

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÁ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria Meccanica

(Settore Materiali)

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea

SVILUPPO DI CERAMICI A BASE DI FORSTERITE
DA POLIMERI PRECERAMICI E
OSSIDI NANOMETRICI

*Development of forsterite ceramics from preceramic
polymers and nano-sized oxides*

Relatore: Ing. ENRICO BERNARDO

*Laureando: CRANIO ALBERTO
Matr. n. 601670-IR*

Anno Accademico 2011/2012

Introduzione

Nel campo dei ceramici per applicazioni avanzate, la sintesi di forsterite riveste un ruolo di ragguardevole importanza nel periodo attuale grazie allo studio approfondito delle sue proprietà condotto in epoca recente, che ha messo in luce le sue ottime potenzialità e quindi posto una forte candidatura all'interno della ricerca di materiali innovativi in due ambiti alquanto diversi, ma di estremo rilievo al giorno d'oggi: se da un lato si è trattato a riguardo della sua utilizzabilità nel settore dei dielettrici, grazie alla non troppo elevata costante dielettrica accoppiata ad altri fattori utili alla creazione di apparecchi ottimali per le alte frequenze di lavoro nelle trasmissioni a microonde, d'altro canto si è anche vagliata in più occasioni l'ipotesi di introdurla come base per moderne protesi da installare nel corpo umano e quindi di considerarla a tutti gli effetti come un biomateriale.

Gli impianti ceramici sono normalmente stabili e non danno luogo a ionizzazioni se posti a contatto di fluidi e tessuti biologici e non risultano dunque in alcun modo dannosi; la sfida moderna è però rappresentata dall'introduzione di materiali bioattivi, ovvero che, oltre a non essere rigettati dall'organismo, sono in grado di indurre una determinata attività da parte di cellule specifiche, promuovendo così la formazione di legami tra la superficie della protesi e l'architettura circostante. Le vetroceramiche, ad esempio costituite da wollastonite ed idrossiapatite, sono già state introdotte in questo ramo, possedendo i requisiti di biocompatibilità e bioattività; la forsterite, anche opportunamente arricchita con altri ossidi, come la titania, per incrementarne le proprietà meccaniche, ha dato in fase preliminare esiti che inducono a candidarla per realizzazioni future in tale settore.

Il recente sviluppo nei sistemi di comunicazione via microonde ha dato invece la spinta necessaria per l'investigazione e lo sviluppo di ceramici dielettrici adatti a lavorare nei più recenti apparati in qualità di risonatori o filtri, dove le caratteristiche richieste sono un elevato fattore di merito per incrementare la selettività e non avere perdite di potenza troppo elevate ed un coefficiente di temperatura della frequenza di risonanza quasi nullo per garantire la stabilità della frequenza stessa. Normalmente a tali peculiarità è abbinata una costante dielettrica piuttosto consistente, ma nella banda delle onde millimetriche si richiede un valore minore di quello generalmente presentato dai ceramici già adoperati in passato, al fine di minimizzare il *cross-coupling* con i conduttori e ridurre il tempo per la transizione del segnale elettronico: è sotto questo aspetto che la forsterite può entrare

in gioco per soppiantare i materiali fino ad ora impiegati, soprattutto se viene aggiunto nella composizione di base un determinato quantitativo di ossido di titanio.

La sperimentazione condotta è stata volta allo sviluppo ed alla caratterizzazione di ceramici forsteritici, talora modificati con l'introduzione di fillers attivi, studiandone dapprima le condizioni ottimali di produzione, per poi affinare le formulazioni allo scopo di ottenere campioni dalle proprietà auspiccate.

Per la produzione, si è utilizzata la tecnologia PDCs (*Polymer Derived Ceramics*) che verte sulla decomposizione di precursori organici per generare composti ceramici attraverso opportuni trattamenti termici (*Capitolo 1*); svariati sono i vantaggi dati dall'operare secondo questa metodologia, tra i quali la possibilità di operare a basse temperature, sfruttare le tecniche di stampaggio tipiche dei materiali polimerici e modulare le fasi finali del processo attraverso il controllo dei parametri di trattamento (temperatura, pressione, atmosfera di reazione).

La forsterite è stata ricavata, dopo essiccazione e pirolisi, a partire dalla dispersione di un polimero siliconico tra i due a disposizione, uno in polvere ed uno liquido, e di ossido di magnesio in un opportuno solvente; in altre prove, tale struttura è stata modificata con l'inserimento in miscela di ossido di titanio con formazione di fasi cristalline secondarie, oppure con scarti di vetreria farmaceutica, adeguatamente polverizzati, che hanno fornito una parte del quantitativo totale di silice richiesto in alternativa al contributo unico proveniente dai precursori polimerici. Tutti i dischetti testati sono stati prodotti tramite pressatura a freddo della polvere derivante dalla macinazione del residuo dato dall'essiccazione della soluzione preventivamente omogeneizzata.

Si sono portati a termine un certo numero di trattamenti pirolitici all'interno dei forni programmabili a disposizione, provando i vari accoppiamenti tra temperature massime e tempi di permanenza nel forno al livello termico più elevato per stabilire le condizioni ideali in funzione anche dell'altra variabile, ossia il tipo di silicone introdotto e più in generale la composizione in esame (*Capitolo 3*).

La caratterizzazione dei campioni ha previsto, oltre alla misurazione delle variazioni dimensionali e di peso dopo il processo ad alta temperatura, la valutazione della densità per mezzo del metodo di Archimede e l'analisi XRD per l'identificazione della fasi cristalline esistenti; alcuni frammenti sono stati poi osservati al microscopio a scansione elettronica e le immagini prodotte hanno permesso di meglio capire la morfologia delle strutture formatesi. Le formulazioni finali, in possesso delle caratteristiche migliori, sono state testate a flessione per stimarne la resistenza meccanica ed alcuni dischetti sono stati sottoposti a test per la valutazione delle principali proprietà dielettriche (*Capitolo 4*). Effettuando raffronti tra serie di prove omogenee e studiando il comportamento per trovare i fattori di maggiore influenza sui risultati ottenuti, si sono via via

migliorati alcuni aspetti fondamentali, come l'integrità strutturale dei campioni, l'ammontare di fase cristallina e l'eliminazione dell'ossido di magnesio residuo nonché di fasi indesiderate quali l'enstatite, per giungere al termine del lavoro sperimentale a formulazioni contraddistinte da caratteristiche molto buone, in modo particolare per un possibile utilizzo nel campo dei dielettrici (*Capitolo 5*).

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 – Tecnologia dei Polymer Derived Ceramics	5
1.1 Caratteristiche del processo PDMs	7
1.2 Polimeri siliconici preceramici	11
1.3 Silicati derivati da polimeri preceramici e fillers	16
1.4 Forsterite prodotta mediante processo PDCs	20
Capitolo 2 – La Forsterite: Presentazione e suoi Impieghi	23
2.1 Presentazione e struttura della forsterite	23
2.2 Sintesi della forsterite	26
2.3 Impiego della forsterite nei dielettrici	28
2.4 Impiego della forsterite nei bioceramici	33
Capitolo 3 – Preparazione dei composti ceramici e trattamenti termici	37
3.1 Dosatura dei componenti e fase di miscelazione	37
3.1.1 Formulazioni silicone + ossido di magnesio	
3.1.2 Formulazioni con presenza di fillers inorganici	
3.2 Cura della miscela e preparazione dei campioni	47
3.3 Trattamenti termici	49

Capitolo 4 – Metodi e Strumenti per la Caratterizzazione dei Campioni Ceramici	53
4.1 Valutazione della densità	53
4.2 Diffrazione a raggi X	55
4.3 Prove di resistenza a flessione	58
4.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	61
Capitolo 5 – Presentazione ed Analisi dei Risultati Sperimentali	63
5.1 Formulazioni con silicone e filler primario	63
5.2 Formulazioni con silicone, filler primario e secondario (titania)	71
5.3 Formulazioni con silicone, filler primario e secondario (vetro)	79
5.3.1 Introduzione di vetro in quantità stechiometrica	
5.3.2 Introduzione di vetro in quantità non-stechiometrica (eccesso)	
5.4 Formulazioni con mix di siliceni e filler primario	84
5.5 Formulazioni di <i>refining</i>	86
5.6 Prove meccaniche	88
5.7 Prove di caratterizzazione dielettrica	90
Conclusioni	93
Bibliografia	95

Capitolo 1

Tecnologia dei Polymer Derived Ceramics

L'attività svolta presso il laboratorio e presentata in questo elaborato ha previsto la realizzazione di compositi ceramici a base di forsterite, la quale veniva prodotta mediante la tecnica denominata con l'acronimo PDCs, ovvero Polymer Derived Ceramics.

Questo metodo permette di ottenere in generale dei prodotti ceramici multifasici grazie alla termolisi di precursori molecolari polimerici, con il vantaggio fondamentale rispetto alla produzione tradizionale di sfruttare le tecnologie di processo caratteristiche dei polimeri lungo tutti i passi della fase preparatoria. E' perciò possibile ricavare manufatti anche di forma complessa a temperature relativamente basse (inferiori ai 1200 °C).

I polimeri siliconici contenenti azoto, carbonio e boro vengono considerati precursori di vari ceramici quali ad esempio SiC, SiCN e SiBN [1].

Nella tabella sotto riportata sono elencati alcuni tra i polimeri preceramici attualmente utilizzati:

Preceramic polymers	Polymeric unit	Ceramic	Ceramic yield (%)
Polycarbosilane	$(-R_2SiCH_2-)_n$	SiC	65
Polysiloxane	$(-R_2SiO-)_n$	Si-O-C	30-60
Polysilazane	$(-R_2SiNR-)_n$	Si ₃ N ₄	20-90
Aluminum amide	$(=AlNR-)_n$	AlN	20-50
Polyborazine	$(-B_3N_3H_x-)_n$	BN	85
Polytitanium imide	$(=Ti(NR)_2-)_n$	TiN	50-70

Tabella 1.1: Esempi di polimeri preceramici

Le fasi attraverso le quali si giunge al conseguimento del materiale finale possono essere così identificate e suddivise:

- formatura del polimero;
- *cross-linking* dello stesso polimero mediante esposizione a radiazione o somministrazione di calore, ove necessario;
- pirolisi ad elevata temperatura per far avvenire la trasformazione del polimero in ceramico.

Alla conversione nella natura del materiale da polimero a ceramico, *step* conclusivo del processo descritto, si può pervenire alternativamente per via termica (pirolisi) o non termica (con l'irradiazione di ioni) [2]; il residuo ceramico che si genera deriva dalla rottura di alcuni legami, ad esempio legami C-H, e dal rilascio di composti volatili, tra i quali H₂, H₂O, etc.

Il riscaldamento del polimero preceramico è conducibile sia in atmosfera inerte (con gas quali argo e azoto, oppure in vuoto) sia reattiva (ossigeno, ammoniacca, etc.).

I ceramici ottenuti con tale tecnica, introdotti nel mercato fin dagli anni sessanta, hanno numerose applicazioni che sono state introdotte dagli albori fino al giorno d'oggi, e possiamo elencarne alcune tra le più significative:

- MEMS (Micro-Electro Mechanical System);
- saldature strutturali fra due componenti ceramici;
- resistori in materiale ceramico (particolarmente adatti per la consistente resistenza alle elevate temperature ed agli shock termici);
- fibre derivanti dalla pirolisi dei polimeri preceramici, come le fibre di SiC (commercialmente note con i nomi NICALONTM, TYRANNOTM) o le fibre di SiBCN;
- rivestimenti SiCN o SiCO tramite la tecnica PDCs, che risultano essere un'alternativa economica ai processi di *Chemical Vapor Deposition* o *Physical Vapor Deposition*: si possono depositare monostrati non superiori ai 200-400 mm (limite dettato dalla pirolisi), fermo restando che si otterrebbero strati di spessore superiore con multi-deposizione;
- componenti di precisione in SiCO combinato con Al₂O₃;
- matrici ceramiche per la realizzazione di compositi (ad esempio matrici in carbonio);
- bioceramici cellulari.

1.1 Caratteristiche del processo PDMs

Il metodo PDCs può essere associato alla *solid state thermolysis* (SST). La conversione polimero-ceramico, in questo caso, coinvolge una serie di fasi, tra le quali si evidenziano la pesatura dei precursori, l'omogeneizzazione della soluzione derivante, il *cross-linking*, il *warm pressing* (a seconda delle situazioni) e la pirolisi.

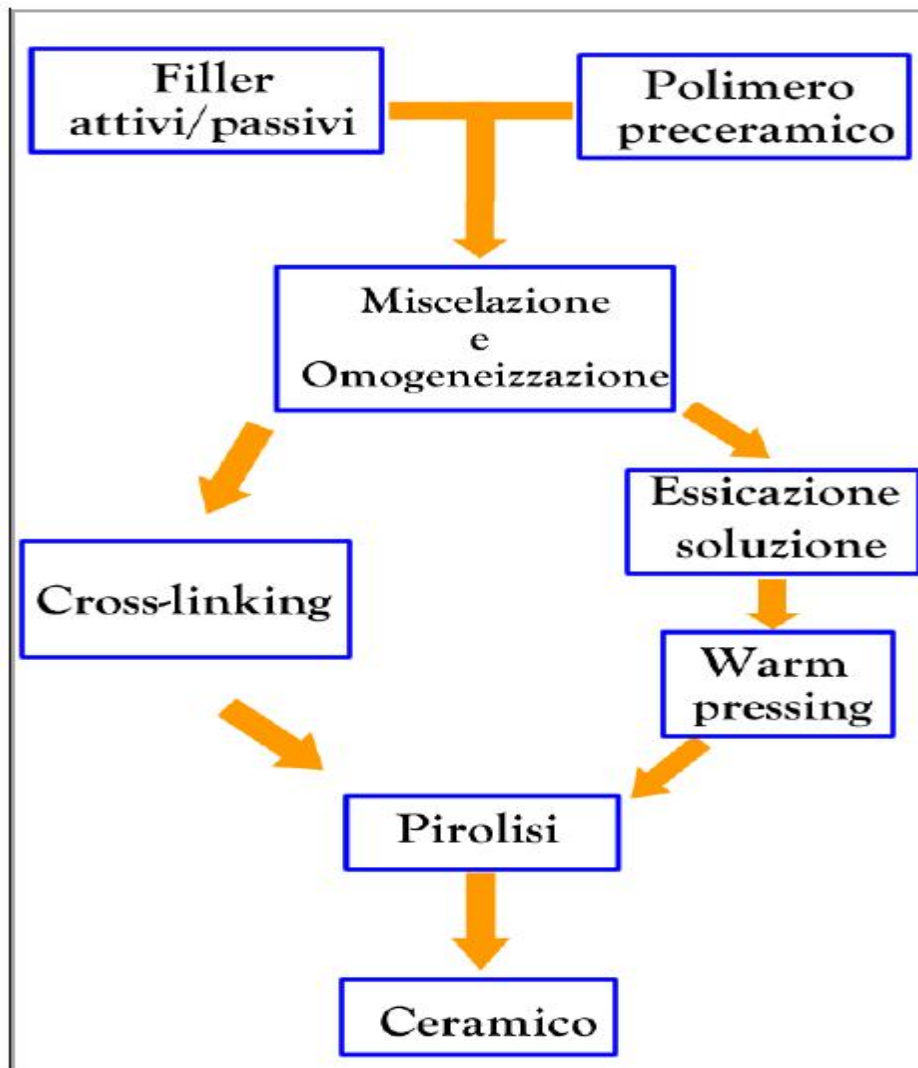


Figura 1.1: Rappresentazione schematica del processo PDCs

L'inizio della procedura prevede la pesatura dei precursori e la successiva creazione, con l'aggiunta di un opportuno solvente, di una soluzione; in seguito, va ricercata l'omogeneità di quest'ultima, tramite miscelazione o dispersione. Tale aspetto risulta essere tra i più critici dell'intero processo PDCs: è infatti necessario che si arrivi a questo risultato, poiché una soluzione non omogenea rischia di causare, successivamente alla conversione polimero-ceramico, una più elevata concentrazione di difetti nel pezzo finale, nonché una probabile presenza di evidenti segregazioni di

fase. In questo *step* è anche praticabile l’inserimento di cariche o additivi in grado di modificare le proprietà meccaniche, elettriche, magnetiche o di altra natura del prodotto ceramico conclusivo, oppure di diminuire l’entità del ritiro e la porosità conseguenza dei trattamenti termici seguenti.

Il momento del *cross-linking* può precedere o meno il trattamento di *warm pressing*: la reticolazione, infatti, avverrà prima dello stampaggio, per conferire consistenza al campione e un minimo di resistenza alle sollecitazioni evitando che si assista a separazioni di fase, oppure si concretizzerà dopo la formatura dell’oggetto, nel caso non vi siano particolari limiti tecnologici.

In conclusione, la pirolisi genera un composto amorfo poco cristallizzato per decomposizione del polimero precursore; volendone avere uno cristallino, sarebbe essenziale un ulteriore trattamento termico che favorisca la cristallizzazione del residuo ceramico acquisito al termine della pirolisi.

Come anticipato, le tappe più critiche dell’iter descritto sono l’omogeneizzazione e la reticolazione del materiale organico di partenza.

L’omogeneizzazione (per miscelazione) è classificabile secondo tre diverse metodologie principali attraverso le quali viene condotta:

- omogeneizzazione atomica via sol-gel;
- miscelazione di un composto molecolare (polimero) con un composto di dimensione atomica;
- miscelazione di polveri, utilizzata nella *SSR* per la produzione dei ceramici tradizionali.

Il trattamento di reticolazione, o *cross-linking* è un’altra fase molto importante per la formazione finale del componente sia per quanto riguarda il grado di cristallinità e la morfologia dei grani, sia per le caratteristiche dimensionali del pezzo conclusivo.

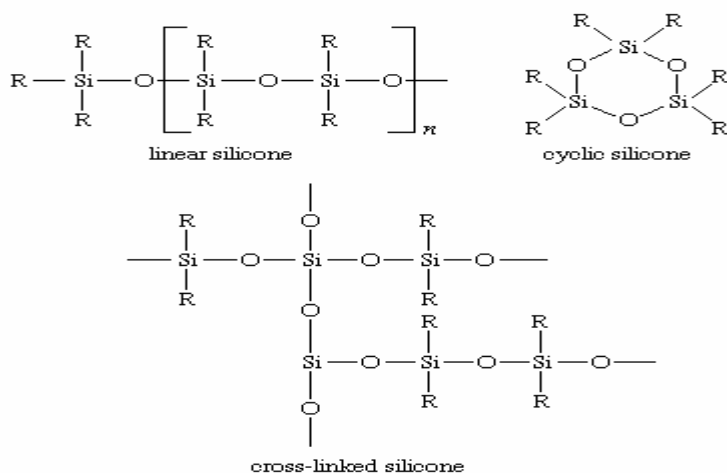


Figura 1.2: Esempi di polimeri siliconici lineari, ciclici e reticolati

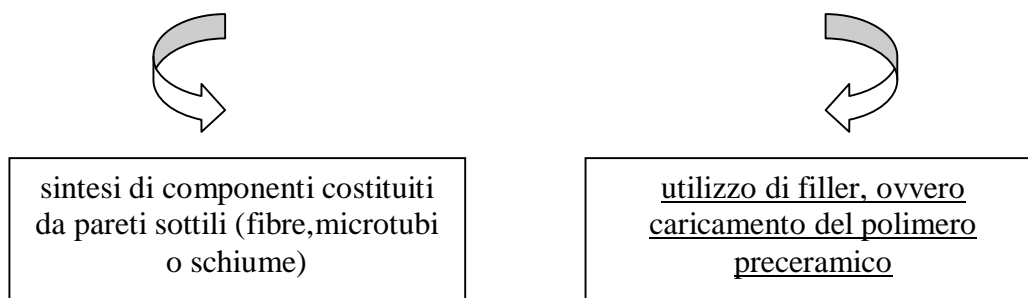
Generalmente, il polimero a viscosità ridotta, reticola all'interno di uno stampo che imprime al manufatto la sua forma definitiva; si possono così creare diverse tipologie di componenti. Il meccanismo che determina il passaggio da precursore organico a materiale ceramico può comunque avvenire anche per *Chemical Vapor Deposition* o per *Chemical Liquid Deposition* [3].

Uno tra i numerosi vantaggi legati allo sfruttamento dei polimeri preceramici in questo ambito è l'attuabilità, nella produzione di oggetti ceramici, di tecniche di lavorazione tipiche delle materie plastiche, come l'estrusione, l'*injection molding*, il *resin transfer molding*, la filatura e la schiumatura: con i precursori di questa natura si riescono a ricavare componenti difficilmente realizzabili per via classica, ad esempio fibre e rivestimenti, ma anche pezzi massivi a costi mediamente inferiori rispetto alle tecnologie alternative. Questi materiali possono essere prodotti inoltre a temperature inferiori (al di sotto dei 1200 °C) se confrontate con quelle richieste dai convenzionali metodi di sintesi. In aggiunta agli elencati benefici, si aggiungono la migliore controllabilità della crescita e della dimensione dei grani cristallini *in situ*, se si opera una corretta modulazione dei parametri di trattamento.

I ceramici derivanti dall'impiego della tecnologia PDCs normalmente possiedono una struttura nanometrica complessa [2] dove i cristalli di tali dimensioni sono commisti ad una parte amorfa; una siffatta conformazione porta ad avere proprietà meccaniche, chimiche ed elettriche paragonabili a quelle misurate nei ceramici avanzati.

In ogni caso, il trattamento di pirolisi provoca una notevole contrazione dimensionale del manufatto (fino a valori del 60%) per il rilascio di sostanze volatili, causando di conseguenza la formazione di cricche e pori [4]. Le due principali vie per ovviare a questa circostanza indesiderata sono indicate nello schema che segue:

Diminuzione dell'entità del ritiro



Nell'ambito della sperimentazione oggetto del lavoro di tesi si è seguito il cammino di caricare con degli opportuni filler il materiale organico, come verrà illustrato più avanti nella trattazione.

La pirolisi di polimeri preceramici in presenza di filler all'interno della miscela compositiva, permette di ottenere ceramici *near-net-shape*: i fillers consentono di contenere in maniera soddisfacente la variazione di volume provocata dalla pirolisi sia per la loro reazione con i prodotti

di decomposizione (ma eventualmente anche con l'atmosfera del forno) sia attraverso l'espansione degli stessi, se attivi, o l'aumento di densità per la loro semplice presenza, se inerti. Avendo introdotto questa terminologia, va specificato che il filler viene denominato attivo qualora interagisca chimicamente con il polimero presente, mentre se questo non si verifica lo si definisce passivo o inerte. L'inserimento di fillers attivi porta ad avere diversi tipi di ceramici, dopo trattamento in atmosfera che può essere ossidante o inerte nei confronti dei processi in atto; nel caso invece si abbia a che fare con fillers passivi, l'effetto risultante è soltanto una diminuzione della massa di materiale che si trasforma, con un derivante bilanciamento delle variazioni volumetriche dovute al trattamento ad alta temperatura.

I riempitivi utilizzabili hanno talora anche dimensioni nanometriche: la loro elevata superficie specifica incrementa la reattività chimica, mentre il ridotto spazio occupato da ogni singola particella garantisce il raggiungimento di sospensioni stabili di fillers in soluzione (omogeneizzazione a livello quasi-molecolare).

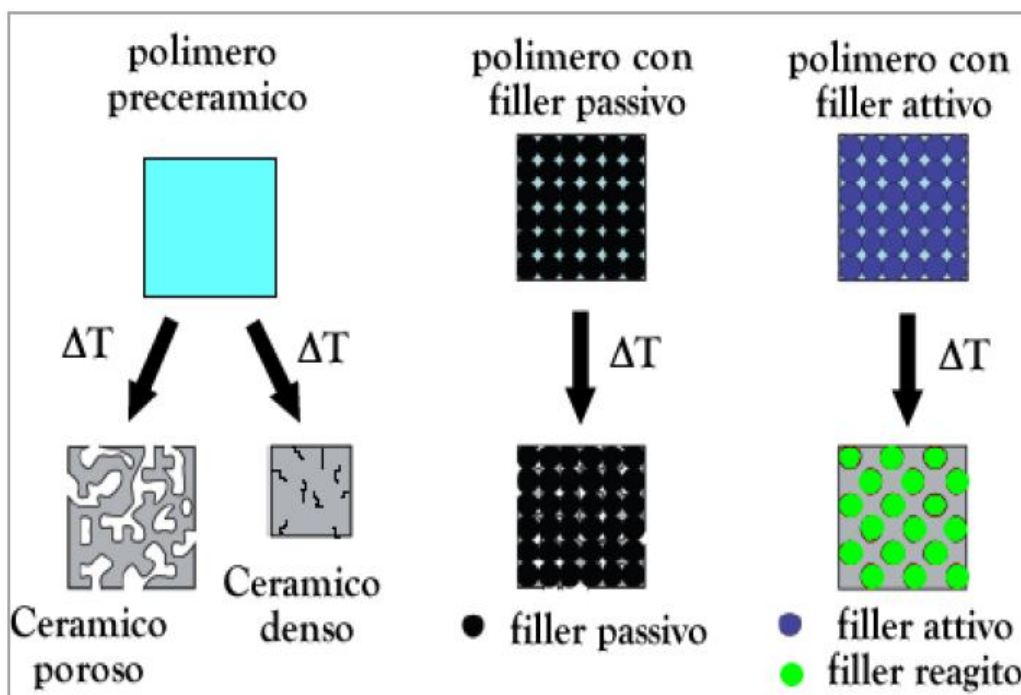


Figura 1.3: Confronto fra ceramici derivanti da polimeri preceramici caricati (con filler attivi o passivi) e non caricati

La possibilità di aggiungere al polimero preceramico con cariche quali polveri ceramiche o metalliche (o tessuti in fibra ceramica) è in definitiva uno stratagemma per espandere ulteriormente il campo di utilizzo dei componenti ceramici derivanti dalla tecnica PDCs [2].

