene applicato alla soluzione tenderà a muoversi con velocità v_e insieme con il primo strato e parte delle cariche del secondo.
- Si forma un piano di scorrimento (slip) localizzato oltre il primo strato.

- Il potenziale elettrico misurato sul piano di scorrimento viene chiamato Potenziale zeta ξ , vale la relazione:

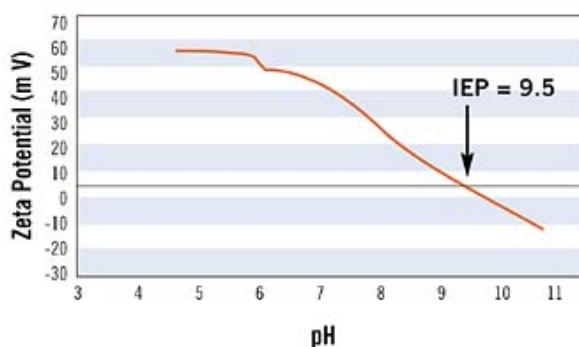
$$\xi = f_H \eta v_e / E \epsilon_r \epsilon_0$$

η = viscosità, f_H = costante di Henry



Il Punto isoelettrico

- Il punto isoelettrico (IEP) è il valore di pH per cui $\xi = 0$
- Il punto isoelettrico rappresenta la situazione di maggiore instabilità e di rischio di flocculazione per una sospensione ceramica
- Un ceramista deve allontanarsi quanto prima dal punto isoelettrico massimizzando il valore assoluto del potenziale zeta



- Potenziale zeta vs pH per una sospensione di allumina (Richard O'Brien)

Disperdenti

- Per deflocculare una sospensione ceramica possono essere utilizzati:
 - **Acidi e basi** con l'effetto di variare il potenziale zeta alterando il PH della sospensione
 - **Disperdenti organici:**
 - **Tensioattivi** con effetti sterici che depositandosi sulle particelle ceramiche impediscano che esse possano fisicamente toccarsi
 - **Polimeri polielettrolitici** adsorbibili sulle particelle con l'effetto di creare una carica elettrostatica sulle particelle

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Volume loading and dispersant concentration

Suspension Conditions*		
Volume loading	Dispersant concentration (mmol)	Comment
35	7.5	Alumina, fine Unimodal size distribution; varied volume loading; optimized dispersant concentration
37	9.25	
42	16	
42	7.7	85% 6 μm , 15% 0.6 μm Bimodal size distribution; varied volume loading; optimized dispersant concentration
50	9.7	
42	8.0	50% 6 μm , 50% 0.6 μm Bimodal size distribution; varied volume loading; optimized dispersant concentration
50	9.8	
37	32	SiC Unimodal size distribution; constant volume loading; varied dispersant concentration; cakes analyzed as a function of position
37	50	

*The alumina suspensions were dispersed with tetrasodium pyrophosphate, and the SiC suspensions were dispersed with sodium silicate.

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Formulazione di uno slip ceramico

- ❑ Formulare la composizione in peso di uno slip ceramico in cui si richiede:
 - ❑ frazione volumica di zirconia in allumina pari al 10%
 - ❑ frazione di liquido (H₂O) in volume nello slip 55%
 - ❑ quantità totale di slip 1/2 litro
 - ❑ Disperdente 0,4% rispetto al peso delle polveri
(densità zirconia 5,9g/cm³, densità allumina 3,96g/cm³)

- ❑ Attraverso la formatura per slip casting il green possiede un fattore di impacchettamento pari a 0,6. Calcolare il ritiro volumetrico e lineare atteso durante la sinterizzazione supponendo la piena densificazione
 - ❑ $V_s/V_g = (l_s/l_g)^3 = (1 - \Delta l/l_g)^3$
 - ❑ Essendo $l_g - l_s = \Delta l$, V_s = volume del sinterizzato, V_g = volume del green
 - ❑ $\Delta l/l = 1 - (V_s/V_g)^{1/3}$

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Gesso

- ❑ Prodotto artificiale ottenuto dalla cottura di una roccia sedimentaria di composizione CaSO₄·2H₂O (saccaroide, selenite) e successiva macinazione
- ❑ Per riscaldamento il solfato di calcio biidrato si decompone secondo le reazioni:
$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = 19.500 \text{ cal/mol} \quad (128^\circ\text{C})$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = 7.300 \text{ cal/mol} \quad (163^\circ\text{C})$$
- ❑ Esistono due forme del gesso:
 - ❑ α cristalli ben formati aghiformi o prismatici, ottenuto per disidratazione in ambiente umido o acqua
 - ❑ β microcristalli, ottenuto per disidratazione in ambiente secco, più pregiato
- ❑ La forma più reattiva è l'emiidrato pertanto la cottura della pietra da gesso avviene tra 128°C e 163°C

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Messa in opera del gesso

- ❑ Impastato con una massa d'acqua pari a 2/3 del peso il gesso forma una massa plastica che indurisce rapidamente.
- ❑ Meccanismo di presa:
 - ❑ Il calcio emiidrato possiede solubilità in acqua >> del biidrato (10g/litro vs 2,5g/litro)
 - ❑ Impastato in acqua l'emiidrato si scioglie creando una soluzione sovrasatura in biidrato che precipita provocando lo scioglimento di altro emiidrato
 - ❑ I cristalli di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, di forma allungata, precipitando si intrecciano fra di loro formando una massa compatta
- ❑ Nel corso della presa e indurimento il gesso subisce un leggero aumento di volume
 - ❑ Non sono necessari l'aggiunta di inerti
 - ❑ Il gesso può essere impiegato in rappezzi
- ❑ Tramite l'aggiunta di inerti refrattari quali allumina o silice il gesso può formare componenti refrattari quali stampi, crogiuoli etc.