La quantità e la natura dei fillers che vengono tenuti in considerazione per applicazioni pratiche sono svariate, essendoci riempitivi metallici o ceramici che possono assumere la forma di polveri,

fibre, *whiskers*, etc.; l'accoppiamento di queste variabili influisce in maniera sensibile su alcune delle più significative proprietà dei ceramici prodotti, come:

- porosità e distribuzione dei pori;
- modulo elastico;
- conducibilità elettrica;
- conducibilità termica;
- resistenza alla corrosione ed al creep.

1.2 Polimeri siliconici preceramici

Un tipico prototipo di polimero preceramico è rappresentato dalla classe dei convenzionali siliconi che vengono apprezzati per la loro applicabilità nella produzione di fibre, rivestimenti superficiali, oggetti porosi e nel *near-net-shape forming*.

I polimeri a base siliconica sono sostanze organiche caratterizzate da una catena Si-X e da gruppi funzionali contenenti atomi di carbonio legati in catene di lunghezza variabile (identificati dalla lettera R nella struttura schematica) che a loro volta sono connesse agli atomi di silicio che costituiscono la spina dorsale della molecola.

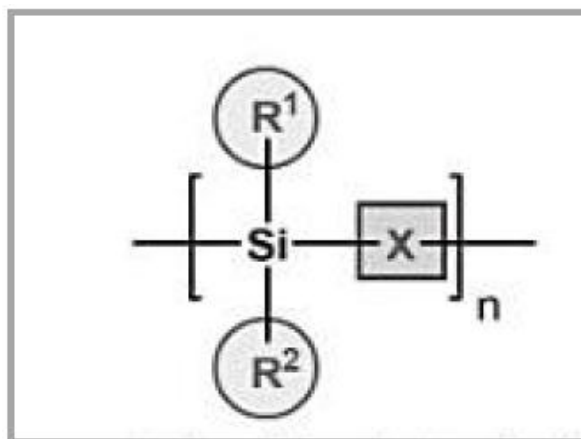


Figura 1.4: Schematizzazione dell'unità strutturale di un polimero a base siliconica

Tra i polimeri siliconici più usati si trovano i polisilossani, i polisilani, i policarbossilani ed i poliorganosilani. Questi composti si ottengono con il cambiamento del gruppo X in catena, con riferimento alla figura 1.4, o variando i sostituenti organici od entrambi. I gruppi R pendenti lateralmente rispetto all'ossatura principale contribuiscono alla modificazione della struttura

chimica del polimero preceramico ed inoltre hanno influenza sul meccanismo che conduce al *cross-linking* dello stesso.

Nella figura riportata sotto è raffigurato un esempio di come si possano conseguire differenti siliceni, tra quelli effettivamente usati, con la modifica del gruppo X (che in realtà può anche essere un solo atomo) ed eventualmente delle catene genericamente identificate dalla R:

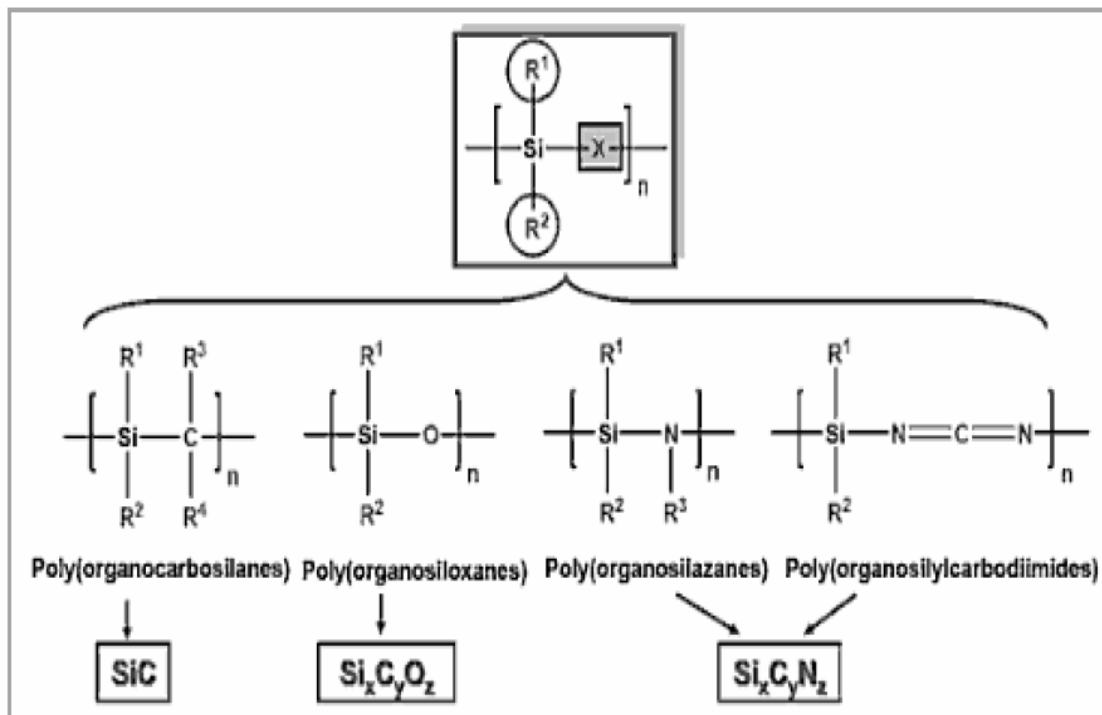


Figura 1.5: Struttura chimica di polimeri preceramici a base silconica e corrispondenti ceramici da essi derivabili

I primi a fare uso dei precursori preceramici furono Verbeek, Winter e Mansmann, i quali svilupparono fibre di Si₃N₄ resistenti ad alte temperature [3].

I polimeri silconici trattati termicamente oltre gli 800 °C sono in grado di dare luogo ad un residuo solido a base di silice: mediante pirolisi in atmosfera inerte è possibile derivarne vetri ossicarburi (SiOC), carburo di silicio (SiC) o diversi ceramici contenenti silicio, azoto, carbonio ed ossigeno. Per assicurare la formazione di silice si può effettuare la pirolisi anche in atmosfera ossidante; talvolta il residuo ceramico è superiore all'80% del peso iniziale della resina [3].

I ceramici SiCN, presentati nella Tabella 1.2, si sintetizzano partendo da precursori della classe dei poliorganosilazani: questi possiedono il fondamentale vantaggio di evitare la generazione di segregazioni di carbonio all'interno della matrice polimerica. Si possono produrre ceramici di questa varietà anche sfruttando i polisililcarbodiimmidi, polimeri comprendenti uno o due legami C=N nella catena principale.

La scelta dei precursori riveste un ruolo basilare per la riuscita dei processi, poiché tra di essi ve ne sono parecchi che contengono gli stessi elementi, pur se in forma molecolare diversa, e danno però origine a strutture cristalline distinte: si può citare il caso del ceramico SiCN che se proveniente da lavorazione di poliorganosilazani si presenta in un'unica fase amorfa, mentre nello scenario in cui venga realizzato a partire da polisililcarbodiimmidi risulta essere formato da una doppia fase costituita da domini di Si₃N₄ e da segregazioni localizzate di carbonio [3].

	SiCN
Si	Collegamento tetraedrico con C e N
C	sp ³ quando stringe un legame con Si, sp ² quando si lega ad un altro atomo di carbonio, non si lega con N
<i>Dimensione domini</i>	1-2 nm che aumentano se effettuiamo un ulteriore riscaldamento
<i>Proprietà elevate temperatura</i>	SiCN(B)
<i>Creep</i>	Sopra i 1550°C
<i>Cristallizzazione</i>	SiCN resiste fino ai 1400°C ,mentre SiBCN oltre i 1600°C
<i>Ossidazione</i>	Resistente fino ai 1200°C
<i>Decomposizione</i>	In Ar è stabile oltre i 1450°C

Tabella 1.2: Proprietà meccaniche e fisiche del ceramico SiCN [3]

Il carburo di silicio (SiC) si ricava dalla pirolisi controllata di polycarbosilani; è questo un ceramico che trova largo impiego nella produzione di fibre, grazie all'ottima soddisfazione di un importante requisito quale la processabilità, che consente di avere una struttura omogenea delle fibre e fortemente orientata nella direzione di stiro, con eccellente stabilità dimensionale. Le fibre di carburo di silicio note commercialmente come HI-NICALONTM, ad esempio, vengono create

mediante una prima stabilizzazione delle fibre di policarbonosilano con un fascio elettronico in elio, cui segue un trattamento di pirolisi a 1000 °C.

Il composto quaternario SiBCN è ottenuto da polimeri opportunamente modificati, in particolare essi vengono posti nelle condizioni in cui avvengono reazioni di sostituzione: il posto di gruppi uscenti confacenti (semplici atomi di idrogeno o gruppi vinilici) viene preso da elementi estranei, come possono essere alluminio e boro. I precursori più comuni per questa sintesi sono borazine, poliborosilanilsilazine (che derivano dalla reazione tra borazina ed un poliorganosilazano con formazione di un legame diretto in catena laterale [3]), poliborosilazine, poliborosilazani e poliborocarbosilidimmidi, che, quando utilizzati, consentono una resa in $\text{Si}_3\text{BC}_4\text{N}_2$ pari al 50%.

I polimeri preceramici possono fornire anche ceramici SiAlCO mediante la sintesi *sol-gel* che consta nell'inglobamento, tramite precursore ibrido, dell'alluminio all'interno di una matrice polisilossanica.

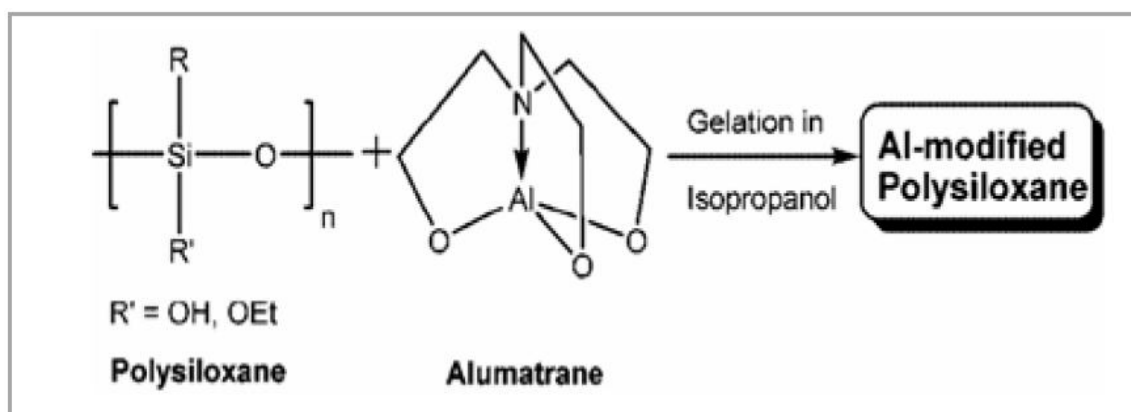


Figura 1.6: Metodo sol-gel per la realizzazione del ceramico SiAlCO

I ceramici SiCO si possono ottenere partendo da un precursore polisilossanico. La pirolisi di quest'ultimo determina il formarsi di una struttura amorfa di $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$. Tale ceramico presenta segregazioni di carbonio all'interno della disposizione disordinata che influenzano significativamente le proprietà meccaniche dello stesso.

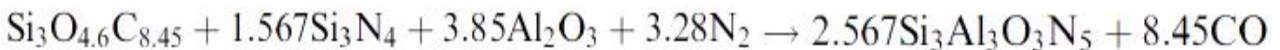
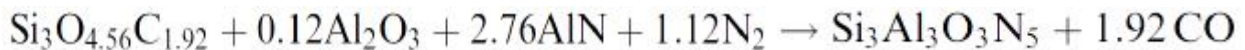
<i>Proprietà</i>	<i>Vetro SiCO</i>	<i>Silice</i>
<i>Durezza (Vickers)</i>	8-9 GPa	6-7 GPa
<i>Modulo di Young</i>	97.9 GPa	70 GPa
T_G	1350°C	1190°C

Tabella 1.3: Proprietà fisiche e meccaniche del ceramico SiCO

I ceramici elencati in precedenza, pur presentando straordinarie proprietà meccaniche, termiche e chimiche, sono difficilmente disponibili nella forma monolitica. Questo limite deriva dalla tecnica PDCs: la conversione polimero-ceramico comporta una notevole contrazione volumetrica ed un rilevante sviluppo di gas, con la generazione di cricature e pori nel ceramico finale. L'inserimento di fillers attivi o passivi permette di diminuire l'entità della variazione di volume dovuta alla pirolisi; qualora i riempitivi siano di tipo attivo, si possono produrre ceramici quali β -SiAlON, mullite, wollastonite o forsterite.

La mullite (silicato di alluminio, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) è uno dei più importanti materiali ceramici ingegneristici; campioni in mullite densi ed esenti da cricche si hanno da trattamento termico di pirolisi a bassa temperatura ed in atmosfera ossidante. Il polimero preceramico usato per la sintesi è silicone caricato con nanoparticelle di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e la mullite così ottenuta si presenta pura e contraddistinta da una ridotta fase vetrosa [5].

I ceramici ad alto tenore di β -SiAlON (80% in volume) si fabbricano da miscele silicone/nanoparticelle di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificate con polveri micrometriche di AlN e Si_3N_4 e successivamente trattate in atmosfera di azoto [4]. Il silicone, posto in atmosfera inerte a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, rilascia un residuo ceramico di SiOC, mentre l'aggiunta dei fillers promuove le reazioni che comportano la formazione di SiAlON descritte di seguito:



Il residuo ceramico SiOC si converte in SiO_2 e C distribuiti a livello nanometrico: la silice amorfa reagisce poi con le nanoparticelle di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mentre il carbonio agisce da riducente, promuovendo l'incorporazione di azoto, per sostituzione dell'ossigeno, e la formazione di β -SiAlON.

Aggiungendo al silicone preceramico particelle di CaO o di CaCO_3 , in luogo di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, si ottengono ceramici a base di wollastonite (silicato di calcio, CaSiO_3), con polvere di MgO la base diventa forsterite (silicato di di-magnesio Mg_2SiO_4); introducendo in soluzione la titania in qualità di filler secondario si producono i ceramici compositi oggetto di questo lavoro.

1.3 Silicati derivati da polimeri preceramici e fillers

Sono già stati menzionati i vantaggi e svantaggi correlati alla fabbricazione di prodotti ceramici partendo da adeguate sostanze polimeriche, ma va comunque ribadito che solamente nel caso di

campioni di ridotte dimensioni, e in special modo nelle fibre, nei quali il cammino per la diffusione dei gas generati nel corso del trattamento termico è molto limitato, è ipotizzabile di conseguire oggetti privi di difetti ossia pienamente densificati.

In un tempo poco successivo all'ideazione della tecnologia PDCs, si riconobbe che l'aggiunta di fillers adeguati poteva portare a pezzi massivi mantenenti l'integrità anche dopo la pirolisi; i fillers inerti semplicemente diluiscono il polimero preceramico riducendo l'ammontare di gas sviluppato nella reazioni e l'associato ritiro, mentre quelli attivi vanno a formare composti che comportano un aumento di volume utile a contrastare la predetta contrazione.

Più recentemente, l'uso di ossidi, in maniera particolare se di granulometria nanometrica, nel ruolo di fillers, ha permesso di ottenere nuove fasi silicatiche, per merito dell'elevata affinità tra i prodotti di decomposizione dei polimeri preceramici (silice pura nel caso di processo svolto in aria) e gli ossidi stessi, correlata ad un'ottima cinetica di reazione figlia delle ridotte dimensioni delle particelle.

Un'ulteriore variante riguarda l'inserimento di agenti dopanti con la caratteristica di agire come coadiuvanti della sinterizzazione poiché danno vita, nel range di temperatura del trattamento, ad una fase liquida della viscosità cercata.

Stabilire la corretta composizione della mistura di polveri iniziale (polimero preceramico + fillers) richiede di tenere in dovuta considerazione una serie di parametri, tra i quali si ricordano:

- la composizione del ceramico finale voluta;
- composizione e resa ceramica del precursore polimerico;
- condizioni di trattamento (atmosfera);
- potenziale sequenza di reazioni in predicato di avvenire alle fissate condizioni di trattamento.

Se si lavora in aria, la formulazione della miscela di partenza non richiede grosse assunzioni, prendendo come valida l'ipotesi che l'intera quantità di fillers aggiunta sia in grado di reagire con la silice originatasi dal precursore; qualora invece si operi in atmosfera non ossidante, per produrre ad esempio materiali silicei nitro-ossidi, vanno formulate supposizioni concernenti i sottoprodotti, generalmente consistenti in C e CO.

Un approccio come questo, che sfrutta nano-particelle in luogo di quelle di taglia micrometrica, conduce ad una dispersione quasi-molecolare del filler raggiungibile nella fase di miscelazione, accoppiata con una forte reattività causata dall'elevata superficie specifica. In aggiunta, l'ossidazione dei legami nelle molecole organiche, che nei processi in aria avviene sopra i 400 °C, porta alla formazione di specie silicee che possono facilmente formare silicati insieme alle polveri

di fillers. Durante il trattamento in atmosfera inerte, le reazioni di redistribuzione avvenenti in contemporanea alla conversione da polimero a ceramico creano radicali silicei, carbonio libero e carbonio contenente specie gassose, che diventano disponibili per reazioni con i fillers a basse temperature (tra i 600 e gli 800 °C). Questo porta a cinetiche di formazione delle fasi cristalline molto favorevoli ed inoltre conduce all'ottenimento delle specie desiderate a basse temperature e dopo limitati tempi di incubazione, come già dimostrato nel caso della mullite [5], dove l'energia di attivazione del processo era confrontabile o inferiore a quella misurata per il medesimo materiale realizzato con approcci differenti.

Nel caso dello zircono, una minore reattività è stata osservata tra la silice proveniente dal polimero e l'ossido principale, ZrO_2 , ma la situazione veniva notevolmente migliorata dall'introduzione di additivi come la titania: una piccola aggiunta di TiO_2 nanometrica (10 mol%) ha dato una resa in zircono eccedente il 60% in volume con trattamento di 4 ore a soli 1200 °C. L'ulteriore immissione fino al 10% in peso di polvere di $ZrSiO_4$ cristallina, agente da seme di nucleazione, incrementa ancora la resa in zircono e grazie alla sinergia tra i due additivi (10% TiO_2 - 10% $ZrSiO_4$) si possono raggiungere rese sorprendenti, contemporaneamente ad un abbassamento della temperatura alla quale virtualmente tutto il materiale è composto dalla auspicata fase silicatica [6].

L'effetto dell'ossido di titanio è verosimilmente dovuto alla riduzione di viscosità della fase silicea, derivante dalla pirolisi del silicone, prima della sua reazione con le nanoparticelle di zirconia; infatti, l'introduzione di ioni Ti^{4+} nella silice è noto sia accompagnata dalla rottura parziale del *network* silossanico. L'indebolimento delle connessioni nel reticolo appare come l'evento fondamentale, poiché i silicati presentano legami parzialmente covalenti e di conseguenza una limitata interdifferenza ionica; inoltre, la genesi dello zircono è associata al moto degli ioni silicio ed ossigeno, piuttosto che di quelli zirconio.

Va altresì osservato che, alla luce di quanto già esposto, durante il *processing* di un polimero preceramico contenente fillers nanometrici, si verifica una forte tendenza al raggiungimento di una fase di equilibrio che sarà cristallina e per avere materiali amorfi sarà necessario rimanere a temperature inferiori ed usare fillers multipli.

Un'altra peculiarità di questo approccio è la possibilità di avere materiali monofasici, qualità che è richiesta in un gran numero di applicazioni, dato che l'ottimizzazione di specifiche proprietà (come resistenza, coefficiente di espansione termica, conduttività termica, etc.) è spesso legata all'assenza di fasi secondarie, siano esse amorfe o cristalline.

Naturalmente l'assemblaggio della fase cristallina che si può sviluppare ad una fissata temperatura dipende dallo specifico sistema preso in esame, poiché le trasformazioni di fase hanno luogo nella larga maggioranza dei silicati al variare del livello termico.

Il limitare la fase amorfa grazie all'elevata reattività dei precursori è una delle chiavi grazie alle quali si può arrivare al risultato di avere una fase pura, anche se tale obiettivo non è per nulla semplice da conquistare, essendo legato oltre che ad appropriate condizioni di partenza (esatta stechiometria dei reagenti) e di processo (atmosfera e temperatura di pirolisi, durata del mantenimento alla temperatura massima), anche al particolare sistema ceramico studiato.

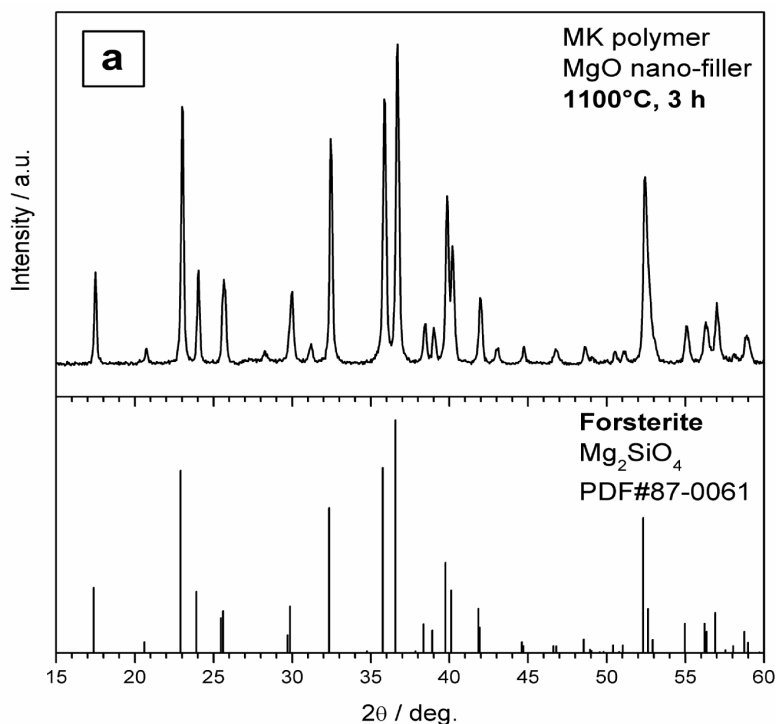


Figura 1.7: Confronto tra diffrattogramma di forsterite ottenuta con trattamento a 1100 °C per 3 ore (sopra) e diffrattogramma preso come riferimento per il materiale (sotto)

Nella figura 1.7 si nota la formazione di forsterite pressoché pura da polimero preceramico e filler (MgO) dopo trattamento a 1100 °C per 3 ore; il materiale si può creare anche con trattamenti meno dispendiosi (800 °C, 1 ora), ma la sintesi è condizionata dalla genesi di un altro silicato di magnesio, l'enstatite, avente un differente rapporto MgO/SiO₂ (essa si può esprimere con la formula MgO·SiO₂), e in cui parte dell'ossido di magnesio rimane come residuo non reagito.

Mentre la forsterite dimostra un'eccellente stabilità di fase, non dando luogo a trasformazioni in caso di riscaldamento e fino alla fusione, l'enstatite è soggetta a mutamenti polimorfici, con stress termici e *microcracking* associati alle variazioni volumetriche.

Un altro esempio probante della complessità del cammino di reazione che conduce a ceramici silicatici in fase pura è la formazione di cordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), condizionata dalla reazione secondaria tra i fillers introdotti, MgO and Al₂O₃, che formano uno spinello Mg-Al (MgO·Al₂O₃) e promuovono una leggera cristallizzazione della silice originata dal polimero

preceramico in cristobalite; un trattamento a 1300 °C per un'ora è sufficiente per la totale dissoluzione dello spinello e quindi per il completamento della reazione tra SiO₂ e filler [6].

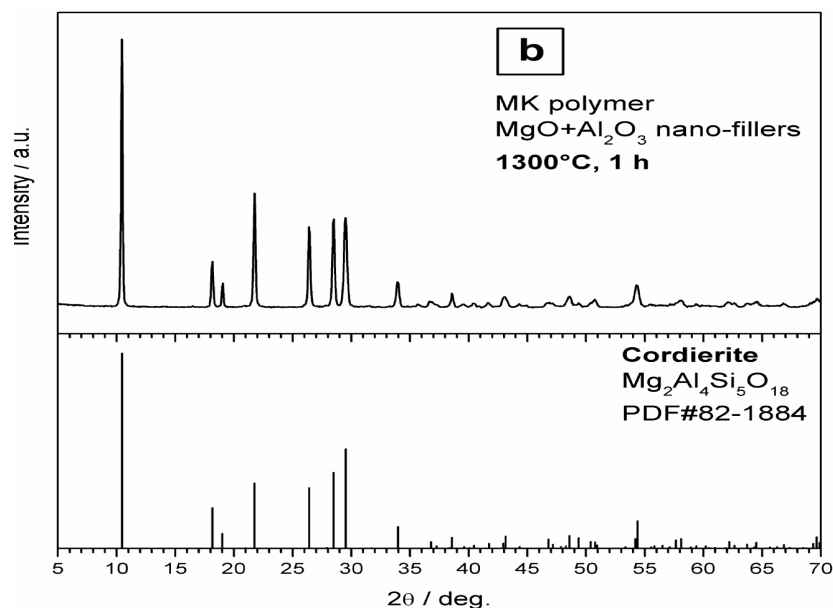


Figura 1.8: Confronto tra diffrattogramma di cordierite ottenuta con trattamento a 1300 °C per 1 ora (sopra) e diffrattogramma preso come riferimento per il materiale (sotto)

Sempre riguardo alla produzione in singola fase dei silicati, un caso speciale è dato dal sistema con una resina siliconica comprendente carbonato di calcio come filler: tale formulazione è stata studiata con lo scopo di ottenere ceramici in wollastonite, usati in applicazioni biomedicali. Nella circostanza, il filler si decompone fornendo ossidi reattivi a temperature intermedie e differenze nella purezza della fase sono state inizialmente notate, dopo pirolisi, usando filler a granulometria micrometrica o nanometrica, con il primo che portava ad avere wollastonite (β -CaSiO₃= β CaO·SiO₂) combinata con un silicato ad alto contenuto in calcio, cioè il silicato di-calcico (2CaO·SiO₂). Va posto in rilievo come la specifica combinazione di polimero, taglia del filler e condizioni di trattamento abbiano avuto un impatto sul polimorfismo della wollastonite [7].

Un'ultima considerazione inerente ai silicati realizzati con tale processo e con l'uso di fillers nanometrici riguarda la dimensione media dei cristalli presenti nei ceramici prodotti, che rimane sempre nell'ordine dei nanometri, anche dopo trattamenti ad alte temperature per una durata di svariate ore, con il valore preciso che è ovviamente funzione del sistema e degli esatti attributi di processo.

1.4 Forsterite prodotta mediante processo PDCs

La forsterite, pura e in un secondo momento presa come base dei compositi ceramici realizzati, è stata conseguita attraverso la tecnica PDCs, i cui principi generali sono stati illustrati sopra. Essa

discende direttamente dalla pirolisi di un precursore silossanico opportunamente additivato con un filler attivo (MgO). Il suddetto trattamento pirolitico comporta la rottura del *network* silossanico e la conseguenziale formazione di silice che andrà ad interagire con l'ossido di magnesio portando infine alla creazione della struttura cristallina forsteritica. Con questo metodo si riescono normalmente ad acquisire ceramici piuttosto omogenei, privi di evidenti segregazioni e di molti silicati secondari.

I precursori che entrano in gioco nella produzione della forsterite sono i polisilossani, polimeri complessi che a loro volta sono realizzabili in due diverse maniere:

- policondensazione α , ω -silani lineari funzionalizzati [8];
- *ring opening polymerization (ROP)* dei silil-eteri ciclici [9].

La sintesi di questi polimeri prevede una reazione di idrolisi controllata del diclorometilsilano ed una successiva condensazione:

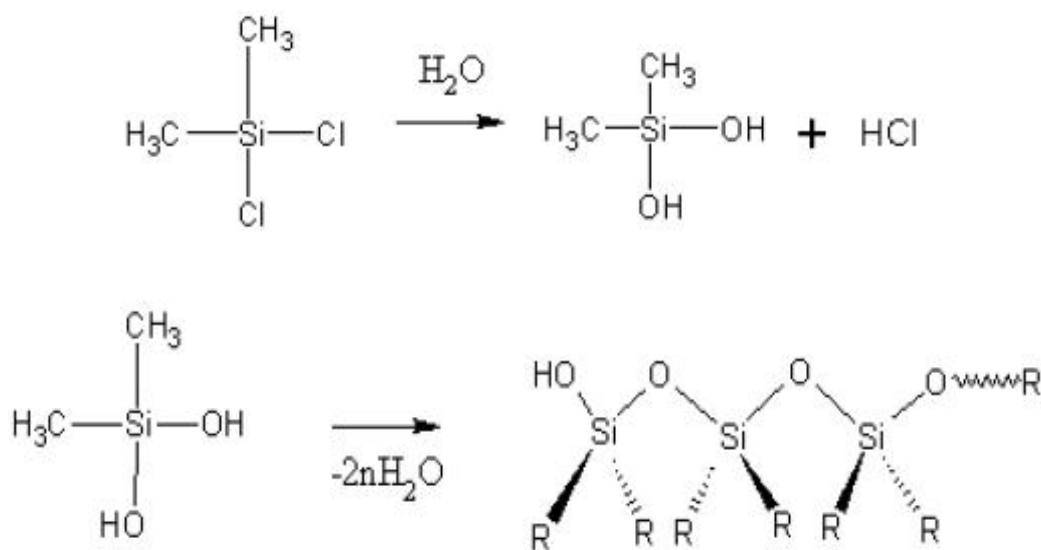


Figura 1.9: Reazioni per la formazione di polimeri preceramici silossanici

La reazione di condensazione definisce il grado di reticolazione del polimero siliconico e quindi determina le caratteristiche del componente finale stampato: tanto maggiore è la quantità di polimero pre-reticolato, tanto minore sarà il grado di reticolazione dello stesso nella fase posteriore di trattamento termico.

La classificazione dei siliconi viene fatta sostanzialmente in funzione dei loro parametri peculiari, quali la lunghezza della catena silossanica e la ramificazione dei gruppi funzionali, ovvero il già menzionato grado di reticolazione; il raggruppamento prevede anche di tenere in considerazione lo

stato fisico in cui si trovano i siliconi, che in breve possono presentarsi come fluidi più o meno viscosi o come gel. Le categorie in cui si possono suddividere queste sostanze organiche sono dunque:

- fluidi siliconici: hanno catene lineari terminanti con un gruppo trimetilico ed una viscosità che dipende dal grado di reticolazione delle catene; sono insolubili in acqua;
- gel siliconici: sono leggermente reticolati grazie all'introduzione di molecole trifunzionali, quali CH_3SiCl_3 , in grado di reagire con i gruppi vinilici, sfruttando il doppio legame;
- siliconi elastomerici: sono fluidi con un *cross-linking* molto superiore rispetto ai gel siliconici;
- resine siliconiche: in esse i monomeri tetraedrici sono predominanti e determinano una reticolazione spinta.

La reazione di reticolazione dei siliconi può accadere mediante un sistema monocomponente o bicomponente: il primo presenta già il polimero e l'agente reticolante mescolati fra loro, a differenza del secondo che necessita di una miscelazione *in situ* dei due componenti. In linea generale, i sistemi ad un solo costituente presentano tempi di reticolazione superiori rispetto al contraltare in cui ve ne sono due.

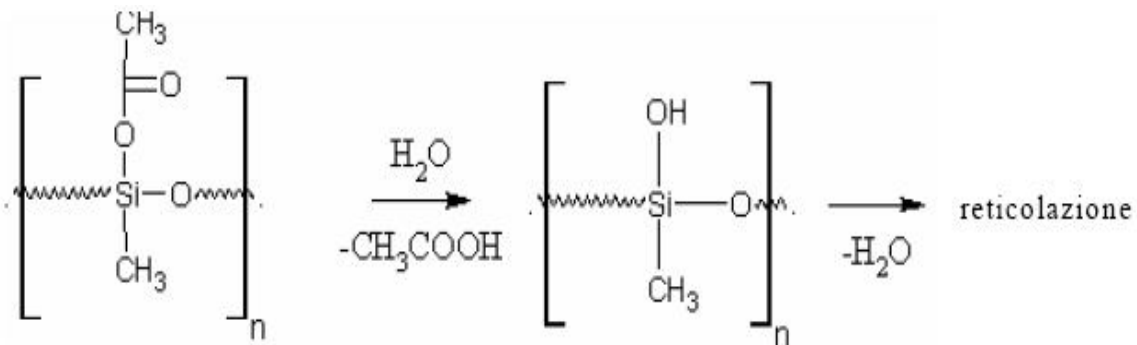


Figura 1.10: Schema esemplificativo delle reazioni di reticolazione di un silicone

Il metodo più comune per reticolare i siliconi è il procedimento via perossidi, ad esempio con un radicale generato dal dibenzoilperossido.

E' possibile sostituire i gruppi funzionali in catena laterale con altri elementi come, ad esempio, il gruppo fenile: il predetto scambio viene effettuato per modificare l'aspetto fondamentale costituito dalla reticolazione ed avere la corretta reologia per il processo di stampaggio.

Nell'attività svolta si sono adoperati due diversi polisilossani, il primo esistente allo stato solido e ad alto grado di reticolazione, distribuito sotto forma di polvere che verrà indicato con la

denominazione MKTM; il secondo, invece, è un silicone liquido, avente perciò un basso grado di reticolazione e viene contrassegnato dalla sigla H62CTM.

La forsterite derivante da ognuno dei due sarà contraddistinta da un buon grado di purezza per la presenza molto limitata, se non nulla, di fasi secondarie, data l'elevata affinità del filler attivo primario con la matrice siliconica e la sua distribuzione omogenea all'interno di questa; nel caso si affianchi a questa condizione l'impiego dei fillers secondari, si manifestano una buona quantità di fasi secondarie, desiderabili o meno, le cui concentrazioni relative variano a seconda della natura dei materiali riempitivi utilizzati ed anche delle loro dimensioni, micrometriche o nanometriche, come si illustrerà nel prosieguo.



Figura 1.11: Dischetto di forsterite ottenuto per warm pressing

Capitolo 2

La Forsterite: Presentazione e suoi Impieghi

Il materiale ceramico noto con il nome di forsterite ha rappresentato il fulcro d'interesse attorno al quale sono ruotate tutte le sperimentazioni condotte nel lavoro di tesi, dapprima nella sua forma pura, per quanto possibile, cercando di meglio capirne le condizioni ideali di formazione, ed in un secondo momento assunta come base per ceramici compositi dalle proprietà particolari che possono rivestire un ruolo importante in applicazioni avanzate nel campo biomedicale e tra i materiali dielettrici. Nel presente capitolo si intende fornire una fotografia di ciò che effettivamente costituisce e caratterizza la forsterite e aprire una breve ma esaustiva panoramica sulle tecniche finora impiegate nella sintesi artificiale e sugli utilizzi a fini pratici, i quali prevedono comunque uno sviluppo a seguito della più approfondita investigazione delle peculiarità di tale materiale.

2.1 Presentazione e struttura della forsterite

La forsterite è un minerale appartenente alla classe delle olivine, in particolare ne è il membro con il più elevato contenuto in magnesio, condividendo l'appartenenza a questo gruppo con la *fayalite* (Fe_2SiO_4) e la *theoprite* (Mn_2SiO_4); la sua formula chimica è Mg_2SiO_4 e la si può quindi definire come un silicato di (di)magnesio che cristallizza nel sistema ortorombico e risulta avere parametri di cella $a = 0,475 \text{ nm}$, $b = 1,020 \text{ nm}$ e $c = 0,598 \text{ nm}$.

In natura la si ritrova associata ad altri minerali in rocce ignee e metamorfiche, è stata registrata anche come presente in frammenti meteorici ed inoltre è stata annotata come composto presente nella polvere della coda di comete dalla sonda Stardust [10]; va aggiunto che si può rinvenire forsterite anche in marmi dolomitici risultanti dal metamorfismo di calcari e dolomie ricche in magnesio e in forma quasi totalmente pura in serpentiniti metamorfiche. La prima certificazione della sua esistenza è datata 1824, quando è stata rinvenuta presso il monte Somma, nella zona del

Vesuvio da un geologo francese che ne ha coniato il nome in onore del naturalista inglese Jacob Forster.

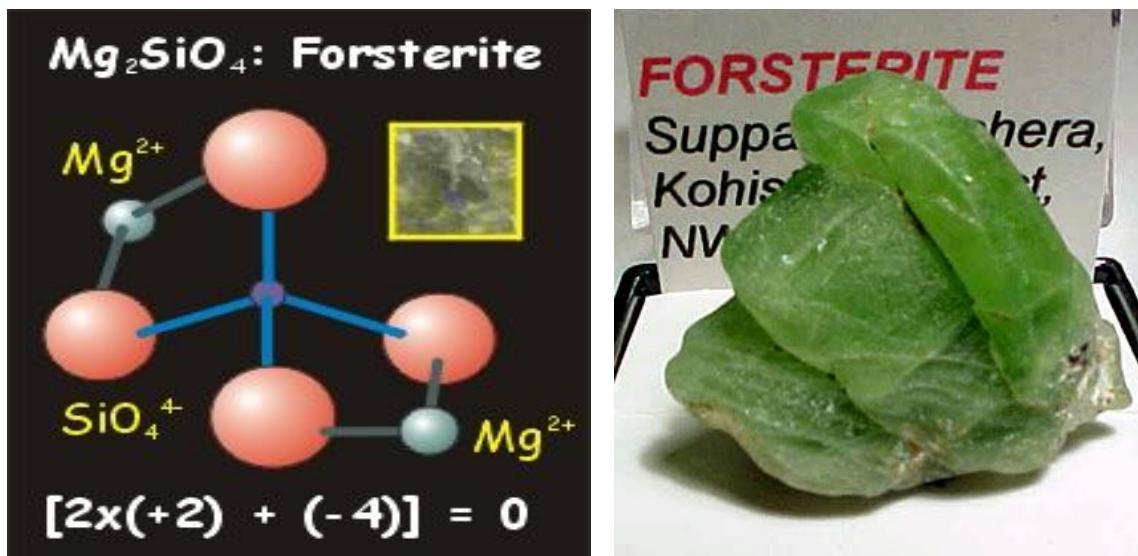


Figure 2.1 e 2.2: Schematizzazione di una molecola di forsterite (sx) ed immagine di un campione massivo puro (dx)

Nella tabella sottostante vengono invece elencate le principali proprietà cristallografiche, fisiche ed ottiche della forsterite derivate dagli archivi di dati mineralogici [11]:

Proprietà	Aspetto / Valore
Color	Colorless, Green, Yellow, Yellow Green, White
Crystal Habit	Dipyramidal prisms often tabular, commonly granular or compact massive
Crystal System	Orthorhombic Dipyramidal
Twinning	On {100}, {011} and {012}
Cleavage	Perfect on {010} imperfect on {100}
Fracture	Conchoidal
Mohs Scale Hardness	7
Luster	Vitreous
Streak	White
Diaphaneity	Transparent to Translucent
Specific Gravity	3.21 – 3.33 g/cm ³
Optical Properties	Biaxial (+)
Refractive index	n _α = 1.63 – 1.73 / n _β = 1.65 – 1.73 / n _γ = 1.66 – 1.77
Birefringence	δ = 0.033 – 0.042
Melting Point	1890 °C

Tabella 2.1: Principali caratteristiche della forsterite

Andando ad osservare più approfonditamente la struttura cristallina, si può innanzitutto notare come la forsterite sia un solido costituito in maniera esclusiva, se si eccettuano possibili impurezze di ferro di cui viene talvolta tenuto conto nella formulazione stechiometrica, da anioni SiO_4^{4-} e da cationi Mg^{2+} in un rapporto molare di 1:2. All'interno degli ioni negativi, l'atomo di silicio risiede in posizione centrale ed è connesso da un singolo legame covalente ad ognuno degli atomi di ossigeno, i quali, proprio in conseguenza di questo tipo di legame, presentano una parziale carica negativa. Di conseguenza, essi sono disposti spazialmente a sufficiente distanza uno dall'altro per ridurre la forza repulsiva esistente tra di loro: la migliore disposizione perché si verifichi quanto detto è data da una geometria tetraedrica. I cationi occupano due diversi siti ottaedrici che sono denominati M1 ed M2, leggermente differenti, e formano legami di tipo ionico con gli anioni silicei. Il sito M2 è più vasto e più regolare rispetto ad M1, come si può osservare nella figura 2.3, dove il rettangolo tracciato con linea scura rappresenta la proiezione di una cella unitaria.

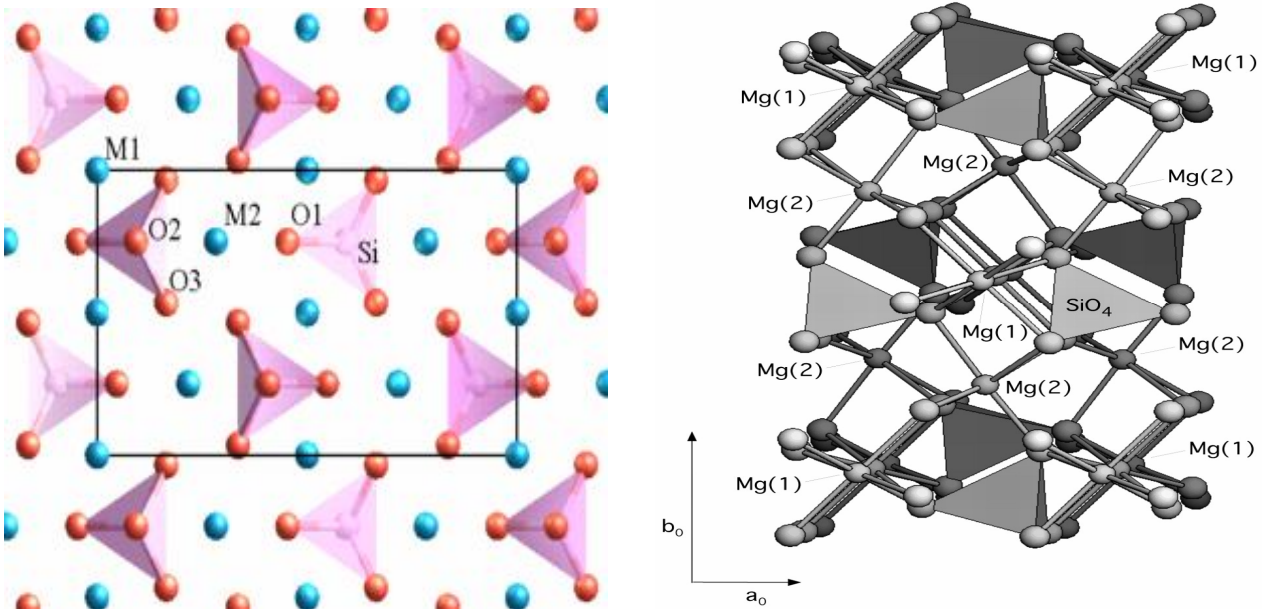


Figure 2.3 e 2.4: Schematizzazione della struttura della forsterite tramite proiezione lungo l'asse a (sx) e l'asse c (dx)

L'impaccamento nella struttura forsteritica è piuttosto denso. La struttura appena presentata può formare una completa soluzione solida rimpiazzando gli ioni magnesio con ioni ferro, che però possono essere Fe^{2+} (II) oppure Fe^{3+} (III): il primo dei due, avendo carica pari a quella dello ione che va a sostituire ed un raggio ionico molto simile ad esso, può tranquillamente prenderne il posto nella struttura dell'olivina. Il secondo invece non è in grado di farlo ed entrare nell'insieme ordinato di atomi descritto. Facendo allora riferimento ad un magma il cui raffreddamento darà origine alle rocce di composizione differente, maggiore sarà la quantità di ioni ferro ossidati fino a $\text{Fe}(\text{III})$, minore sarà il numero di quelli rimasti disponibili per subentrare nella struttura dell'olivina,

e quindi si avrà una roccia a predominante composizione forsteritica, con il solo Mg come catione fruibile.

2.2 Sintesi della forsterite

La prima traccia documentata di produzione artificiale di forsterite in cristalli di dimensione apprezzabile risale al 1951 e furono Bauer e Gordon a far crescere piccoli policristalli tramite una tecnica denominata fusione a fiamma all'interno di una fornace Verneuil, riuscendo a raggiungere una percentuale di purezza del 95% con la presenza quali principali impurità di periclasio e tridimite non reagiti [12]. Successivamente si ha notizia di preparazioni che, muovendo dai risultati di tale pionieristico lavoro, hanno mirato ad affinare la tecnica ed ad ottenere campioni sferici non inficiati da cricature a seguito del raffreddamento come invece si era verificato nel citato esperimento. La miscela di polveri da immettere nella fornace era formata circa al 90% da forsterite unita a silice ed ossido di magnesio non combinati; tale composto veniva a sua volta ricavato dalla reazione tra polveri di solfato idrato di ammonio e magnesio, $Mg(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e ad altre, suddivise assai finemente, di silice pirogenica poste ad una temperatura di 1400 °C per una decina di ore. Durante il riscaldamento, acqua, ammoniaca ed anidride solforica vengono rilasciati sottoforma di gas, lasciando MgO in una condizione più reattiva per potersi combinare con SiO₂. Tempi di trattamento termico più brevi o temperature inferiori lasciavano una polvere in cui si trovava meno materiale reagito. Importante notare che prima della miscelazione con la silice, il solfato idrato di ammonio e magnesio veniva vagliato tramite un setaccio avente dimensioni della griglia di 0,125 mm [13].

In tempi più recenti, molte modalità sono state proposte e sperimentate per ottenere questo ceramico, ponendo spesso l'accento su fattori come la dimensione dei grani in grado di influenzare le proprietà fisiche e meccaniche e le temperature di trattamento delle polveri con lo scopo di abbassare per quanto possibile il livello termico richiesto per la cristallizzazione in ottica di un considerevole risparmio dal punto di vista economico.

Ceramici in Mg₂SiO₄ sono stati preparati attraverso la sinterizzazione di composti verdi a temperature comprese tra 1350 e 1550 °C, con l'esame delle proprietà meccaniche dei campioni risultanti che ha dimostrato come i valori massimi di resistenza a flessione (203 MPa) e tenacità di frattura (2.4 MPa·m^{1/2}) siano conseguibili con un trattamento a 1450 °C della durata di 8 ore [14].

Fibre di gel forsteritico sono state ricavate per via chimica da soluzioni viscosse modificate con acido acetico, che aggiunto in un appropriato quantitativo è in grado di innalzare la filabilità, preparate con procedimento *sol-gel* da precursori alcossidi. L'ulteriore ruolo giocato dall'acido

acetico è relativo all'incremento dell'intima commistione delle specie condensate, riducendo in maniera significativa la temperatura di cristallizzazione della forsterite, portandola a 550 °C, pur con la presenza di qualche disomogeneità [15].

Un'altra strada per l'ottenimento di forsterite pura e dalla grana nanocristallina è il processo definito di attivazione meccanica, nel quale la polvere preliminare proviene da una mistura di talco ed ossido di magnesio macinata in un mulino planetario a palle; questa subisce poi una ricottura a 1000 e 1200 °C per un'ora. Con tale metodo, procedendo con il trattamento meccanico per 20 ore, la temperatura di raggiungimento della fase cristallina scende fino a 825 °C con cristalli delle dimensioni di qualche decina di nanometri [16].

Lasciando al capitolo successivo la descrizione dettagliata del procedimento PDCs utilizzato nelle prove oggetto di questo scritto, si pone l'attenzione su quella che attualmente è la procedura più seguita per conseguire la forsterite nell'ambito della ricerca a livello globale, la convenzionale preparazione ceramica allo stato solido con reagenti ad alto tasso di purezza. I due reagenti, MgO (spesso riscaldato a 700 °C per 3 ore per evitare ogni possibile assorbimento di acqua ed anidride carbonica) e SiO₂, in polveri preventivamente asciugate, vengono mescolati e macinati per alcune ore in un contenitore di polietilene con sfere di zirconia usando un mezzo di dispersione che può essere acqua distillata [17] o etanolo. Gli impasti umidi sono quindi asciugati e calcinati ad una temperatura compresa tra i 1200 ed i 1350 °C per 3 ore per poi essere formati con un qualunque metodo di pressatura, previa aggiunta di un legante organico, solitamente PVA addizionato in quantità pari al 4% in peso. Dopo un pre-trattamento dei verdi a 600 °C in aria per l'espulsione del legante polimerico, avviene la sinterizzazione, sempre in aria ma a 1350-1600 °C per 3 ore [18].

Per concludere la panoramica sulle tecniche di sintesi, si fa cenno ad uno sviluppo della procedura classica appena descritta, nel quale si adoperano come fonte di magnesio dei composti idrossidi, Mg(OH)₂, differenziati dal maggiore o minore grado di dispersione delle particelle costituenti ottenibile in un dato mezzo, ad esempio acquoso.