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

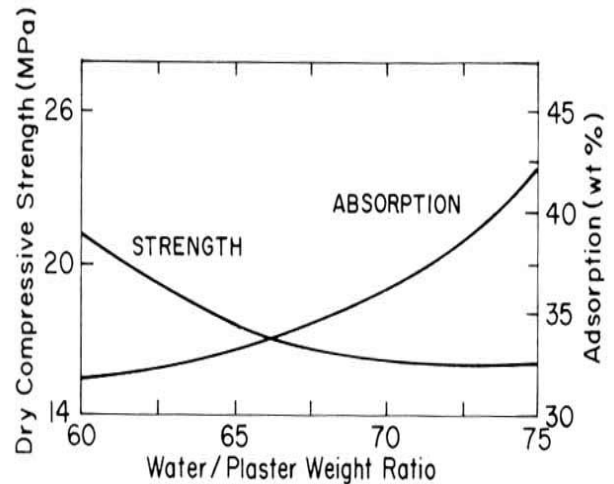
Tipologie di gesso commerciale

Composizione chimica	Grado di purezza e macinazione	Aggiunta	Prodotto tecnico
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ β	Puro, finissimo		Gesso di Parigi
	puro, fine		Gesso da dentisti
			Gesso da modellatori
	Comune, finissimo		Gesso da forma
	Comune, fino		Gesso da stucco
	Comune grosso		Gesso da intonaci
		+ allume	Gesso allumato
		+ borace	Gesso al borace
		+ calce idrata	Gesso alla calce
		Silicati di K	Gesso al silicato
CaSO_4 α			Gesso comune
			Gesso da fabbrica

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Gypsum mold toughness and porosity

- ❑ The molds used for slip casting usually have a low toughness.
- ❑ They have a high porosity, which lowers the strength. If the strength is increased some porosity must be sacrificed to increase the strength.
- ❑ Low strength gypsum molds wear out with time because the pores are eroded from the water that goes through them.
- ❑ These molds are great for producing complex shapes because as the green body loses water and begins to dry out it shrinks away from the edges of the mold for easy removal. This is good because there is less time lost to parts that are damaged during removal.



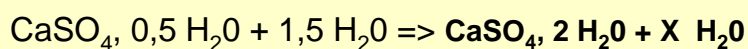
Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Esercizio: Calcolo della porosità di uno stampo

- ❑ Calcolare gli ingredienti in peso per produrre uno stampo di volume 300cc con un rapporto gesso acqua = 3/2.
- ❑ Calcolare la porosità assumendo che tutto il gesso beta si converta in biidrato e che lo stampo sia completamente asciugato dell'acqua in eccesso

Dati

Gesso beta: Densità 2,6g/cc, FW 145,15
Densità biidrato 2,3
FW 172,17
Particle size 10-15µm



Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Assorbimento capillare sullo slip

$$\Delta P = 2\gamma_{lv}\cos\theta/R_c$$

- ΔP =suction,
 - γ =surface tension
 - θ =angle
 - R_c =radius of curvature
- Il flusso del liquido nel mezzo:

$$dV/dt = K/n * dP/dx$$

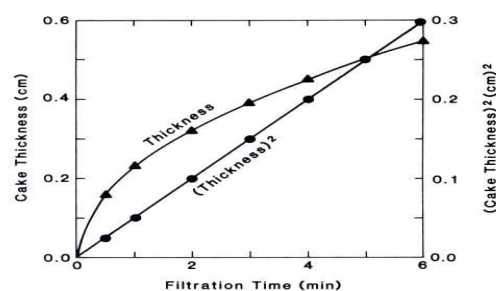
- dP/dx = the pressure gradient across the filter
- n = filtrate viscosity,
- dV/dt = volumetric flow rate of the filtrate and K is the filter permeability

Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

Cast thickness as a function of casting time

$$L = [(2J\Delta P t / \eta R_c) + (R_m / R_c)^2]^{1/2} - (R_m / R_c),$$

- L = cast thickness
- J =vol.of cast/vol.of liq. Removed (inverse of packing factor),
- t = time
- R_c =resistivity to liq. transport in the cast,
- ΔP =apparent mold suction
- η =viscosity of liq. transported
- R_m =liquid transport resistance of the mold



Parabolic behavior of cast thickness with time and linear dependence of cast (thickness)² with time when slip casting a porcelain slip.