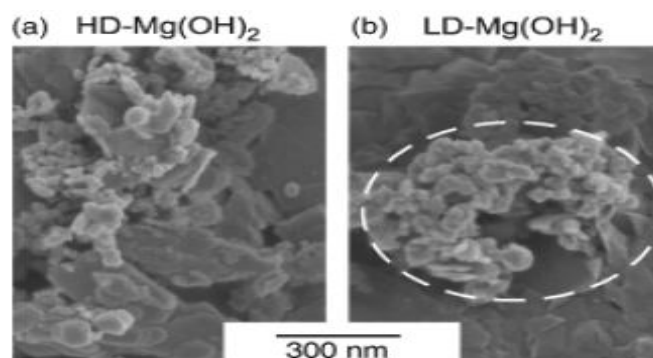


Figura 2.5: Immagini SEM di misture SiO₂ - Mg(OH)₂ con evidenziata la formazione di aggregati a dimensioni maggiori usando LD-Mg(OH)₂ (a dx) [19]

Miscelando alla silice il composto denominato HD-Mg(OH)₂ (con il grado di dispersione più elevato) si ottengono aggregati di dimensioni assai inferiori rispetto all'impiego di LD-Mg(OH)₂. Inoltre la temperatura di deidratazione, alla quale cioè si forma l'ossido di magnesio, risulta di una ventina di gradi più bassa in presenza di composto a più facile dispersione, così come l'innesco della reazione allo stato solido che porta alla formazione di forsterite avviene ad un livello termico più basso grazie presumibilmente alla ottimale omogeneità e dimensione degli aggregati esistenti in questo caso. Anche la sinterizzazione beneficia del più efficace impaccamento dei campioni verdi ottenuti dopo calcinazione delle polveri, avendone riscontro in una densificazione che ha inizio a temperature di circa un centinaio di gradi inferiori rispetto agli esemplari prodotti a partire da LD-Mg(OH)₂.

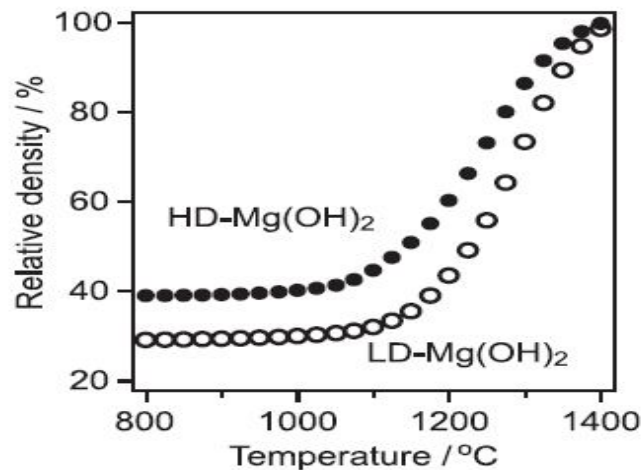


Figura 2.6: Densità relativa di campioni sinterizzati in funzione della temperatura di trattamento [19]

Da tali evidenze, che hanno portato a sostenere che la presenza di silice non reagita riduce significativamente la densificazione dei campioni, si è dedotto che partire da polveri di forsterite assolutamente monofasica può essere la chiave per avere oggetti ad alta densità e trasparenti [19].

2.3 Impiego della forsterite nei dielettrici

Con il rapido sviluppo delle telecomunicazioni e dei sistemi radar, la frequenza utilizzata è sostanzialmente aumentata negli ultimi anni, giungendo, dalle onde chilometriche, fino allo spettro delle microonde poiché grazie a queste ultime una larga quantità di informazioni può essere trasportata a velocità molto rapida. In qualità di elementi chiave per risonatori dielettrici e filtri in tali applicazioni, in particolare nel range delle onde millimetriche, sono assai richiesti ceramici con

una medio-bassa costante dielettrica (ϵ_r) per minimizzare il *cross-coupling* con i conduttori e ridurre il tempo per la transizione del segnale elettronico, un altissimo fattore di merito (Q) per abbattere le dissipazioni di potenza ed un coefficiente di temperatura della frequenza di risonanza (τ_f) prossimo allo zero per mantenere la stabilità della frequenza.

Tra tutti i ceramici studiati ed analizzati allo scopo, la forsterite si è scoperto possa rivestire un ruolo di primo piano in quanto può combinare un valore di Q decisamente elevato con una delle minime ϵ_r (pari a circa 6,8), il tutto unito al fatto che può venire sinterizzata a temperature relativamente basse.

Un aspetto da tenere in considerazione è rappresentato dalla possibile presenza delle fasi metastabili secondarie denominate enstatite e protoenstatite (MgSiO_3), le quali sono responsabili di una scarsa sinterizzazione ed hanno un effetto negativo importante sul fattore di merito. Un tentativo di eliminare questi composti è stato condotto formulando miscele non stechiometriche di MgO e SiO_2 , con rapporti superiori al due [17].

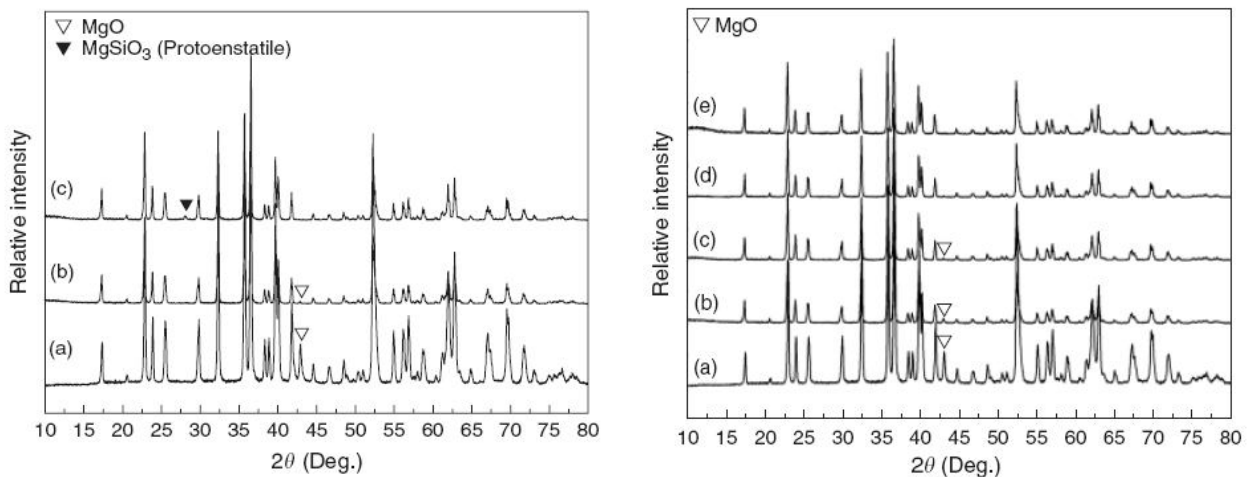


Figure 2.7 e 2.8: Diffattogrammi di polveri forsteritiche con $\text{Mg/Si} = 2$ (sx) e $\text{Mg/Si} = 2.025$ a crescente temperatura [17]

Nelle miscele stechiometriche fino a 1250 °C si ritrova MgO residuo, mentre a 1300 °C, sebbene quest'ultimo sia stato soppresso, si denota un principio di formazione di protoenstatite con un meccanismo scatenantesi a temperature di calcinazione più elevate che potrebbe riguardare il ridotto quantitativo di silice amorfa rimasto nella matrice, il quale andrebbe a reagire con l'ossido di magnesio ancora presente; con un rapporto Mg/Si di 2.025 invece, oltre i 1350 °C si ottiene forsterite pura. E' necessario porre però attenzione a non eccedere con il quantitativo di MgO introdotto, dato che spingendosi fino a rapporti dell'ordine del 2.2 compare nuovamente nei diffattogrammi il picco relativo a MgO , al quale si sommano un silicato di magnesio e la protoenstatite, entrambi identificabili dalla formula MgSiO_3 . Va posta grande cura anche nella perfetta omogeneità chimica delle polveri di partenza, che se non lo fossero causerebbero una

manca di reattività tra i due componenti e la formazione facilitata dei composti indesiderati. La densità dei ceramici, difficile da ottenere in presenza delle fasi secondarie, risulta ottimale applicando una leggera non-stechiometria ed anche la grana cristallina si presenta fine, specie nell'intervallo di Mg/Si compreso tra 2.025 e 2.05.

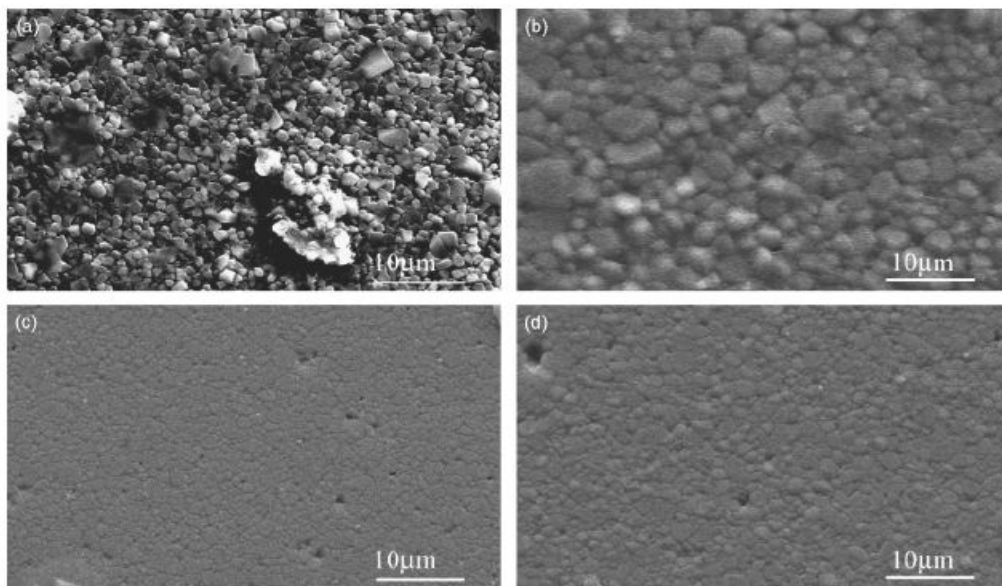


Figura 2.9: Immagini SEM di campioni forsteritici con rapporti Mg/Si pari a (a) 2; (b) 2.025; (c) 2.05; (d) 2.2 [17]

Le caratteristiche dielettriche risentono positivamente dell'eliminazione dell'enstatite e, per quanto visto in precedenza in merito alla sua rinnovata formazione con un eccessivo aumento del rapporto tra gli ossidi, la costante dielettrica aumenta considerevolmente, in contemporanea ad un calo del fattore Q , se MgO è troppo sovrabbondante.

Mg/Si ratio	f_o (GHz)	ϵ_r	$Q \times f$ (GHz)	λ_f (ppm/°C)
2	10.76	7.24	54 820	-63
2.025	10.85	7.43	73 620	-63
2.05	10.57	7.50	114 730	-59
2.2	10.45	7.59	107 370	-58

Tabella 2.2: Proprietà dielettriche di forsterite ottenuta con diversi rapporti Mg/Si

Si è poi osservato che l'aggiunta di ossido di titanio in una certa percentuale in peso, rispetto al quantitativo di ceramico totale, è capace di migliorare le caratteristiche di dielettrico per applicazioni nelle microonde della forsterite. Si è perciò investigato il comportamento di compositi ceramici del tipo $Mg_2(Si_{1-x}Ti_x)O_4$ facendo assumere alla x diversi valori e sinterizzando questi materiali in differenti intervalli termici [17].

Dalla visione dei *pattern* forniti dall'analisi XRD, si nota ancora una volta che aumentando la temperatura od il tempo di mantenimento a 1200 °C o più si verifica la generazione di MgSiO₃; se però si adotta un valore di $x = 0,1$ tale fase secondaria risulta completamente eliminata mentre compare la struttura cristallina Mg₂TiO₄ non dannosa. Per $x = 0,03$ appare un contenuto ammontare di rutilo, mentre per un valore maggiore o uguale a 0,15 torna ad apparire l'enstatite, insieme ad un nuovo titanato di magnesio, MgTi₂O₅.

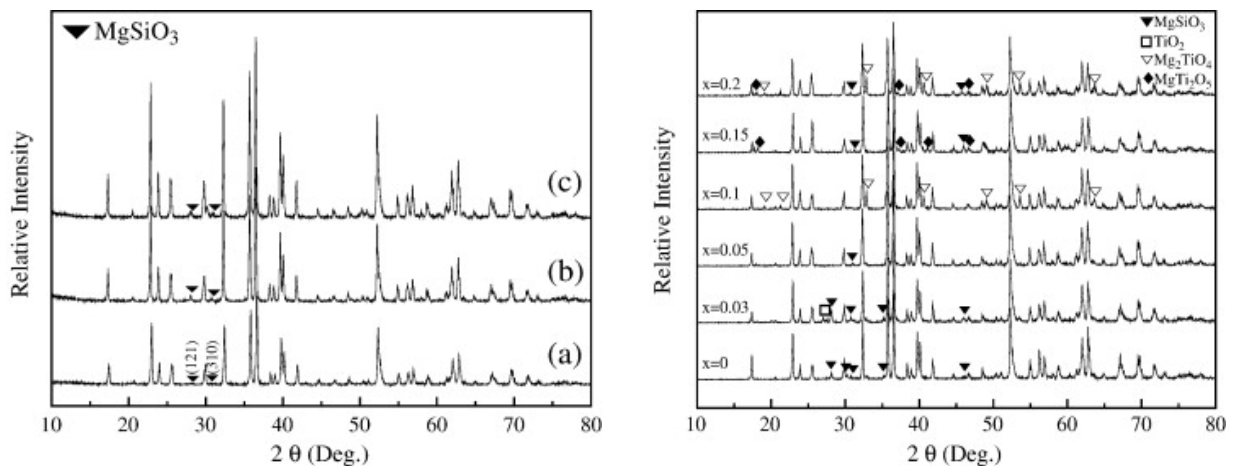


Figure 2.10 e 2.11: Diffratogrammi ottenuti da polveri di MgO e SiO₂ a crescenti temperature e tempi di trattamento (sx) e da ceramiche del tipo Mg₂(Si_{1-x}Ti_x)O₄ al variare di x

Le caratteristiche dielettriche vedono un incremento della costante ϵ_r al crescere di x ed un fattore di merito che raggiunge il suo apice per il valore 0,1 della variabile composizionale, dove si riscontra anche il titanato Mg₂TiO₄ che è addirittura benefico per Q , per poi decrescere a causa della già vista ricomparsa dell'enstatite.

L'effetto dell'aggiunta di TiO₂ sul controllo del coefficiente di temperatura della frequenza di risonanza viene esaminato in un altro studio [20] dove si verifica preliminarmente che la maggiore densità dei composti è propedeutica ad un'elevata ϵ_r e ad una minima perdita dielettrica.

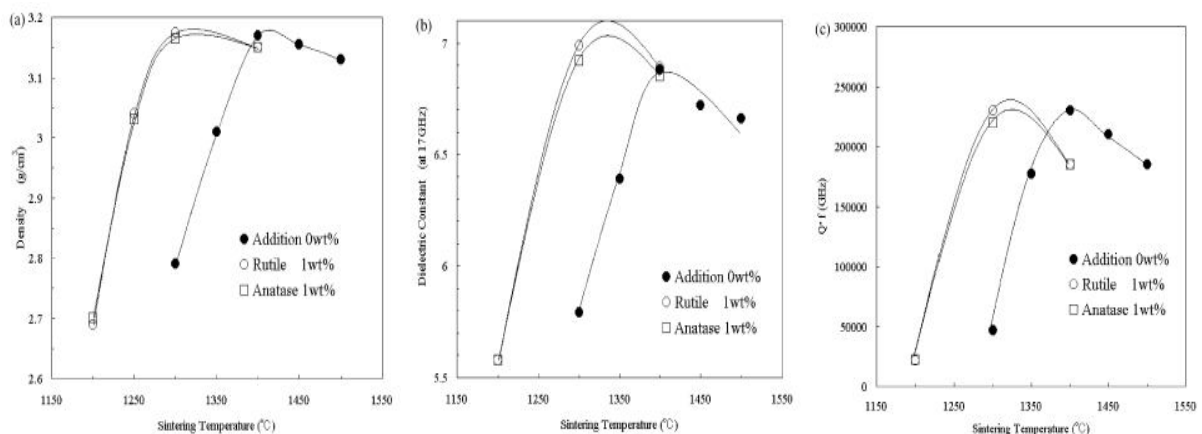


Figure 2.12, 2.13 e 2.14: Relazione tra densità (a), costante dielettrica (b) e fattore di merito (c) e la temperatura di sinterizzazione per composti forsteritici modificati con TiO₂ [20]

La fase di titania selezionata è stata il rutilo, poiché esso si è dimostrato più efficace nell'innalzare le proprietà rispetto a quanto mostrato dall'anatasio, come si vede nelle figure 2.10-12.

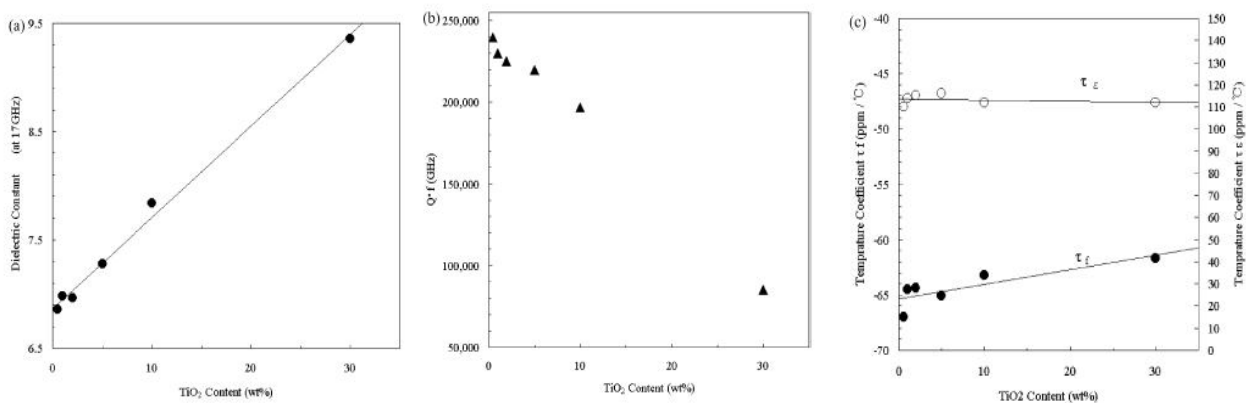


Figure 2.15, 2.16 e 2.17: Relazione tra ϵ_r (a), Qf (b) e τ_f (c) e il contenuto di TiO₂ [20]

Come si evince dai grafici soprastanti, l'incremento del contenuto di titania, inserita fino ad un massimo del 30% in peso, fa crescere la costante dielettrica e diminuire il fattore di merito, ed ha una grossa influenza su entrambi questi parametri, mentre un po' sorprendentemente il coefficiente di temperatura della frequenza di risonanza manifesta una scarsa dipendenza dalla variazione della percentuale di TiO₂, restando sempre decisamente nel campo negativo, dando prova di non obbedire alla legge di mescolanza che si supponeva applicabile a questo composito: ciò si può imputare al fatto che l'ossido non rimane come componente separato ma forma fasi cristalline con MgO e SiO₂. Un'ultima variante composizionale prevede lo sfruttamento di altri due silicati da combinare con la forsterite, ovvero Mn₂SiO₄ e Ca₂SiO₄ [21]. I diffrattogrammi indicano la presenza di una soluzione solida per tutti i valori di x testati nei composti $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mn}_2\text{SiO}_4$, senza alcuna fase secondaria e con l'espansione degli assi cristallografici a causa della sostituzione del magnesio con il manganese; se si osservano i dati relativi a $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, invece, oltre alla soluzione solida, si trovano per x tra 0,1 e 0,4 coesistenza di forsterite e CaMgSiO₄, mentre tra 0,15 e 0,2 registra un massimo la quantità di Ca₂MgSi₂O₇.

Riguardo alle proprietà dielettriche, nel primo caso la più vasta polarizzabilità degli ioni Mn²⁺ con numero di coordinazione pari a 6 rispetto agli ioni Mg²⁺, provoca un incremento di ϵ_r , mentre τ_f scivola verso valori più negativi all'accrescere di x (e i campioni sinterizzati in atmosfera di azoto mostrano più marcatamente questa tendenza rispetto a esemplari ottenuti da processo in aria). Per quel che concerne la forsterite mescolata al silicato di calcio, con un valore di x compreso tra 0,2 e 0,4 il fattore di merito e la costante dielettrica palesano un comportamento non lineare, imputabile all'esistenza della soluzione solida di Mg₂SiO₄ e Ca₂SiO₄; il comportamento di τ_f rispecchia quanto

appena visto per i composti con il manganese e ciò suggerisce che questo parametro sia legato al raggio ionico dei cationi e che quindi utilizzando atomi a raggio minore si possa portare il coefficiente di temperatura ad un valore prossimo allo zero in questi silicati.

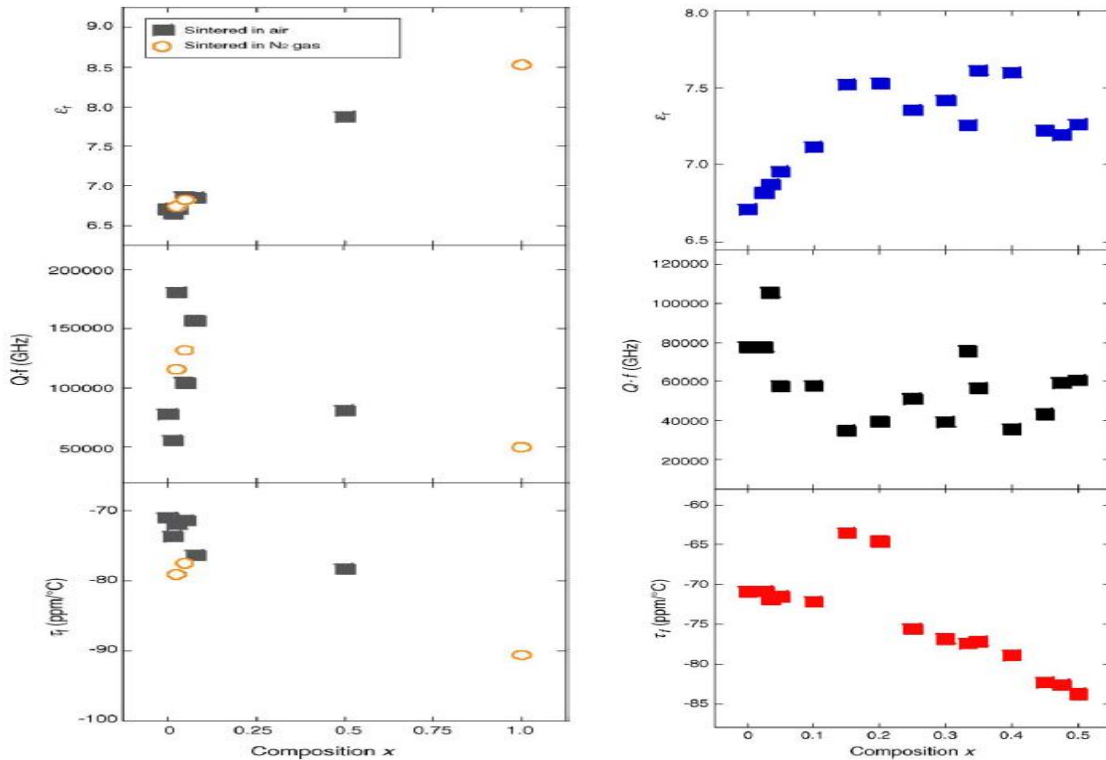


Figure 2.18 e 2.19: Principali proprietà dielettriche in funzione della composizione in composti del tipo $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ (sx) e $(1-x)\text{Mg}_2\text{SiO}_4-x\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (dx) [21]

2.4 Impiego della forsterite nei bioceramici

La biocompatibilità dei bioceramici li rende il gruppo di maggiore rilevanza nell'insieme dei biomateriali. Dopo il significativo successo dell'idrossiapatite (HA) nel ramo delle riparazioni di tessuto osseo, la forsterite viene attualmente indagata in quanto assai promettente sotto vari punti di vista. Ricerche passate, infatti, suggeriscono come il magnesio sia uno dei più importanti elementi nel corpo umano, influenzando indirettamente il metabolismo minerale dell'organismo ed essendo strettamente connesso alla mineralizzazione dei tessuti calcinati [22]. In più, il silicio è un elemento essenziale per lo sviluppo scheletrico ed è localizzato solamente nelle aree attive di ossa giovani, venendo coinvolto nelle fasi preliminari della calcificazione [23].

Recenti ricerche provano che la forsterite possiede migliori proprietà meccaniche rispetto a ceramici a base di fosfato di calcio, come l'idrossiapatite [14], ma non è comunque abbastanza resistente da poter essere applicata in applicazioni di sostenimento di determinati carichi. E' per questo che l'incremento di tali proprietà è fondamentale per ipotizzare un uso fattivo nella bioingegneria e per

raggiungere l'obiettivo ci si è rivolti alla riduzione della dimensione cristallina: i ceramici nanostrutturati hanno caratteristiche meccaniche molto superiori ai corrispettivi a grana più grossa ed in aggiunta, l'alta frazione di volume dei bordi di grano in cristalli nanometrici conduce ad una potenziata biocompatibilità ed ad una corposa adesione e proliferazione degli osteoblasti [24].

Ceramici massivi a grana nanocristallina in forsterite sono stati prodotti a partire da polveri nanometriche della stessa, che appena dopo la sintesi sono state macinate in mulino a palle per rompere gli aggregati schiumosi; più avanti si è realizzata la consueta sinterizzazione dopo formatura con il cosiddetto metodo *two step* consistente in un riscaldamento fino alla temperatura massima $T1$, con relativo mantenimento per 6 ore, seguito da un raffreddamento a valori poco inferiori, questa volta tenuti costanti per un certo lasso di tempo variabile, prima del definitivo ritorno a temperatura ambiente.

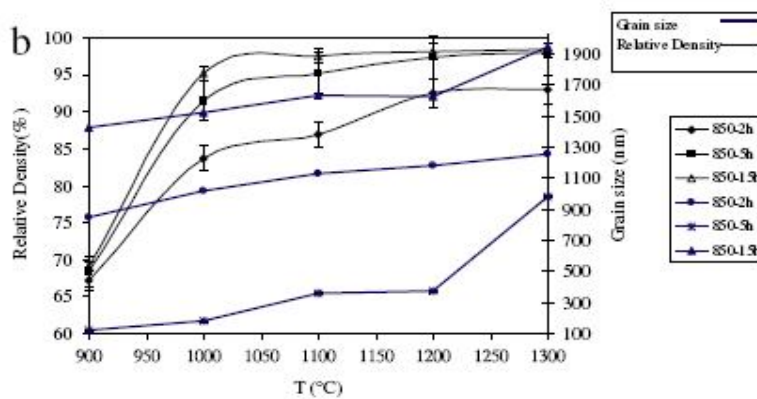


Figura 2.20: Densità relativa dei campioni sinterizzati in funzione di $T1$ a diversi tempi di mantenimento a $T2$ [24]

E' possibile incrementare di circa il 20% la densità relativa dei campioni portando $T1$ dai 900 ai 1000 °C e salendo ulteriormente si arriva molto vicini al 100%; la temperatura massima influenza anche la tenacità a frattura, che poi mostra anche una stretta dipendenza dalla lunghezza del tempo di mantenimento a $T2$, come apprezzabile dall'immagine sottostante.

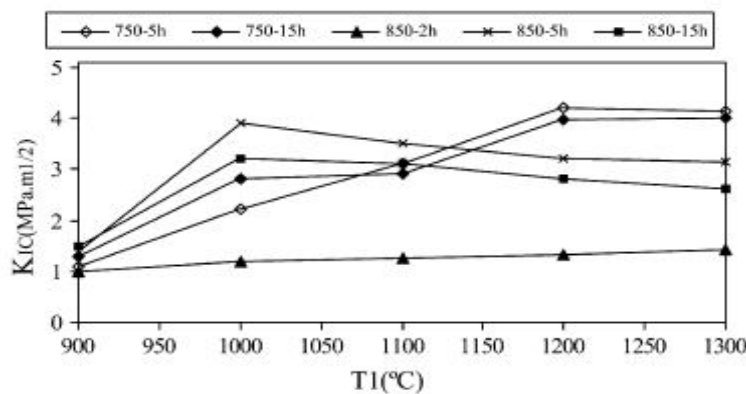


Figura 2.21: Tenacità a frattura dei campioni sinterizzati in funzione di $T1$ a diversi tempi di mantenimento e diverse $T2$ [24]

Con i normali metodi di sinterizzazione, i composti verdi sono riscaldati in un primo ciclo ad una determinata velocità di riscaldamento e poi mantenuti alla temperatura fissata fino a che si consegue il livello massimo di densificazione. In parallelo con la densità, la grana cristallina cresce continuamente andando ad inficiare il valore di tenacità a frattura; con il processo *two step*, però, i campioni sono tenuti alla più elevata temperatura solo per il tempo necessario alla riduzione della taglia dei pori fino ad una dimensione subcritica, poi sono raffreddati a livelli termici appena inferiori per completare il processo di sinterizzazione, ottenendo una struttura nanometrica diffusa.

Sintering time (h)	Relative density (% TD)	Shrinkage (%)	Crystallite size (nm)	Hardness (Hv)	Fracture toughness (MPa m ^{1/2})
2	83.1 ± 4.2	10.7 ± 3.2	20-22	800 ± 55	1.86 ± 0.21
5	98.6 ± 0.22	32.1 ± 1.8	30- 45	1102 ± 25	4.3 ± 0.19
15	98.6 ± 0.13	33.4 ± 0.3	48-57	1092 ± 18	3.98 ± 0.25

Tabella 2.3: Proprietà fisiche e meccaniche di forsterite massiva ottenuta con $T1 = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T2 = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

Comparata con altri ceramici bioattivi contenenti SiO_2 come diopside, akermanite e bredigite, la forsterite nanostrutturata possiede proprietà meccaniche, tra le più basilari per ceramici coinvolti in riparazioni ossee, significativamente migliorate.

Per quanto concerne le prove *in vitro* di coltura cellulare, dopo aver appurato una proliferazione maggiore sui supporti forsteritici confrontati con altri di controllo, in un secondo momento si è registrato il più alto tasso di proliferazione per un valore intermedio (fino a 50 mg/mol) tra quelli testati di concentrazione di estratto forsteritico, poiché è probabile che a tassi superiori si abbia un effetto inibitore a causa della troppo elevata dissoluzione di ioni Mg. Con la concentrazione ideale si è appurato che a 3 giorni le cellule aderiscono strettamente alla superficie e si diffondono bene, mentre a 7 giorni si nota (figura 2.22) un sottile foglio formato da cellule appiatitesi sulla superficie dei supporti, con rilevazione anche di matrice extracellulare sugli stessi.

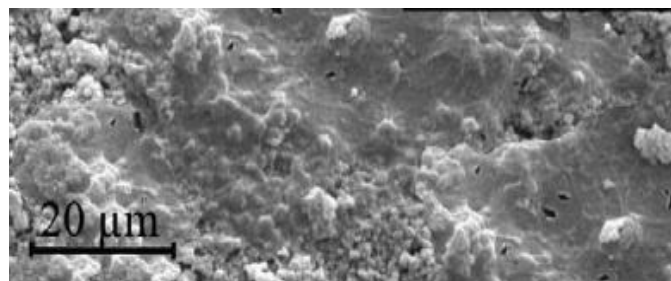


Figura 2.22: Immagine SEM di ceramico forsteritico a 7 giorni dalla semina di coltura cellulare [24]

Una preparazione alternativa per applicazioni in ambiente biologico, prevede il mescolamento di talco con carbonato di magnesio fino a pervenire al rapporto molare di 2:1 tra MgO e SiO_2 caratterizzante la forsterite [25]. Quindi, la polvere ricavata viene macinata in un mulino planetario

a palle in condizioni ambientali per 5 ore; dopo la formatura in *pellets* ed il trattamento termico, i campioni creati risultano avere una grana cristallina nanometrica, con dimensioni medie attorno ai 40 nm. Dopo aver predisposto i campioni per le prove di coltura cellulare, si sono esaminati alcuni aspetti cruciali per la determinazione delle proprietà dei supporti forsteritici una volta trascorsi vari tempi di immersione nelle prove *in vitro*.

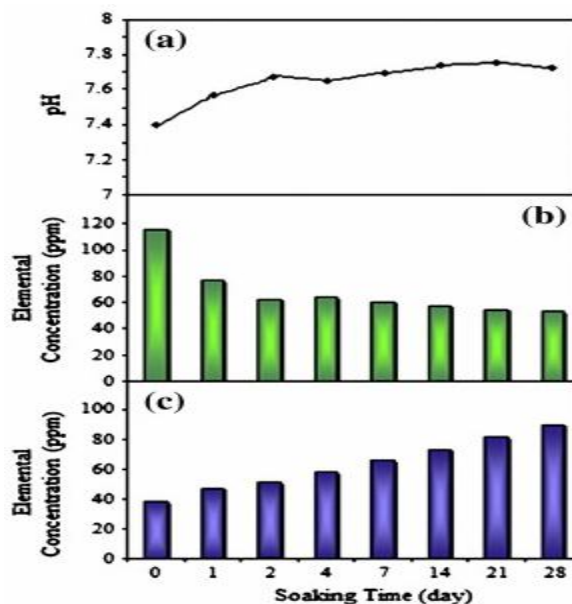


Figura 2.23: Variazioni di pH (a) e di concentrazione di ioni calcio (b) e magnesio (c) a vari tempi di immersione [25]

Si è osservata una diminuzione degli ioni calcio in soluzione dovuta al loro deposito sulla superficie del supporto, contemporanea ad un aumento degli ioni magnesio, provenienti dalla struttura forsteritica; le variazioni più considerevoli si riscontrano dopo un giorno di immersione, poi si ha un andamento monotono ma con differenze più sottili nelle concentrazioni anche a giorni di distanza. L'altra evidenza sperimentale importante riguarda la formazione di apatite, ben documentata da immagini al SEM e dalla spettroscopia EDX che certifica la presenza di calcio e fosforo negli aggregati approssimativamente sferici visibili sulla superficie dei campioni già dopo 14 giorni.

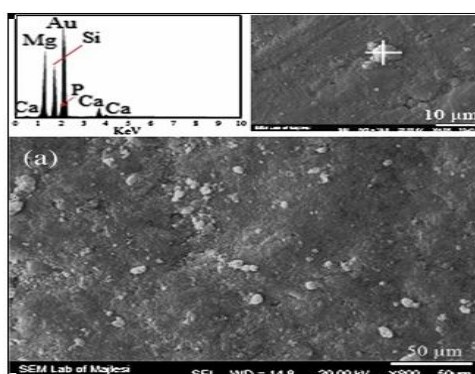


Figura 2.24: Micrografia SEM e spettro EDX di superfici forsteritiche dopo 14 giorni di immersione

Capitolo 3

Preparazione dei Compositi Ceramici e Trattamenti Termici

La produzione dei campioni discoidali a partire dalle diverse formulazioni di volta in volta studiate, ha richiesto l'utilizzo di diverse materie prime, opportunamente dosate in predeterminate proporzioni reciproche; si è proceduto poi in svariati casi all'aggiunta di *fillers* in grado di modificare la struttura originaria di partenza, così da monitorare l'effetto di questi ultimi sulla composizione chimica e sulla morfologia e valutare quindi l'entità dell'eventuale beneficio derivante.

Dopo la fase preliminare di miscelazione controllata dei composti coinvolti nel processo di generazione dei ceramici a base forsteritica, è stato necessario riporre la soluzione in una stufa per permettere l'evaporazione del solvente e la solidificazione del ceramico residuale; infine, dopo aver formato il materiale grazie ad una pressa idraulica, si sono sottoposti i campioni ad una serie di trattamenti termici, caratterizzati da diverse temperature massime raggiunte e da diversi tempi di permanenza nel forno, che hanno permesso il completamento delle reazioni chimiche e quindi hanno dato luogo al prodotto finale.

Nei paragrafi seguenti di questo capitolo si approfondiranno nel dettaglio gli *steps* del processo produttivo cui si è sopra accennato andando a descrivere le procedure seguite e affinate con il procedere del lavoro.

3.1 Dosatura dei componenti e fase di miscelazione

3.1.1 Formulazioni silicone + ossido di magnesio

Per l'ottenimento della forsterite pura, la cui formula chimica Mg_2SiO_4 è anche scrivibile come $2MgO \cdot SiO_2$ per evidenziare la presenza di due parti di ossido di magnesio per ogni parte di silice in una singola unità, sono state sfruttate come sostanze di partenza lo stesso ossido di magnesio, in

polvere, ed un silicone tra i due a disposizione: quello identificato dalla sigla MKTM, in polvere, ed un altro, denominato H62CTM, allo stato liquido dalla viscosità piuttosto elevata. Se quindi il primo componente, MgO, risulta già essere nello stato chimico in cui poi si troverà anche nel ceramico finale, per quel che riguarda i siliconi, questi daranno una certa resa in termini di silice ricavabile da essi; mediante analisi di tipo DTA si è stati in grado di quantificare tale resa e verificare in particolare che il polimero MKTM trattato in aria a 1200°C, decomponendosi, genera una quantità di silice pari all'84% del suo peso (oltre ad una serie di composti volatili). Quanto esposto sta a significare che, per esempio, a partire da 5 g di silicone si possono ottenere tramite trattamento termico 4.2 g di SiO₂. Si è determinato tramite prove similari che il precursore liquido, H62CTM, è in grado di fornire una resa sensibilmente inferiore, dell'ordine del 58%, sempre rispetto al peso di partenza.



Figura 3.1: Silicone H62CTM (a dx) e MKTM (a sx)

A questo punto, per avere informazioni sul rapporto in peso delle due materie prime da introdurre, si devono considerare i rapporti fissati dalla stechiometria del composto e andare a valutare innanzitutto i *pesi molecolari* di ossido di magnesio e silice, semplicemente sommando i pesi atomici degli elementi presenti in queste due sostanze; numericamente, tale valore coincide con quello della *massa molare*, la quale però corrisponde al peso di una mole del composto e viene misurata in *g/mol*. Una volta calcolate in tale semplice modo le *masse molari* in questione (MgO = 40 *g/mol*; SiO₂ = 60 *g/mol*), è necessario per fissare le dosi da preparare, stabilire quale sia il rapporto in peso dei componenti all'interno del composto finale che si desidera produrre, nel caso in esame forsterite. Si ha quindi:

$$\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} = \frac{2 \cdot 40}{60} = \frac{4}{3} = 1,33$$

Nota questa relazione di proporzionalità tra i componenti, si deriva con immediatezza il dosaggio reciproco delle materie prime in sede di preparazione: una volta deciso l'ammontare di una di esse, l'altra risulta automaticamente determinata. Nel caso delle prove effettuate in questo contesto, si è preso come punto di partenza la quantità, in peso, di silicone, che veniva fissata a 4 g. Considerando

in prima battuta il prodotto denominato MKTM, nota la sua resa in silice e decretato che l'ossido di magnesio ha resa pari ad 1, si ha:

$$4 \text{ g silicone MK}^{\text{TM}} \longrightarrow 4 \cdot 0,84 = \mathbf{3,36} \text{ g silice}$$



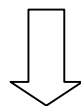
$$\text{MgO} = 3,36 \cdot 1,33 = \mathbf{4,48} \text{ g ossido di magnesio}$$

A fronte dell'introduzione di 8,48 g di reagenti allo stato solido, si trova che in linea teorica è lecito attendersi il conseguimento di un peso totale della forsterite risultante pari a 7,84 g. La *resa ceramica presuntiva*, in percentuale, viene così ad essere:

$$\text{RCP} = \frac{\text{quantità ceramico prodotto (g)}}{\text{quantità solido introdotto (g)}} \cdot 100 = \frac{7,84}{8,48} \cdot 100 = 92,5\%$$

La scelta compiuta successivamente, essendo evidente la differenza nel rendimento in silice dei due polimeri, è stata quella di puntare ad uniformare al massimo il peso totale di ceramico ottenuto nei due scenari; in poche parole, per determinare le quantità di MgO e H62CTM da miscelare nella seconda formulazione, si è preso come assunto iniziale quello di avere in *output* una massa di forsterite pari a 7,84 g. Per avere ciò, mantenendo nel contempo le stesse proporzioni (ed ovviamente di conseguenza le stesse dosi in peso) tra ossido di magnesio e silice, si è seguito il percorso a ritroso rispetto a quanto visto nella prima ricetta:

$$\text{MgO} = \text{quantità ceramico prodotto (g)} \cdot \frac{4}{7} = 7,84 \cdot \frac{4}{7} = \mathbf{4,48} \text{ g}$$



$$\text{SiO}_2 = 7,84 - 4,48 = \mathbf{3,36} \text{ g} \longrightarrow \frac{3,36}{0,58} = \mathbf{5,8} \text{ g silicone H62C}^{\text{TM}}$$

Anche in questo secondo scenario elaborato, si è in grado di descrivere la *resa ceramica presuntiva*, ancora una volta esprimibile tramite il rapporto tra il risultante ceramico al termine del processo produttivo ed i reagenti solidi, o pseudo-tali nel caso del silicone H62CTM, utilizzati inizialmente; sarà lecito attendersi un valore sensibilmente inferiore a quanto è stato ottenuto in precedenza poiché il quantitativo di materiale adoperato è diverso e segnatamente è il dosaggio di H62CTM che risulta maggiore rispetto a quello di MKTM:

$$\text{RCP} = \frac{\text{quantità ceramico prodotto (g)}}{\text{quantità solido introdotto (g)}} \cdot 100 = \frac{7,84}{10,28} \cdot 100 = 76,3\%$$

Ovviamente ciò che di fondo governa la differente resa complessiva è la disparità nella capacità di dare silice da parte dei due siliconi presi in considerazione.

Note le quantità di precursori in gioco in entrambe le formulazioni, si è potuto procedere con la realizzazione della miscela e per fare questo ci si è serviti di un solvente idoneo alla situazione. I solventi di tipo apolare non risultano adatti a disciogliere materiali polimerici quali i siliconi, dal momento che per l'assenza di gruppi polari al loro interno, questi manifesterebbero una spiccata tendenza all'aggregazione, finendo così con il precipitare indisciolti all'interno della soluzione; d'altro canto, i solventi a marcato carattere polare, pur generando nei primi momenti una buona dispersione, con il passare del tempo rischiano, per via della presenza consistente di gruppi idrossilici, di determinare reazioni di sostituzione dei gruppi laterali nelle molecole siliciche che a loro volta provocherebbero successive reticolazioni o alternativamente reazioni di riduzione ad opera del solvente (come accade ad esempio con l'etanolo). Tra i candidati papabili dal comportamento leggermente polare, la scelta è ricaduta sull'alcol isopropilico.

Per riassumere il *background* delle sintesi di forsterite eseguite nella prima serie, viene riportata di seguito la Tabella 3.1:

<i>Formulazione</i>	<i>Peso (g)</i>	<i>Solvente</i>	<i>% Peso</i>	<i>Trattamenti</i>
Silicone MK TM	4,00	Alcol Isopropilico (≈ 80 cc)	47.17	5 minuti ultrasuoni
MgO	4,48		52.83	
Silicone H62C TM	5,80	Alcol Isopropilico (≈ 80 cc)	56,42	5 minuti ultrasuoni
MgO	4,48		43.58	

Tabella 3.1: Dosi e modalità per la sintesi di forsterite pura

La preparazione della soluzione di partenza è avvenuta in tutti i casi presentati seguendo ben determinati *steps*, a cominciare, nelle situazioni in cui si è adoperato il silicone in polvere, dal riempimento del contenitore, un comune *beaker* di forma tronco-conica dal volume di 100 cc, con il liquido che fungeva da solvente, ovvero l'isopropanolo, in una quantità approssimativamente pari ad 80 cc; all'interno del recipiente, posizionata sul fondo, giaceva un'ancoretta magnetica atta al mantenimento di un'agitazione costante durante l'aggiunta dei vari componenti sopra indicati. Il *beaker* con il solvente veniva posizionato al di sopra di un agitatore il quale, generando un campo magnetico alternato, poneva in movimento di *spinning* l'ancoretta; era possibile regolare l'intensità

del campo prodotto tramite la semplice rotazione di una manopola sul dispositivo, conseguendo una miscelazione più o meno vigorosa.

Si provvedeva quindi a pesare accuratamente il polimero ed ad introdurlo nel recipiente in maniera graduale, lasciando che il mescolamento somministrato agisse per almeno un minuto, così da rendere infine la soluzione molto limpida e libera da particelle macroscopiche, fatto indicante l'ottima solubilità del silicone nella sostanza prescelta come solvente.

In un secondo momento avveniva l'aggiunta dell'ossido di magnesio, in quattro fasi distinte (quattro dosi da poco più di 1 g ciascuna) in modo da avere un certo lasso di tempo per raggiungere l'omogeneità auspicata ed impedire che l'immissione in un unico momento provocasse la formazione di un sedimento sul fondo della boccetta poi difficile da eliminare; negli istanti in cui si procedeva a versare la polvere, veniva ridotta l'intensità del mescolamento per evitare proiezioni di gocce di liquido all'esterno e perdita di parte dell'ossido che si era nell'atto di introdurre.

Dopo aver concluso la fase di inserimento di tutte le sostanze prescritte nella formulazione, si lasciava per alcuni minuti il contenitore sulla piastra, sottoponendolo ad un'agitazione decisa per facilitare al massimo la commistione dei componenti ed arrivare ad una soluzione opalescente e priva di consistenti depositi di fondo. Non appena si giungeva al termine di questo stadio, si prelevava il *beaker* e lo si trasferiva all'interno di una vasca per sottoporre il contenuto ad un trattamento ad ultrasuoni della durata approssimativa di cinque minuti. Gli effetti riscontrabili dopo un processo di questo tipo possono in generale essere i seguenti:

- eliminare l'eventuale presenza di gas disciolti all'interno della soluzione;
- conferire l'energia necessaria a distruggere eventuali aggregati formatisi nel decorso della precedente miscelazione;
- avere anche in determinati casi un effetto negativo somministrando l'energia necessaria per la nucleazione e successiva precipitazione di piccoli aggregati.

Il lasso di tempo preventivato per il trattamento si è rivelato, nei casi in cui operava in assenza di *fillers*, sufficiente per giungere ad una soluzione che si presentava visivamente come omogenea e priva di particelle macroscopiche.

Prima di procedere con la descrizione della prassi seguita, è necessario tornare per un momento all'inizio della fase pratica di preparazione, per sottolineare come questa abbia subito una variazione nelle circostanze in cui era previsto l'utilizzo del silicone H62CTM: essendo questo presente in forma di liquido ad alta viscosità, non era praticabile l'opzione di pesarlo in un contenitore e poi trasferirlo nel *beaker* senza che si verificassero consistenti perdite di materiale nell'operazione, a causa della sua tendenza ad aderire alle pareti vetrose. Per ovviare alla sua

diversa natura rispetto al silicone MKTM, lo si è quindi prelevato dal recipiente in cui si trovava originariamente, tramite una pipetta in plastica monouso, e lo si è rilasciato all'interno del *beaker* vuoto posizionato sulla bilancia, cosicché si era in grado di averne la quantità esatta richiesta in peso.

Solo successivamente si versava l'alcol isopropilico in identica quantità rispetto a prima e, come in precedenza, si trasferiva la boccetta al di sopra dell'agitatore per condurre la parte relativa all'omogeneizzazione, fino ad ottenere ancora una volta una buona limpidezza (anche se il polimero H62CTM risultava più difficile da disperdere); l'aggiunta dell'ossido di magnesio e le operazioni seguenti hanno coinciso con quanto già illustrato.

Un'alternativa che nel corso delle sperimentazioni si è rivelata alquanto proficua per il raggiungimento del prodotto con le caratteristiche auspiccate, è stata quella di utilizzare nella miscela preparatoria entrambi i precursori polimerici MKTM e H62CTM: si sono create ricette nelle quali entrambi contribuivano al 50% all'apporto complessivo di silice. Data però la diversità nella resa generata, le dosi assolute da introdurre di ognuno erano differenti, fermo restando il quantitativo totale di ceramico ed il rapporto tra MgO e SiO₂ (1,33). Le osservazioni precedenti vengono riassunte nello schema seguente:

$$\begin{array}{l}
 \text{SiO}_2 \text{ totale} = 3,36 \text{ g} \begin{cases} \nearrow 1,68 \text{ g da S1} \rightarrow 1,68 / 0,84 = 2,0 \text{ g MK}^{\text{TM}} \\ \searrow 1,68 \text{ g da S2} \rightarrow 1,68 / 0,58 = 2,9 \text{ g H62C}^{\text{TM}} \end{cases}
 \end{array}$$

Il procedimento standard in questo caso iniziava, per le ragioni esposte in precedenza, con la pesata del silicone H62CTM immettendolo direttamente nel *beaker* posto sulla bilancia elettronica; poi si versava l'isopropanolo e, dopo aver attivato l'agitatore, anche il silicone MKTM. Infine, dopo aver atteso per un tempo sufficiente a che la soluzione si presentasse approssimativamente trasparente, si univa al tutto l'ossido di magnesio in polvere

3.1.2 Formulazioni con presenza di fillers inorganici

La seconda parte del lavoro ha visto l'impiego di sostanze non partecipanti alla formazione di forsterite ma in grado di modificarne la struttura ed in particolare di fungere da riempitivi o andare a formare sottoprodotti alternativi dalle caratteristiche migliori rispetto a quelli che si verrebbero a ritrovare nei composti a base di soli MgO e SiO₂; inoltre si è tentato di avere in alcune formulazioni

una fonte alternativa di silice rispetto ai siliceni, nella maggior parte dei casi lavorando in simbiosi con questi, ma in alcune prove anche come esclusiva origine di SiO_2 .

Operativamente, si sono sfruttati:

- ossido di titanio (TiO_2 , titania) in polvere di dimensioni micrometriche;
- ossido di titanio (TiO_2 , titania) in polvere di dimensioni nanometriche;
- scarti di vetreria farmaceutica a composizione borosilicatica.

In un primo tempo le sperimentazioni si sono concentrate esclusivamente sull'uso della titania in entrambe le forme granulometriche esistenti accoppiate separatamente, in prove diverse, al silicene H62CTM, per poi implementarla anche nelle ricette con il solo MKTM ed in quelle "miste".

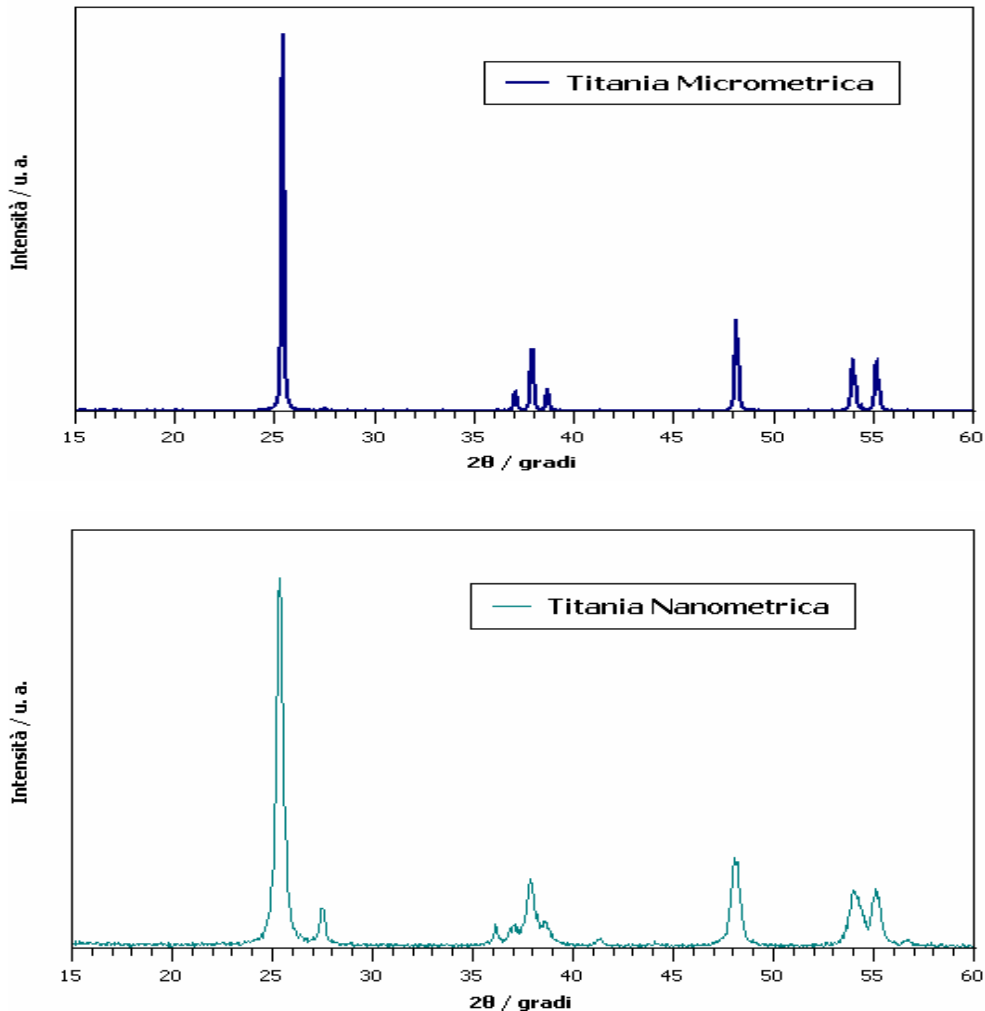


Figure 3.2 e 3.3: Analisi diffrattometriche degli ossidi di titanio utilizzati nella preparazione dei compositi

Con l'analisi al diffrattometro a raggi X, come evidenziato nelle figure 3.1 e 3.2, si è determinato che i due ossidi, associata già in partenza la differente dimensione media delle particelle, avevano una composizione chimica pressoché identica, con un elevato grado di purezza ed erano perciò

prive di significative tracce di inquinanti, il che permetteva di affermare che eventuali difformità nei prodotti ottenuti con l'uno e con l'altro materiale erano da imputare esclusivamente alla disparità di granulometria.

Fatta eccezione per le ultime realizzazioni, in ordine temporale, facenti parte della conclusiva fase di *refining*, l'ossido di titanio è sempre stato dosato in modo tale da avere un rapporto con la forsterite di 1:3, ovvero si creavano dei compositi ceramici con un 75% di forsterite ed un 25% di titania. Per ricavare l'ammontare in peso dei componenti, era perciò sufficiente suddividere i 7,84 g di ceramico ricavabile in maniera da avere il previsto rapporto; inoltre, era necessario semplicemente, per ognuno dei siliceni e per l'ossido di magnesio, moltiplicare le rispettive quantità adottate nelle ricette originali per un fattore 0,75. Si riportano nella successiva tabella riassuntiva le condizioni operative per questa serie di sintesi, precisando che le dosi riportate alla voce "TiO₂" sono riferite sia alla polvere di dimensioni micrometriche sia a quella a granulometria nanometrica, che erano dunque presenti nella stessa misura quando incorporati nella miscela.

<i>Formulazione</i>	<i>Peso (g)</i>	<i>Solvente</i>	<i>% Peso</i>	<i>Trattamenti</i>
Silicone MK TM	3,00	Alcol Isopropilico (≈ 90 cc)	36.06	5 – 8 minuti ultrasuoni
MgO	3,36		40.38	
TiO ₂	1,96		23.56	
Silicone H62C TM	4.35	Alcol Isopropilico (≈ 90 cc)	44.98	5 – 8 minuti ultrasuoni
MgO	3,36		34.75	
TiO ₂	1,96		20.27	

Tabella 3.2: Dosi e modalità per la sintesi di forsterite con aggiunta di titania

Va sottolineato come si sia usato un volume maggiore di alcol isopropilico per mantenere costante l'apporto di 10 cc circa per ogni grammo di sostanza solida (di qualsiasi natura) da portare in soluzione; inoltre, è opportuno specificare che nelle formulazioni contenenti la titania micrometrica, il trattamento ultrasonico si è protratto per un tempo maggiore, nel tentativo di eliminare o di ridurre al minimo la formazione di un precipitato di fondo biancastro che, nonostante la vigorosa agitazione prodotta nello *step* precedente, aveva la tendenza a presentarsi per la difficoltà nella

dissoluzione delle particelle di dimensioni più elevate di TiO_2 . L'inconveniente si rivelava comunque superabile con il predetto metodo, che lasciava un residuo di scarsa entità, e non si riscontrava invece nel caso si adoperasse l'ossido di titanio a granulometria nanometrica.

La seconda parte di queste prove con *fillers* inorganici ha previsto l'inserimento nella ricetta, in luogo della titania, di vetro farmaceutico di composizione borosilicatica ($\text{SiO}_2 = 72\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 12\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 6\%$ [26]) che ha quindi svolto la funzione di apporto secondario (ma talvolta anche preponderante) di SiO_2 in combinazione con i due siliceni ed il solito MgO ; è stato assunto che la resa in silice del vetro in questione avesse un valore pari all'80% del peso iniziale.

La fonte di questa materia prima era costituita semplicemente da scarti di vetreria di origine farmaceutica (fiale, boccette, ecc.) ridotta in frammenti di dimensioni variabili; per poter fare uso di questo materiale era però necessario preliminarmente portarlo allo stato di polvere, con l'obiettivo di minimizzare la grossezza dei grani per favorire l'omogeneizzazione della soluzione ed il contatto con le altre particelle presenti, con le quali si dovevano stabilire le interazioni che portavano alla formazione dei legami nel composto finale. A questo scopo si ponevano i pezzi vetrosi all'interno di un recipiente cilindrico, già equipaggiato con sfere abrasive, fino al quasi totale riempimento e poi si posizionava quest'ultimo nell'alloggiamento di un macchinario denominato nel suo complesso *mulino a palle*: ponendo in rotazione sostenuta l'apparecchio, le sfere erano in grado di polverizzare con i continui urti i frammenti fino ad un ottimo grado di finezza. Come parametri operativi del mulino, si è adottato un regime di rotazione di 300 giri al minuto per mezz'ora. Al termine del tempo stabilito, la polvere così ottenuta si filtrava tramite una serie di setacci manuali, per selezionare unicamente i granelli delle dimensioni desiderate (le particelle più grossolane venivano reintrodotte nel mulino, insieme a nuovi frammenti macroscopici, perché si affinassero ulteriormente).

Come detto, il pulviscolo vetroso è stato inserito nelle ricette nella duplice veste di filler, per aumentare quindi la densità dei manufatti allo stato solidificato riducendone la porosità, e di fonte esterna, rispetto alla formulazione originaria, di silice ed ha avuto modalità di inserimento nella soluzione del tutto analoghe a quanto già visto, ovvero è stato messo all'interno della miscela in seguito al solvente ed al silicone in *steps* successivi, dopo le necessarie pesate, sempre per evitare che l'immissione in un singolo momento creasse marcati problemi di mancato discioglimento.

Questa serie di sperimentazioni è stata a sua volta suddivisa in due sottosezioni: cronologicamente, dapprima sono stati provati gli accoppiamenti con entrambi i siliceni a diverse ripartizioni percentuali, tra il vetro ed il polimero, del totale di silice richiesto nella miscela per la forsterite, testando anche il caso estremo nel quale, in assenza di qualsiasi tipo di silicone, l'intero fabbisogno di SiO_2 veniva coperto dalla polvere vetrosa. In un momento successivo, dopo aver esaminato e

studiato i campioni così realizzati, si è stabilito che i migliori risultati, secondo i parametri di valutazione stabiliti, venivano conseguiti nell'abbinamento con MKTM e perciò con esso si sviluppavano nuove miscele nelle quali era presente, con lo scopo di aumentare la densità dei manufatti, vetro in eccesso rispetto al totale richiesto per il conseguimento del quantitativo stechiometrico di silice da far reagire con l'ossido di magnesio.

Nella tabella 3.3 è presentato un resoconto di tutte le combinazioni realizzate ed indagate nell'ambito in discussione; viene omesso per brevità il contenuto in MgO, poiché costante e pari ai canonici 4,48 g visti nelle preparazioni per la forsterite semplice. Inoltre, le percentuali a fianco ai composti si riferiscono al contributo portato da ognuno al totale di silice preventivato (ricordando sempre la differente resa tra MKTM, H62CTM ed il vetro).

<i>Polimero (% SiO₂)</i>	<i>Peso (g)</i>	<i>Filler I (% SiO₂)</i>	<i>Peso (g)</i>	<i>Solvente</i>
Silicone MK TM (25%)	1,00	Vetro (75%)	3,15	Alcol Isopropilico (≈ 80 cc)
Silicone MK TM (50%)	2,00	Vetro (50%)	2,10	
Silicone MK TM (75%)	3,00	Vetro (25%)	1,05	
Silicone H62C TM (25%)	1,45	Vetro (75%)	3,15	Alcol Isopropilico (≈ 90 cc)
Silicone H62C TM (75%)	4,35	Vetro (25%)	1,05	
-----	0,00	Vetro (100%)	4,20	Alcol Isopropilico (≈ 80 cc)
-----	0,00	Vetro (100% + 10%)	4,20 + 0,42	Alcol Isopropilico (≈ 90 cc)
Silicone MK TM (25%)	1,00	Vetro (75% + 10%)	3,15 + 0,42	
Silicone MK TM (50%)	2,00	Vetro (50% + 10%)	2,10 + 0,41	
Silicone MK TM (75%)	3,00	Vetro (25% + 10%)	1,05 + 0,41	
Silicone MK TM (100%)	4,00	Vetro (0% + 10%)	0,00 + 0,40	

Tabella 3.3: Dosi e modalità per la sintesi di forsterite con aggiunta di vetro

Si precisa che la percentuale di vetro in eccesso, presente solamente nelle ultime ricette in coppia con il silicone MKTM, è stata sempre pari al 10% del peso globale dei componenti fornitori di silice. Il trattamento ultrasonico è stato compiuto anche in tutti i casi sopra esposti e prolungato all'aumentare della percentuale di polvere vetrosa che era sensibilmente più difficoltosa da portare in soluzione se comparata con il silicone.

Per completezza di informazioni, vanno citate anche un altro paio di formulazioni che hanno visto un tentativo di approccio differente rispetto a quanto già visto per il raggiungimento di un prodotto migliore: una prima nella quale era presente come precursore polimerico una miscela di MKTM e H62CTM con un 25% di forsterite in polvere già ricavata in precedenza, esperimento che ha avuto però un esito negativo in quanto ha dato luogo a pastiglie con evidenti problemi di segregazione ed elevata friabilità per mancanza di consistenza; la seconda variante invece ha permesso di avere dischetti valutabili con le modalità previste ed è consistita nel togliere dalla ricetta un 10% di ossido di magnesio rispetto alla quantità stechiometrica prevista, con l'obiettivo di ridurre il picco di MgO residuo nei manufatti ottenuti.

A conclusione della panoramica sulle varie tipologie di miscele prodotte, in una fase avanzata dei test si è proceduto ad un *refining* calibrato per ottimizzare i risultati in base all'esame delle evidenze empiriche collezionate in precedenza; le formulazioni relative a quest'ultimo stadio della sperimentazione verranno introdotte in maniera approfondita nel capitolo dedicato all'analisi dei dati raccolti.

3.2 Cura della miscela e realizzazione dei campioni

Dopo l'introduzione delle materie prime nei modi e tempi descritti, ed in seguito al trattamento ultrasonico anti-aggregazione, ogni soluzione è stata versata dal *beaker* all'interno di un secondo ampio recipiente, denominato cristallizzatore e subito immessa in una stufa per procedere alla fase di essiccazione della durata tipica di circa 15 ore (permanenza per una nottata) ad una temperatura mantenuta costante e del valore di 60 °C; l'uso del cristallizzatore permette alla miscela liquida di disporsi sulla maggior area superficiale possibile, evitando così il rischio di formazione di strati a diversa altezza che avrebbero la tendenza ad indurre segregazioni od aggregazioni preferenziali.

Al momento dell'estrazione, si evidenzia l'esistenza di uno strato omogeneo sul fondo del cristallizzatore, ad indicare l'assenza dei fenomeni indesiderati precedentemente menzionati. Un'importante annotazione è legata al diverso comportamento dei due polimeri al termine dell'essiccazione: mentre in linea generale i composti derivati da MKTM si presentavano come un mosaico di bastoncini sottili, fragili e ben asciutti poiché totalmente privati del solvente, e quindi

adatti a subire la macinazione, i prodotti risultanti dall'impiego di H62CTM avevano al tatto una consistenza collosa e una maggiore adesività nei confronti delle pareti vetrose del recipiente, a testimonianza del fatto che buona parte del solvente non era evaporata ed era intrappolata nella struttura solida irregolare creatasi. Si rendeva dunque necessario in questa situazione un'ulteriore permanenza nella stufa per un trattamento più intenso e breve, portando la temperatura ad un valore di circa 170-180 °C per un tempo approssimativo di un paio d'ore, trascorso il quale il materiale si rivelava finalmente polverizzabile.

Il passo successivo consisteva come anticipato nella macinazione dei frammenti di dimensioni variabili formati nel processo di essiccazione, versando questi ultimi in un mortaio e macinandoli con un pestello fino al raggiungimento di una polvere molto fine e priva di scaglie o granelli macroscopici. Una volta conseguito un sufficiente quantitativo di tale polvere, giungeva il momento della creazione dei dischetti tramite una tecnica di pressatura a temperatura ambiente: con una dose adeguata, del peso di circa 2 g, si riempiva uno stampo cilindrico opportunamente lubrificato sia per favorire lo scorrimento del maschio impiegato per trasmettere la pressione sia per impedire l'adesione del composto siliconico al metallo, per poi porre il tutto al di sotto di una pressa idraulica, dopo aver però compattato al meglio la polvere per eliminare l'aria eventualmente rimasta intrappolata durante il trasferimento nello stampo. Il macchinario, azionato per mezzo di una leva manuale, andava a collidere con il pistone cilindrico che era a contatto con il materiale, forzandolo verso il basso; si operava in modo da esercitare una pressione intorno ai 20 bar per circa 15 secondi prima di rilasciare la leva ed allentare il carico.



Figure 3.4 e 3.5: Stampo e pistone per la formatura dei campioni (sx) e pressa idraulica per la formatura (dx)

La tecnica in questione permetteva di originare pastiglie dallo spessore assai limitato e dal diametro equivalente a quello interno dello stampo (misurato in 31,35 mm). I campioni sono pressoché sempre risultati ben compatti, resistenti alla manipolazione ed uniformi senza evidenti irregolarità, anche nelle zone di bordo, anche se c'è da ricordare che talvolta, nonostante le precauzioni prese, si manifestavano dei problemi di incollaggio tra dischetto e fondo dello stampo, comunque risolvibili picchiettando lungo tutta la circonferenza dell'area di contatto.

3.3 Trattamenti termici

L'ultima parte del ciclo preparatorio dei campioni è consistita nel sottoporre questi ultimi ad un trattamento termico tra quelli proposti, differenziati tra loro per la diversa temperatura massima raggiunta e per il differente tempo di permanenza a tale temperatura. Nel corso dello studio, sono state sperimentate un elevato numero delle possibili combinazioni di queste due variabili, al fine di ricercare l'accoppiamento ideale per la formazione di forsterite priva di composti secondari indesiderati e per investigare quale dei due aspetti che si potevano controllare dall'esterno avesse l'influenza maggiore sul risultato finale.

I processi in questione erano essenzialmente delle pirolisi effettuate in atmosfera ossidante, in particolare nei casi oggetto di questo elaborato si trattava di aria comune, così da potersi attendere una resa in silice del polimero preceramico equiparabile a quella riscontrata nell'analisi DTA che è servita per determinarla; nel corso del trattamento si conduceva e portava a completamento la reazione del silicone con l'ossido, o gli ossidi, per dare la struttura ceramica finale, contestualmente all'eliminazione di ogni residuo organico ed alla generale densificazione dei manufatti, che al termine appaiono privi di estese porosità, omogenei ed in possesso di buone proprietà meccaniche, pur mantenendo la fragilità tipica di un materiale ceramico.

Per portare i dischetti verdi alle temperature necessarie per la sinterizzazione, si sono utilizzati due forni elettrici, che sono raffigurati appena più in basso: il primo, modello *Carbolite*, era in grado di performare al meglio fino ai 1200 °C mentre l'altro, modello *Elite*, dava la possibilità di agire su un range più ampio, riuscendo a portare l'ambiente interno e di conseguenza i materiali ivi processati fino ad una temperatura massima di 1600 °C.

Come supporto su cui posizionare i campioni si è impiegato un generico blocchetto di materiale ceramico refrattario poroso spolverato con polvere di allumina per impedire la benché minima adesione tra le due superfici a contatto; in alcune prove, per favorire un flusso termico omogeneo sulle pastiglie discoidali, ci si è serviti di un *honeycomb* in cordierite.



Figure 3.6 e 3.7: Forni modello Elite (sx) e Carbolite (dx) utilizzati per i trattamenti termici

Entrambi i forni erano programmabili affinché giungessero alle temperature volute tramite una rampa a velocità di riscaldamento predefinita, con anche la facoltà di stabilire uno o più periodi di mantenimento a temperatura costante, utili per l'omogeneizzazione termica anche all'interno dei dischetti.

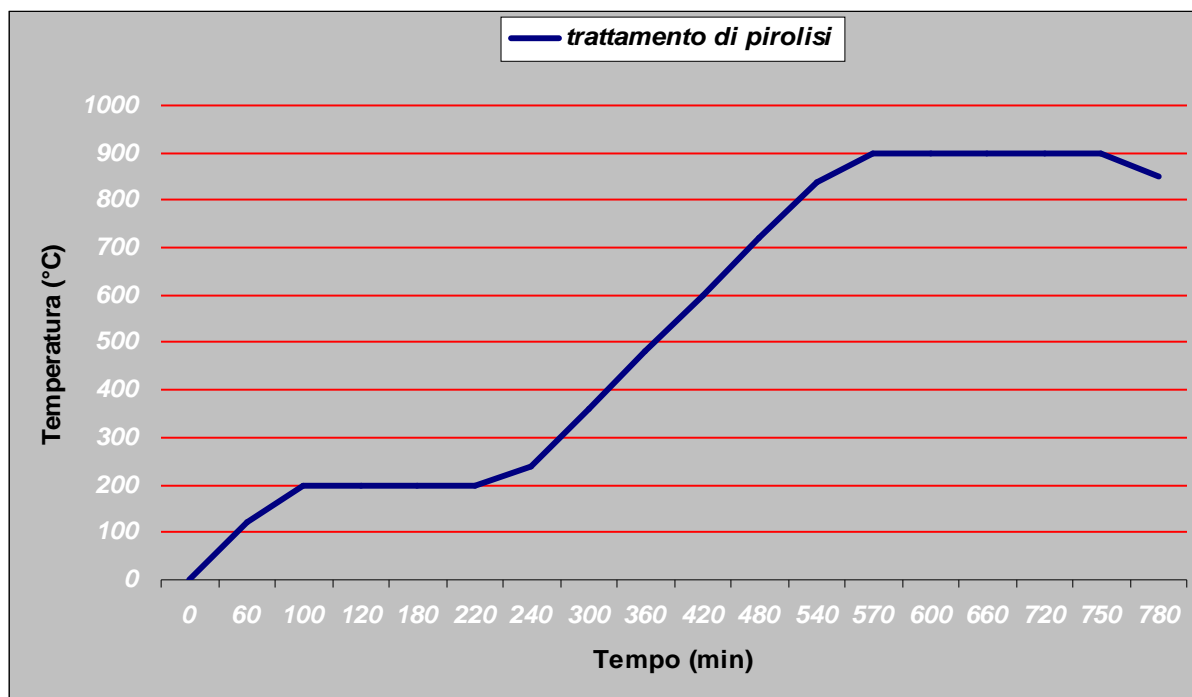


Figura 3.8: Esempio di trattamento termico per i campioni forsteritici

Un esempio di trattamento pirolitico è raffigurato nell'immagine proposta sopra, nella quale appare evidente la scelta di determinati parametri operativi selezionabili tramite l'interfaccia di gestione

programmata del forno; in riferimento al grafico riportato, riferito ad uno degli svariati trattamenti realmente condotti, si può risalire alla scansione degli *steps* costituenti:

- riscaldamento fino a 200 °C con una velocità di 2 °C/min;
- permanenza a tale temperatura per 120 min;
- riscaldamento fino a 900 °C con una velocità di 2 °C/min;
- permanenza a tale temperatura per 120 min;
- raffreddamento per semplice disattivazione delle resistenze elettriche del forno (e quindi dettato dall'inerzia termica del forno).

L'iter seguito è stato a grandi linee lo stesso per tutti i processi studiati e attuati, a variare sono state la temperatura di soglia raggiunta (800, 900, 1000 e più avanti 1100 °C, con un picco massimo a 1350 °C) ed il tempo di stazionamento ad essa (1, 2 o 3 ore). In un paio di casi, auspicando una migliore gradualità del flusso termico sui campioni, si è provato a variare la velocità di incremento di temperature, riducendola ad 1 °C/min nella seconda fase, dopo cioè aver portato il materiale ai 200 °C in maniera canonica.

Capitolo 4

Metodi e Strumenti per la Caratterizzazione dei Campioni Ceramici

Al fine di caratterizzare i campioni ottenuti tramite le diverse ricette di preparazione, sono state condotte indagini che hanno richiesto l'utilizzo di diversi strumenti e macchinari. In particolare, sono state svolte, su almeno un esemplare per ogni formulazione, un'analisi composizionale qualitativa con un'apparecchiatura per la diffrattometria a raggi X (cui talvolta ci si riferirà in seguito con l'acronimo XRD) ed una misura della densità con il metodo di Archimede, con l'aiuto di una bilancia elettronica.

Con queste misurazioni si sono acquisite importanti informazioni, da un lato riguardanti l'identificazione delle fasi cristalline esistenti nei vari casi, dall'altro per quanto concerne la stima della porosità presente nei materiali realizzati.

A seguito di queste prove, su un limitato numero di campioni significativi, sono state eseguite delle analisi supplementari: si è effettuata una osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) per avere un riscontro ed un approfondimento su quanto ricavato dalla diffrattometria a raggi X in merito alla morfologia effettiva delle fasi ed in seguito si sono compiute delle prove di flessione su travicelle, ricavate dai dischi originariamente prodotti, mirate a valutare la resistenza meccanica dei composti ceramici.

4.1 Valutazione della densità

Per la conduzione delle misurazioni che hanno portato a determinare le densità di tutti i ceramici prodotti, ci si è avvalsi di una bilancia elettronica di precisione (sensibilità dell'ordine del decimillesimo di grammo), appositamente approntata per poter operare come una bilancia di Archimede e cioè fornire dati sulle cosiddette masse "reali" ed "apparenti", che hanno poi permesso di calcolare la densità per mezzo della massa effettivamente pesata e del volume stimato.

A tal proposito, sul piatto della bilancia è stato posto un recipiente cilindrico riempito con acqua distillata (in modo tale da poter assumere la densità del mezzo di immersione pari ad 1 Kg/dm^3), sormontato da un cestello forato in vetro, il quale rimaneva sospeso nel mezzo acquoso grazie ad un semplice filo legato alla struttura ad arco sovrastante. Questo cestello era in grado di alloggiare al suo interno i frammenti dei dischetti originali (suddivisi in quarti, per quanto possibile di superficie simile) che, dopo essere stati pesati a secco, sul piatto della bilancia, venivano posti in tale contenitore, risultando così completamente introdotti nel liquido: tramite questa operazione si poteva leggere sul display elettronico il valore della massa “apparente”.

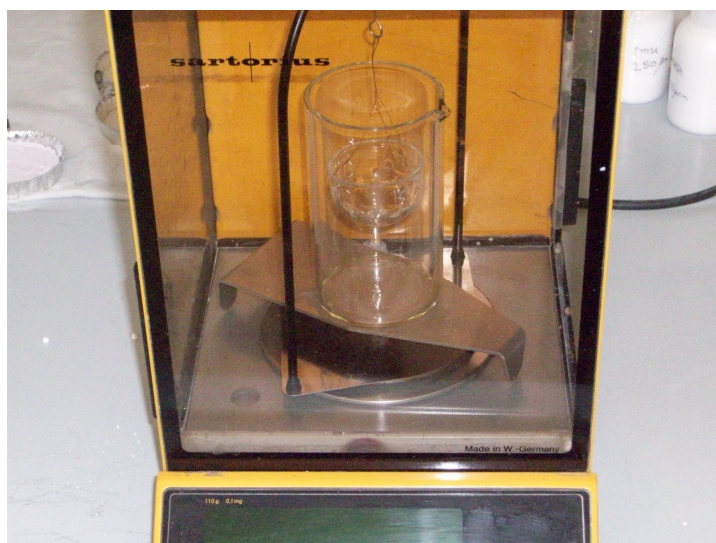


Figura 4.1: Allestimento per la misurazione della densità mediante metodo di Archimede

Una volta concluse queste valutazioni, grazie alla derivazione dalla formula che introduce la spinta di Archimede, il volume di ogni pezzetto di disco poteva venire espresso attraverso la relazione:

$$V = \frac{(m - m')}{\rho_{liq}}$$

nella quale m rappresenta la massa “reale” (pesata a secco) e m' è la massa “apparente” (misurata in acqua); a denominatore appare la densità del liquido ρ_{liq} che nel caso in esame ha però valore pari ad 1 e si può quindi trascurare nella successiva espressione della densità ove si utilizza tale volume. Infatti, risulta ora possibile calcolare la densità del campione, ricordando che questa altro non è che il rapporto tra la massa ed il volume di un corpo e quindi, sostituendo quando trovato, si ottiene:

$$\rho = \frac{m}{(m - m')}$$

Per ognuna delle composizioni formulate si è riservato un dischetto (in alcuni casi due di essi) per le prove in questione e lo si è frantumato in quattro quarti che sono stati singolarmente pesati secondo

le modalità precedentemente descritte, a secco ed in acqua, ricavando quindi quattro coppie di valori per m ed m' grazie alle quali si sono ricavati quattro dati di densità. Il valore finale attribuito ad ognuno dei campioni discoidali, in ultima analisi, è stato determinato dalla media dei valori ottenuti dalle misurazioni sui relativi frammenti costituenti.

4.2 Diffrazione a raggi X

Un elemento discoidale, rappresentante di una serie di campioni di uguale formulazione ed ottenuti mediante le medesime condizioni di trattamento, è stato preservato, per tutte le serie prodotte, allo scopo di analizzarlo tramite un macchinario per la diffrazione ai raggi X.

La tecnica specifica adottata si definisce sinteticamente XPRD (X-ray powder diffraction): infatti, prima di essere testato, il materiale veniva sbriciolato manualmente con un pestello, fino ad ottenere una polvere assai fine e priva di grani grossolani, adatta per essere deposta sul portacampioni circolare (in realtà cilindrico, ma dallo spessore molto limitato), con l'accortezza di livellare al meglio e compattare, con un semplice vetrino, il sottile strato deposto, per evitare che la presenza di piccole buche o asperità sulla superficie potesse inficiare l'accuratezza della misurazione; la polvere posizionata in questo modo si comporta come un reticolo diffrattivo per la radiazione incidente.

La diffrazione, ovvero il fenomeno che rende possibile effettuare questa tipologia di prove, è dovuta essenzialmente all'esistenza di determinate relazioni di fase fra più onde appartenenti ad un fascio; si hanno differenze nei cammini percorsi dai vari raggi incidenti su di un singolo cristallo appartenente ad una struttura policristallina, come esemplificato nella figura seguente:

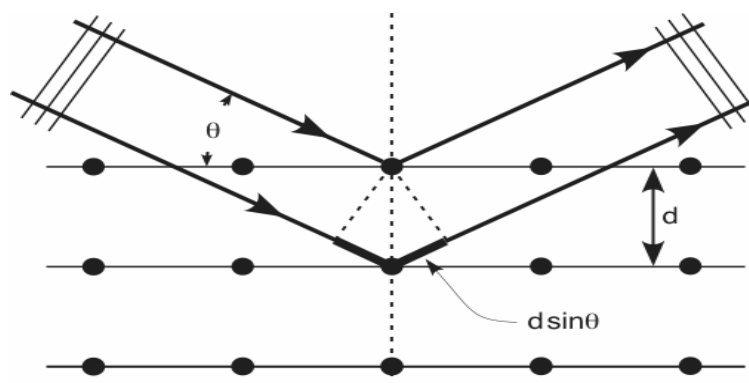


Figura 4.2: Diffrazione di raggi X da parte di un reticolo cristallino

Nella rappresentazione schematica è riportata la sezione di un cristallo avente gli atomi arrangiati secondo i parametri del proprio reticolo e disposti lungo una famiglia di piani paralleli sovrapposti e spazati di una distanza d . In questa configurazione, per un fascio monocromatico di raggi X anch'essi paralleli di lunghezza d'onda λ , incidenti ad un angolo θ , si ha una differenza di cammino

percorso tra due raggi che colpiscono due piani consecutivi pari a $2d \cdot \sin \theta$; se questa differenza è un multiplo intero della lunghezza d'onda si ottiene un'interferenza costruttiva che provoca un rafforzamento nell'intensità dei raggi riflessi nella direzione descritta dall'angolo θ . Le considerazioni sopra espresse vengono riassunte dalla legge di diffrazione di Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

nel momento in cui questa relazione risulta soddisfatta, si ha per l'appunto quell'interferenza costruttiva che si manifesta concretamente nell'aumento di intensità della radiazione che giunge al rivelatore per il corrispondente angolo θ .

Nel metodo a polveri, le particelle costituenti il campione sono orientate in maniera casuale rispetto al fascio incidente, col risultato che ogni famiglia di piani cristallini è in grado di poter riflettere: si ha una situazione equivalente al far ruotare ogni singolo cristallo attorno a tutti gli assi possibili.

Dalla legge di Bragg si è però in grado di stabilire solamente secondo quali direzioni si avranno i massimi di diffrazione, ma essa non fornisce informazioni a riguardo dell'intensità delle radiazioni diffratte e della larghezza dei picchi che invece dipendono dalla disposizione degli atomi nella cella elementare: in generale, all'aumentare del grado di cristallinità del campione e dello spessore dei cristalli, si visualizzano nello spettro segnali più intensi e più risolti (picchi più snelli).

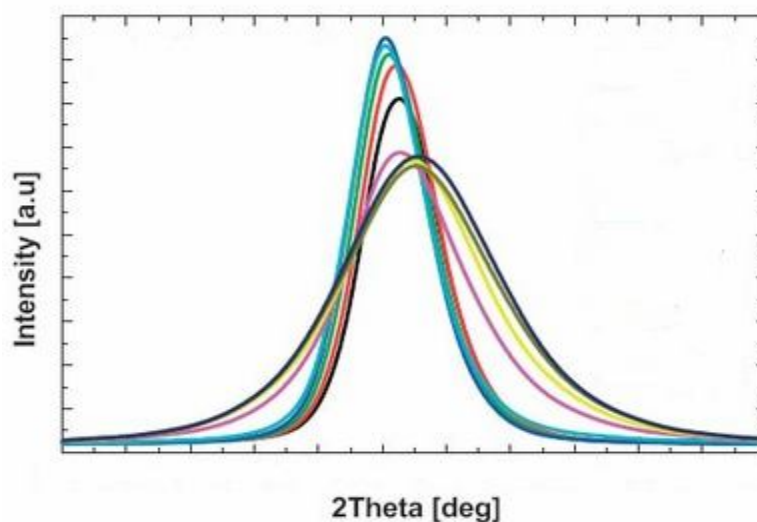


Figura 4.3: Visualizzazione grafica della larghezza di picchi di diffrazione

Nelle rilevazioni oggetto di questo elaborato, il macchinario utilizzato è stato impostato secondo prefissati parametri operativi inerenti l'ampiezza angolare della scansione e la metodologia per il conteggio della radiazione in grado di colpire il rivelatore; per l'intervallo di analisi rispetto all'angolo 2θ , sono stati scelti come estremi inferiore e superiore rispettivamente 15 e 60 gradi, mentre guardando al passo di scansione si è scelto di operare in modalità discontinua, ossia secondo

steps di 0.05 gradi nei quali il braccio del detector sostava per 3 secondi (tempo di conteggio) nella posizione raggiunta prima di compiere il movimento successivo.

I dati acquisiti secondo la predetta procedura sono stati quindi raccolti in una serie di diffrattogrammi, realizzati diagrammando l'intensità del raggio diffratto, trasmessa in output come numero di conteggi totali nei 3 secondi di permanenza del rilevatore in una specifica posizione angolare, rispetto all'angolo di diffrazione stesso, 2θ .

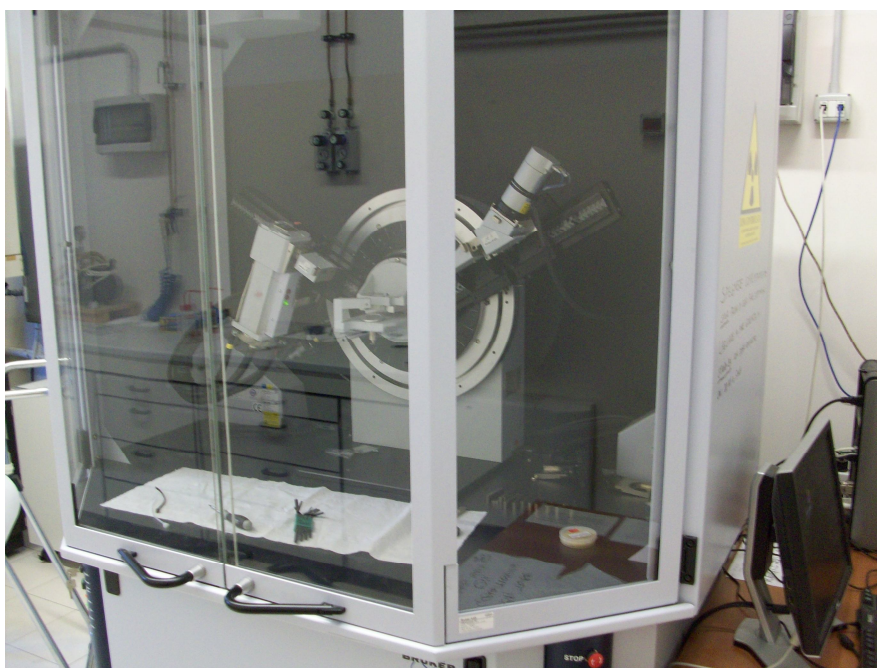


Figura 4.4: Macchinario per l'analisi XRD

Per analizzare compiutamente le misure condotte con l'ausilio del diffrattometro, si è fatto uso di due software atti a ricavare informazioni utili dai meri valori numerici ottenuti in prima istanza.

Il primo di essi, *Qtiplot* [27], è un programma sviluppato per l'analisi dei dati e per la produzione di grafici scientifici; grazie alla funzione di importazione di dati in formato *ASCII*, si sono prodotti i diagrammi sui quali sono state effettuate le opportune rilevazioni e comparazioni, data la possibilità di sovrapporre i vari grafici risultanti o semplicemente di operare uno *shift* lungo l'asse verticale del sistema cartesiano per avere una visualizzazione d'insieme dei risultati afferenti a prove affini.

Il secondo supporto informatico adoperato per l'interpretazione degli esiti numerici è stato il software *Match!* [28], il cui impiego si è reso necessario per il confronto dei diffrattogrammi dei composti testati con quelli, presenti nel database (*ICSD*), relativi a cristalli noti esistenti ed in esso catalogati; tale programma può venire sfruttato per la caratterizzazione degli spettri XRD, in particolare per condurre analisi qualitative e quantitative dei composti presenti nei campioni esaminati.

Nel lavoro svolto, l'attenzione si è focalizzata sull'aspetto qualitativo che rivestiva l'interesse principale nell'indagine sviluppata: lo studio è consistito nell'individuazione delle fasi cristalline che danno origine, ognuna con un proprio contributo visibile sotto forma di picchi di diffrazione a precisi valori di angolo di rilevazione, allo spettro globale. La procedura di analisi constava di alcune fasi principali ripetute in ogni occasione:

- selezione manuale degli elementi che, essendo stati utilizzati nella preparazione, avrebbero dovuto costituire le fasi: il software operava una cernita preliminare andando ad escludere tutte le fasi in archivio che non contenevano gli elementi indicati;
- classificazione delle fasi così isolate secondo due parametri: l'indice che valuta la percentuale di picchi del diffrattogramma del database che corrispondono a quelli sperimentali oppure quello che definisce il rapporto tra l'intensità dei picchi acquisiti empiricamente e quelli correlabili allo spettro archiviato;
- scelta manuale delle strutture, tra quelle ordinate, che presentavano un *fit* migliore con il diffrattogramma sperimentale.

Con questa metodologia si è riusciti a risalire ai composti cristallini presenti nei ceramici creati e in base ai riscontri verificati si sono affinate le preparazioni via via messe in produzione, con lo scopo di eliminare le fasi indesiderate ed incrementare la quantità di quelle ricercate.

4.3 Prove di resistenza a flessione

Per caratterizzare i materiali ceramici realizzati anche dal punto di vista meccanico, si sono portate a termine, su sezioni di esemplari ritenuti interessanti, alcune prove di resistenza a flessione con la macchina universale Instron UTM 1121.

Prima di procedere al test, è stato necessario approntare i campioni per portarli ad avere le caratteristiche geometriche necessarie e conformi a quanto richiesto dal macchinario a disposizione; innanzitutto, sia sulla piastrella a base rettangolare (di dimensioni 51x35x6 cm) sia sul dischetto che si sono presi in esame, sono stati praticati dei sezionamenti trasversali per mezzo di una taglierina meccanica a lama circolare; in questo modo si sono conseguiti un certo numero di provini dalla forma approssimativa di parallelepipedi sviluppati maggiormente in senso longitudinale, con spessore e larghezza piuttosto esigui. Per conferire ai solidi prodotti una struttura più netta e definita, successivamente si sono usati tre piatti diamantati rotanti per marcare gli spigoli delle travicelle e per lucidarne a specchio le superfici più estese; quanto detto è risultato valido per le partizioni provenienti dalla piastrella rettangolare, mentre per i frammenti del dischetto, avendo già

quest'ultimo uno spessore originario molto ridotto, si è semplicemente provveduto a rifinire le superfici superiore e inferiore (i pezzi creati avevano forma all'incirca rettangolare, con i lati corti leggermente incurvati perché coincidenti con parti della circonferenza del disco di partenza).

Una volta completata la preparazione dei provini, ne sono stati registrati tutti i connotati dimensionali, ovvero lunghezza, larghezza e spessore, eseguendo le misure con un calibro digitale dalla sensibilità dell'ordine del micron.

Ultimate le operazioni preliminari, si è passati allo svolgimento dei test veri e propri: i parallelepipedi venivano collocati sui due appoggi, posti ad una certa distanza l'uno dall'altro, in modo da garantire una determinata *luce libera* per le barrette su di essi posizionate, e sporgenti dal piatto inferiore, fisso, della macchina; il piatto superiore invece, collegato ad una traversa mobile, presentava al centro un cuneo, con la parte acuminata rivolta verso il basso, che nella discesa andava a caricare in mezzera il provino, perpendicolarmente al suo asse longitudinale. Impostata la velocità di movimento della traversa mobile, una volta che il cuneo entrava in contatto con il campione, il macchinario registrava uno sforzo proporzionale allo spostamento fissato nell'unità di tempo. Una cella di carico, posta nella zona superiore, produceva quindi un segnale elettrico di intensità direttamente proporzionale alla forza esercitata sulla barretta istante per istante; tale segnale veniva quindi inviato ad un computer collegato e, opportunamente elaborato, poteva essere visualizzato su di un monitor. La situazione in cui si trovava il campione si poteva schematizzare nel modo evidenziato nella figura sottostante:

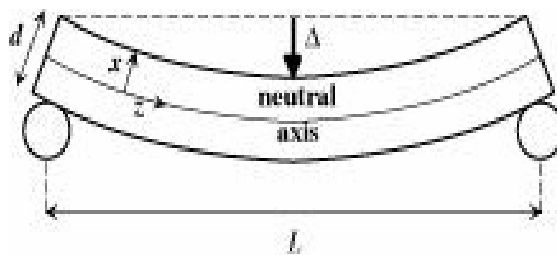


Figura 4.5: Schema per la prova di flessione in tre punti

Dalla teoria della trave di De Saint Venant, che può essere applicata in questo frangente, si deriva che la sollecitazione unitaria a flessione massima $\sigma_{f, \max}$ è stimabile, note le caratteristiche geometriche dell'oggetto caricato, a partire dalla conoscenza del carico applicato su di esso secondo la formula:

$$\sigma_{f, \max} = \frac{M_{f, \max} \cdot y_{\max}}{J}$$

dove $M_{f, \max}$ è il momento flettente massimo, sperimentato nel punto centrale rispetto alla distanza tra i due appoggi e risulta essere la metà del prodotto della forza premente F per la semilunghezza

$l/2$ (e quindi globalmente risultante pari a $F \cdot l/4 \text{ Nm}$); y_{max} è la distanza massima, per un punto appartenente alla trave, dall'asse neutro ed è uguale alla metà dello spessore, $t/2 \text{ m}$; J è il momento d'inerzia della sezione rispetto all'asse neutro e vale, essendo quest'ultima nel nostro caso rettangolare, $(w \cdot t^2)/12 \text{ m}^4$.

Nota questa relazione matematica, si era in grado di calcolare la resistenza a flessione inserendo nell'espressione il valore del carico di rottura, F_{rott} , fornito dal macchinario al termine della prova; l'equazione finale, una volta effettuate le opportune semplificazioni, appare nella forma:

$$\sigma_{rott} = \sigma_{max} (F_{rott}) = \frac{3}{2} \frac{F_{rott} \cdot L}{w \cdot t^2}$$

Essendo la trattazione riguardante composti ceramici, il comportamento evidenziato dai test meccanici è stato essenzialmente riconducibile, come era lecito attendersi, a quello dei generici materiali fragili, caratterizzato da una rottura improvvisa al termine del tratto lineare elastico, con susseguente impossibilità di sopportare il benché minimo sforzo applicato.

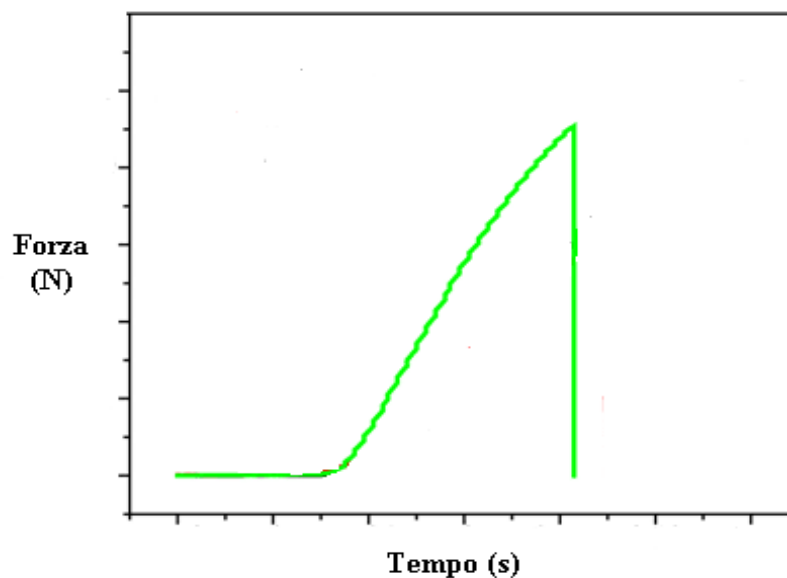


Figura 4.6: Grafico standard per prove di carico in flessione su provini ceramici

Ovviamente, si è preso in considerazione come valore di F_{rott} quello corrispondente al culmine della curva di carico fornita, dopo l'elaborazione dei dati acquisiti dalla macchina, nel diagramma forza contro tempo, che in ognuna delle prove è risultato avere un aspetto del tutto simile a quanto riportato nella Figura 4.6; i secondi iniziali, nei quali non veniva registrata alcuna forza agente sul campione, erano necessari alla traversa per completare la sua discesa libera fino ad arrivare al punto di contatto con la faccia superiore della travicella.

Sia per i provini derivanti dalla piastrina, sia per quelli provenienti dal dischetto, il dato conclusivo tabulato per la resistenza meccanica è il risultato della media effettuata sui valori ottenuti durante la serie di misurazioni.



Figura 4.7: Macchina Instron UTM1121 impiegata nelle prove di flessione

4.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Un insieme ristretto di campioni, scelti tra i più rappresentativi del comportamento dei ceramici in risposta ai trattamenti operati, sono stati analizzati attraverso un microscopio elettronico a scansione (noto con l'acronimo SEM), con l'intento di ricavare informazioni connesse alla morfologia e alla dimensione delle fasi cristalline riscontrate, oltre che a sondare la possibile presenza di fase amorfa.

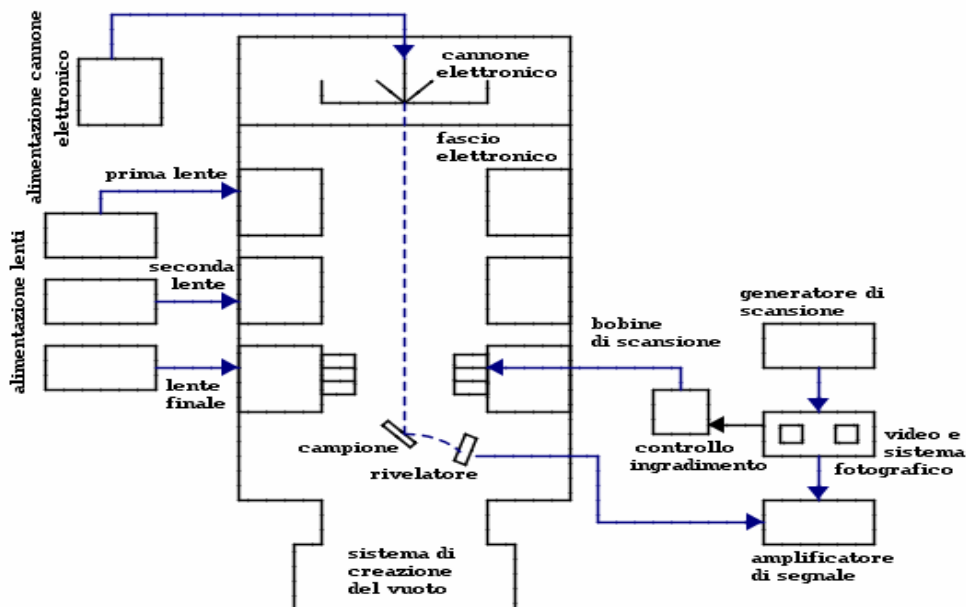


Figura 4.8: Schema di funzionamento del microscopio elettronico a scansione

Precedentemente rispetto alla collocazione dei dischetti ceramici sull'apposito supporto all'interno del microscopio, è stato necessario procedere ad una efficace pulizia dell'intera area esposta

attraverso un lavaggio ultrasonico per rimuovere la polvere o altri agenti estranei; inoltre si è dovuto ricoprire la superficie dei campioni con un sottile ed uniforme strato di particelle metalliche per evitare il fenomeno dell'accumulo di cariche elettriche, essendo i provini ceramici incapaci di condurre la corrente, che avrebbe provocato un disturbo della visualizzazione, sottoforma di distorsioni dell'immagine o contrasti anomali in essa. Lo spessore della patina deposta deve necessariamente essere minimizzato per quanto possibile, sicché non si alteri od oscuri la topografia superficiale dell'oggetto osservato.

L'immagine che viene prodotta grazie al SEM si origina facendo compiere ad un fascio di elettroni focalizzato e sottile un movimento di esplorazione, definito scansione, di una porzione della superficie del campione e rappresentando su di uno schermo l'intensità con cui gli elettroni (secondari o retrodiffusi a seconda della modalità operativa prescelta) vengono emessi in funzione della posizione. Ciò che si consegue, per mezzo della sincronizzazione della scansione da parte della sonda elettronica e dello spostamento dello spot sullo schermo, è una mappatura puntuale dell'intensità di emissione delle particelle cariche negativamente ovvero, in forma sequenziale, una corrispondenza biunivoca punto per punto tra il monitor e un'area della superficie del campione.

La risoluzione delle immagini permessa da questa speciale tecnica di visualizzazione microscopica è molto elevata, dell'ordine dei 100 μ e si possono realizzare ingrandimenti su una vasta gamma, dai 10X fino anche a 100000X.

Capitolo 5

Presentazione ed Analisi dei Risultati Sperimentali

In questo capitolo verranno presentati i risultati più significativi ricavati dalle varie prove svolte in laboratorio, principalmente inerenti la composizione e la densità dei composti realizzati, raggruppati nei vari paragrafi con l'intento di mantenere una certa raffrontabilità dei dati, anche se la consistente varietà di miscele preparate per i campioni e di trattamenti a cui questi sono stati sottoposti lascia aperte molte possibilità per effettuare confronti e paragoni.

Nell'esposizione il filo conduttore sarà dato dalla sequenza cronologica degli studi svolti, a rimarcare l'importanza rivestita dall'acquisizione di conoscenze fatta durante il cammino sperimentale percorso che ha permesso di affinare la ricerca verso i risultati sperati.

5.1 Formulazioni con silicone e filler primario

L'attività pratica ha avuto il suo inizio con la realizzazione di campioni la cui miscela preparatoria è stata concepita per avere un prodotto finale consistente in pura forsterite, naturalmente assumendo una conversione ideale di tutti i componenti senza residui delle materie prime, ossia uno dei tipi di silicone e l'ossido di magnesio, nell'oggetto finale.

Per questa prima serie di prove, si sono create miscele ciascuna contenente una sola qualità di silicone, MKTM o H62CTM, senza fillers secondari; lo studio ha previsto un andamento parallelo tra i trattamenti termici cui venivano sottoposti i dischetti derivati da un polimero preceramico e quelli ottenuti dall'altro, per verificare le differenze di comportamento a parità di tempo e temperatura del processo pirolitico. Come riportato nella tabella 4.1, sono stati testati tutti i possibili accoppiamenti tra le tre temperature massime prescelte (800, 900 e 1000 °C) ed i tre tempi di permanenza a detti valori (1, 2 e 3 ore) per un totale di nove esiti per ogni formulazione con MKTM ed altrettanti per ogni miscela con H62CTM. In un tempo successivo si sono voluti vedere gli esiti anche a 1100 °C ed in questo scenario si sono scelti i tempi di 1 ora e 3 ore per annotare la tendenza del

comportamento. La prima valutazione riguarda le dimensioni ed il peso, misurati appena dopo la pressatura a freddo e poi in seguito al trattamento.

Formulazioni con MK™	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Pre-Trattamenti Termici											
Campione N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Peso (g)	1,90	1,95	1,96	1,90	1,98	2,01	2,00	1,98	2,07	1,95	1,97
Altezza (mm)	1,56	1,59	1,70	1,73	1,65	1,66	1,68	1,68	1,73	1,63	1,66
Diametro (mm)	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35
Post-Trattamenti Termici											
Peso (g)	1,69	1,77	1,78	1,69	1,76	1,78	1,76	1,74	1,83	1,72	1,72
Altezza (mm)	1,35	1,40	1,52	1,38	1,45	1,51	1,46	1,48	1,52	1,45	1,43
Diametro (mm)	28,23	28,02	28,09	27,91	27,95	27,84	28,07	28,07	27,98	28,09	27,64
Variazione %											
Peso (g)	11,05	9,23	9,18	11,05	11,11	11,44	12,00	12,12	11,59	11,79	12,69
Altezza (mm)	13,46	11,95	10,59	20,23	12,12	9,04	13,10	11,90	12,14	11,04	13,86
Diametro (mm)	9,95	10,62	10,40	10,97	10,85	11,20	10,46	10,46	10,75	10,40	11,83
Formulazioni con H62C™	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Pre-Trattamenti Termici											
Campione N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Peso (g)	2,03	2,00	1,96	1,98	1,98	1,99	2,04	1,97	2,03	1,98	1,97
Altezza (mm)	2,15	2,06	2,02	2,04	1,99	1,98	2,05	1,98	2,10	2,06	1,98
Diametro (mm)	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35
Post-Trattamenti Termici											
Peso (g)	1,52	1,51	1,48	1,47	1,48	1,49	1,53	1,46	1,50	1,46	1,44
Altezza (mm)	1,76	1,81	1,76	1,78	1,70	1,69	1,69	1,70	1,82	1,76	1,67
Diametro (mm)	25,59	25,31	25,19	24,75	25,22	25,44	25,47	25,19	25,28	25,07	24,80
Variazione %											
Peso (g)	25,12	24,50	24,49	25,76	25,25	25,13	25,00	25,89	26,11	26,26	26,90
Altezza (mm)	18,14	12,14	12,87	12,75	14,57	14,65	17,56	14,14	13,33	14,56	15,66
Diametro (mm)	18,37	19,27	19,65	21,05	19,55	18,85	18,76	19,65	19,36	20,03	20,89

Tabella 5.1: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati con i due diversi silicioni

Dall'osservazione della tabella appare come prima evidenza il ritiro decisamente più corposo da parte dei dischetti prodotti con H62CTM, misurato come leggermente più accentuato lungo il piano circonferenziale rispetto alla contrazione lungo lo spessore, che si accompagna anche ad una più drastica diminuzione di peso rispetto ai campioni da MKTM; è interessante notare come il calo nel peso segua un andamento che poteva essere prevedibile, ovvero incrementa mediamente, seppur in maniera contenuta, al crescere della temperatura di trattamento. L'influenza del tempo di permanenza non pare essere così forte sull'entità delle contrazioni lineari (e di conseguenza volumetriche) misurate, pur essendo da sottolineare che alla massima temperatura, 1100 °C, un mantenimento di tre ore fornisce una variazione dei parametri considerati abbastanza più marcata rispetto ad uno di una sola ora, fatto che non si rileva invece con regolarità per le temperature più basse.

Riguardo alle densità, valutate tramite una bilancia di Archimede, gli esiti sono riassunti nella tabella 5.2:

Formulazioni con MK TM	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Densità 1 (g/cm ³)	2,472	2,567	2,480	2,475	2,743	2,424	2,299	2,412	2,738	3,278	2,966
Densità 2 (g/cm ³)	2,445	2,333	2,290	2,472	2,623	2,629	2,334	2,618	2,728	2,809	2,775
Densità 3 (g/cm ³)	2,412	2,318	2,846	2,546	2,711	2,389	2,268	2,552	2,656	2,585	2,768
Densità 4 (g/cm ³)	2,474	2,314	2,553	2,481	2,923	2,568	2,569	2,712	2,664	2,612	2,628
Densità media (g/cm ³)	2,451	2,383	2,542	2,494	2,750	2,503	2,368	2,574	2,697	2,821	2,784
Deviazione Standard	0,029	0,123	0,231	0,035	0,126	0,115	0,137	0,126	0,042	0,321	0,139
Formulazioni con H62C TM	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Densità 1 (g/cm ³)	2,688	2,198	2,350	3,189	2,329	2,539	2,845	2,245	2,481	2,713	2,357
Densità 2 (g/cm ³)	2,653	2,402	2,540	2,222	2,207	2,547	2,065	2,592	2,657	2,466	2,289
Densità 3 (g/cm ³)	2,502	2,716	2,177	2,252	2,799	2,567	2,393	2,563	2,192	2,723	2,524
Densità 4 (g/cm ³)	2,349	2,325	2,930	2,379	2,402	2,657	1,964	2,779	2,773	2,863	2,980
Densità media (g/cm ³)	2,548	2,410	2,499	2,511	2,434	2,578	2,317	2,545	2,526	2,691	2,538
Deviazione Standard	0,155	0,221	0,323	0,457	0,256	0,054	0,397	0,222	0,253	0,165	0,311

Tabella 5.2: Densità misurate per i campioni in forsterite pura

I quattro valori sono frutto delle altrettante sezioni nelle quali sono stati suddivisi i dischetti per dare luogo alla prova e le eventuali elevate deviazioni standard dalla media calcolata si possono attribuire con tutta probabilità alla disomogeneità locale nei campioni che portava ad avere zone a densità più alta rispetto ad altre in cui si venivano a trovare porosità in concentrazione superiore alla media. Uno sguardo d'insieme alla tabella permette innanzitutto di vedere come, seppure con fluttuazioni, dovute anche al metodo utilizzato, la densità tende gradualmente ad incrementare con la temperatura, mentre il tempo gioca un ruolo secondario, che però sembra diventare rilevante attorno ai 1000 °C, dove si registra, per entrambi i siliceni, un minimo nella densità media per un'ora di mantenimento, dal quale si risale rapidamente non appena viene prolungata la durata del mantenimento. Anche il livello massimo, pur non coincidendo in valore assoluto, con una leggera prevalenza per il campione ottenuto con la formulazione avente tra le materie prime il polimero MKTM, si raggiunge in entrambe le serie al trattamento a 1100 °C nell'arco di un'ora.

In tutti i casi comunque, si riscontra una discrepanza in negativo rispetto al valore teorico di densità della forsterite, pari a circa 3,27 g/cm³, dell'ordine del 20% o poco più, con le formulazioni migliori da questo punto di vista che si attestano attorno al 15% di differenza rispetto al risultato ottimale.

A questo punto della presentazione è utile accennare anche all'aspetto visivo dei campioni non appena estratti dal forno, che ha costituito un altro strumento di indagine e di selezione del tracciato da intraprendere: infatti, andando oltre i dati numerici appuntati non troppo dissimili, la parvenza dei dischetti confezionati risultava costantemente diversa a seconda del polimero preceramico utilizzato. Il silicone MKTM dava origine ad oggetti tendenzialmente dalla superficie liscia e regolare ma con una leggera propensione all'incurvatura e soprattutto a rischio di cricatura, che talvolta si palesava sottoforma di crepe di estensione limitata (pochi millimetri); d'altro canto, i manufatti conseguiti con l'uso di H62CTM mantenevano pressoché sempre la loro integrità strutturale, presentavano una superficie fortemente contraddistinta da rugosità nella quale si potevano scorgere già ad occhio nudo alcuni grani di dimensioni abnormi che arrivavano ad emergere ad una delle estremità dello spessore. Inoltre, questi ultimi risultavano al tatto più adesivi, indice questo verosimilmente di un non totale completamento delle reazioni previste per l'ottenimento del ceramico e legate probabilmente alla natura liquida del silicone.

Un ulteriore e molto importante esito per il confronto dei vari campioni è disceso dalla loro analisi tramite il macchinario XRD, che ha permesso di ricavare una serie di diffrattogrammi dai quali riconoscere che tipo di strutture cristalline si erano formate nel corso dei trattamenti e di rilevare l'eventuale presenza di residui di ossido di magnesio, andando a controllare l'altezza del rilievo rispetto alla base del diffrattogramma in corrispondenza all'angolo dove si trova il picco principale per la sua struttura cristallina.

Non sarebbe proficuo riportare tutti i grafici prodotti, grazie all'importazione dei dati del macchinario tramite il software *Qtiplot*, quindi ci si limiterà ad esibire un limitato numero di essi (e ciò vale anche per le categorie di formulazioni che verranno prese in esame più avanti) nei quali vengono posizionate più linee, ognuna relativa ai risultati forniti dall'analisi di campioni sottoposti a trattamenti uguali ma prodotti con silicioni diversi, oppure confronti tra miscele dello stesso tipo e nelle quali una delle due variabili (tempo o temperatura) variava al restare costante dell'altra.

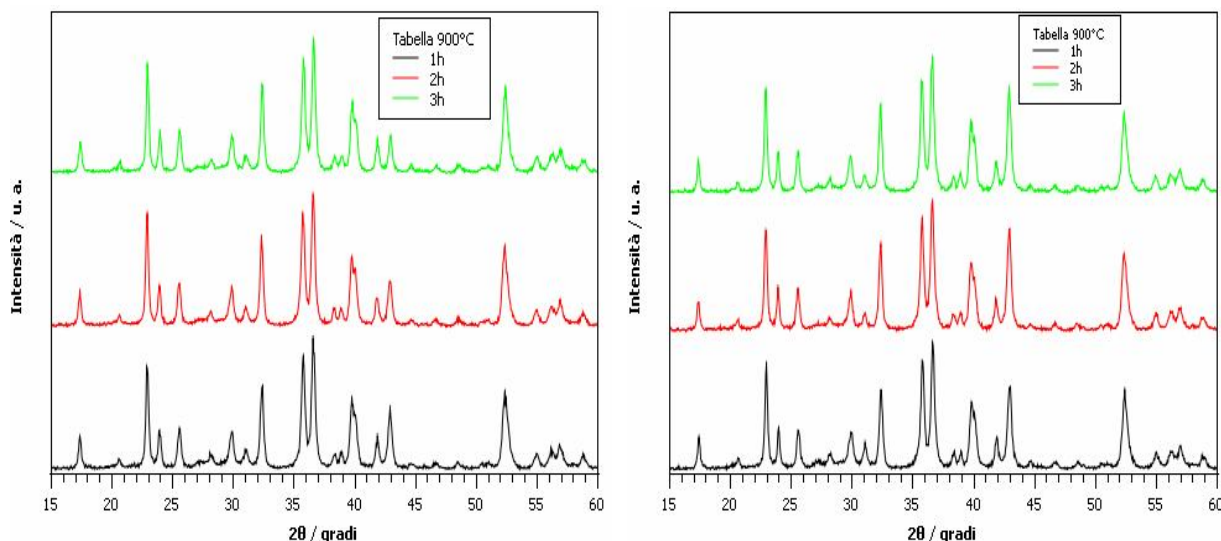


Figure 5.1 e 5.2: Confronto di diffrattogrammi a temperatura di trattamento costante e tempo di mantenimento variabile per campioni con MKTM (sx) e H62CTM (dx)

Le due figure proposte sopra sono esemplificative del metodo di indagine seguito, volto ad identificare le migliori condizioni di accoppiamento tempo-temperatura, che non potevano essere assunte come universali per entrambi i polimeri, in quanto essi dimostravano nel corso delle prove di avere un comportamento differente, seppure non in maniera troppo spiccata.

La fase di elaborazione dei dati è stata principalmente volta a quantificare due connotati assai significativi per la valutazione della bontà del lavoro sviluppato:

- l'entità, stabilita in base al numero di conteggi del macchinario, del picco principale della forsterite, posizionato a 36,65°, che si ambiva a massimizzare;
- l'entità, stimata in modo analogo, del picco principale dell'ossido di magnesio, posizionato a 43,00°, che in quanto residuo indesiderato andava minimizzato.

Per questo motivo, sono stati effettuati confronti visivi tra tutti i possibili grafici comparativi, sia a temperatura costante (ognuno dei quali conteneva tre diffrattogrammi relativi ai tre tempi di permanenza scelti) sia a tempo costante (quattro diffrattogrammi, tanti quanti le temperature testate) tenendo separati i risultati attinenti al preceramico MKTM da quelli provenienti da H62CTM; sono poi

stati realizzati grafici come quello rappresentato in figura 5.3, che mettevano a diretto confronto due campioni sottoposti al medesimo trattamento ma ottenuti uno con un silicone ed uno con l'altro, così da poter percepire l'influenza di questa terza variabile, di tipo composizionale.

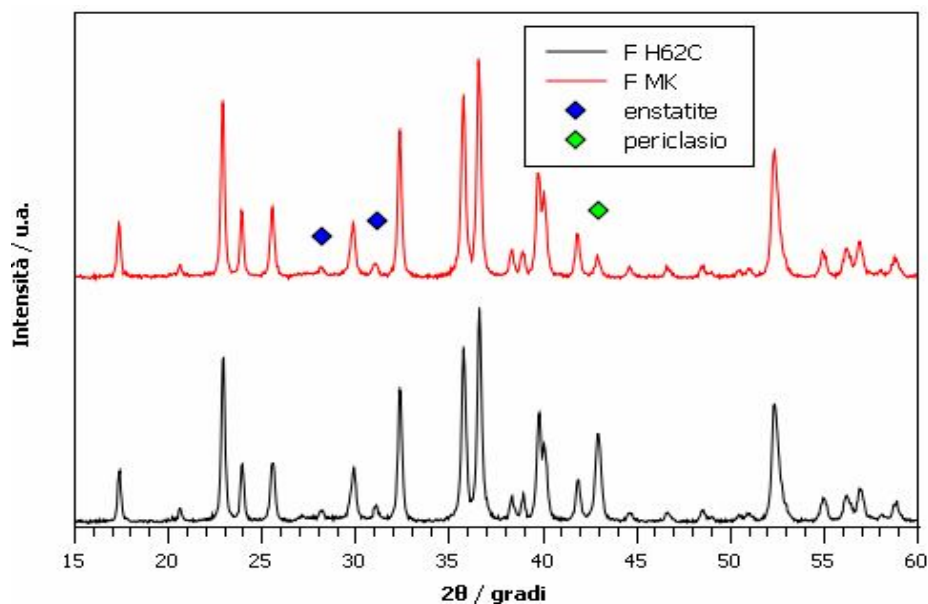


Figura 5.3: Confronto tra i diffrattogrammi prodotti dai campioni derivati dai due siliconi per trattamento a 1000 °C per 2 ore

Il confronto condotto nello stadio di analisi ha permesso di trarre importanti conclusioni in merito al prosieguo della sperimentazione. La prima riguarda il valore stimato di MgO rimanente all'interno dei campioni: come si può vedere dalle figure poste più in basso, create linearizzando i grafici in base ai punti noti, c'è da notare una condotta diversa da parte di MKTM rispetto a H62CTM.

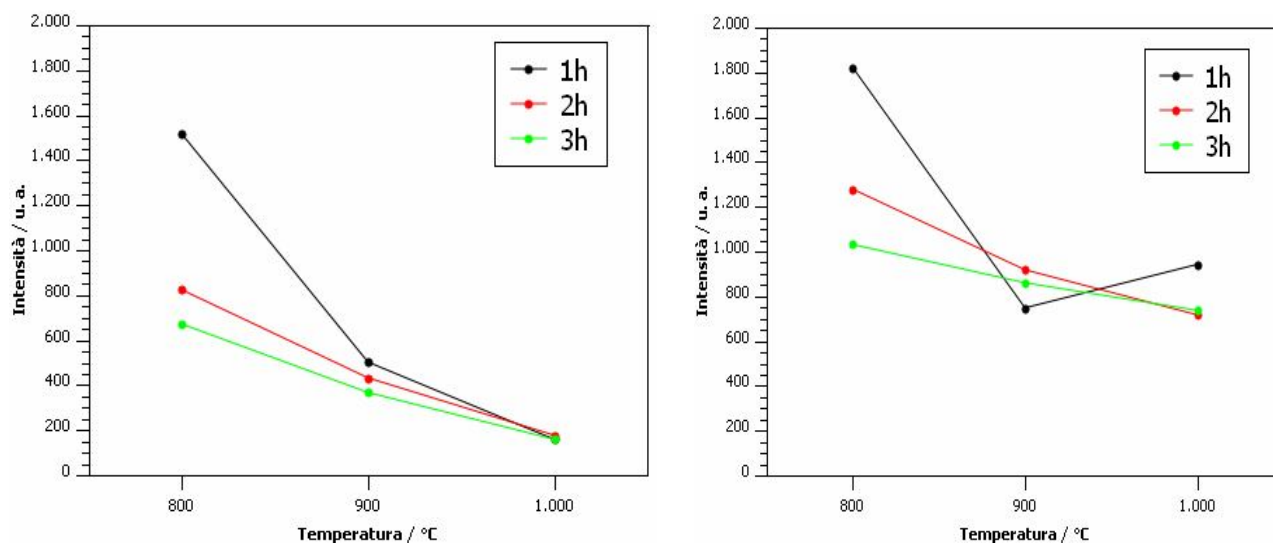


Figure 5.4 e 5.5: Entità del picco principale del MgO dopo i vari trattamenti in presenza di silicone MKTM (sx) e H62CTM (dx)

L'andamento in entrambi i casi è diretto verso una diminuzione del valore del picco principale dell'ossido di magnesio e di conseguenza del quantitativo residuo ipotizzabile. A temperature inferiori, attorno agli 800 °C, un ruolo decisivo nell'abbattimento di questa materia prima lo gioca la durata del mantenimento, mentre col crescere del livello termico il fattore tempo sembra ridimensionare la sua importanza. Un'anomalia si riscontra nel cresciuto contenuto in MgO tra i 900 ed i 1000 °C in campioni prodotti con H62CTM trattati per un'ora, che potrebbe però essere collegata ad un funzionamento non perfetto del forno o ad altri fattori esterni.

Ma l'appunto più significativo riguarda i diversi valori assoluti di MgO residuo conseguiti nelle due evenienze: per tutte le possibili coppie tempo-temperatura, lavorando con silicone MKTM si riescono a ridurre in maniera sensibilmente migliore la quantità di ossido ancora presente rispetto a quanto dimostrato dai campioni ricavati a partire da H62CTM.

Nella tabella 5.3 si pone invece l'accento sul valore registrato dalla macchina XRD in corrispondenza del picco principale del composto atteso, ovvero la forsterite:

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Intensità picco Forsterite	
		Formulazioni con MK TM	Formulazioni con H62C TM
800	1	461	382
800	2	818	796
800	3	1106	1120
900	1	1095	1131
900	2	1199	1160
900	3	1241	1201
1000	1	1511	1540
1000	2	1593	1678
1000	3	1800	1603
1100	1	1940	1986
1100	3	1939	2133

Tabella 5.3: Valori relativi ai conteggi per il picco principale della forsterite nei diffrattogrammi prodotti

Le performances dei due siliconi in relazione a questo parametro sono abbastanza omogenee o quanto meno paragonabili, con una prevalenza sottile da parte del polimero liquido. Si pone in risalto una crescita piuttosto corposa partendo dalle basse temperature che poi diventa più contenuta salendo con gradualità, fino ad un balzo ragguardevole ai livelli massimi, in modo particolare sempre per il silicone H62CTM.

Dopo la derivazione di queste evidenze sperimentali, si è stabilito di classificare tutte le formulazioni preparate, in base ad un indice che è andato ad integrare e ad operare come riassunto delle svariate osservazioni sulla natura e le caratteristiche dei prodotti: suddetto indice tiene conto

della densità misurata col metodo archimedeo e dell'intensità del picco forsteritico primario fornito dall'analisi XRD ed è dato dal prodotto dei due valori, entrambi normalizzati rispetto al valore massimo registrato (rispettivamente simboleggiati da ρ_{\max} e I_{\max}) nei test per ognuno dei polimeri preceramici, posto pari ad 1.

Formulazioni con MK TM				
Temperatura (°C)	Tempo (h)	ρ/ρ_{\max}	I/I_{\max}	Indice
800	1	0,867	0,238	0,206
800	2	0,845	0,422	0,357
800	3	0,901	0,570	0,514
900	1	0,884	0,564	0,499
900	2	0,975	0,618	0,603
900	3	0,887	0,640	0,568
1000	1	0,839	0,779	0,654
1000	2	0,912	0,821	0,749
1000	3	0,956	0,928	0,887
1100	1	1	1	1
1100	3	0,987	0,999	0,986

Formulazioni con H62C TM				
Temperatura (°C)	Tempo (h)	ρ/ρ_{\max}	I/I_{\max}	Indice
800	1	0,947	0,179	0,170
800	2	0,896	0,373	0,334
800	3	0,929	0,525	0,488
900	1	0,933	0,530	0,494
900	2	0,904	0,544	0,492
900	3	0,958	0,563	0,539
1000	1	0,861	0,722	0,622
1000	2	0,946	0,787	0,745
1000	3	0,939	0,752	0,706
1100	1	1	0,931	0,931
1100	3	0,943	1	0,943

Tabella 5.4 e 5.5: Indice di merito calcolato per tutte le formulazioni realizzate con MKTM (sopra) e H62CTM (sotto)

I diversi valori dell'indice di classificazione hanno permesso di concludere che l'aumento di temperatura, più del tempo di permanenza, ha un effetto benefico sulla resa in forsterite e sulla densificazione degli oggetti e che salire fino ai 1100 °C, valore inizialmente non incluso nella sperimentazione, appare come decisivo nell'incrementare le peculiarità ricercate in entrambi gli scenari. E'interessante notare come il risultato migliore si verifica per entrambi i polimeri alla

temperatura massima, ma per il primo ad un'ora di trattamento, mentre per il secondo dopo tre ore di processo.

Le indicazioni acquisite da questa visione d'insieme, unite alle altre citate in precedenza e a quelle assimilate nello studio delle formulazioni comprendenti il filler secondario (titania), presentate nel paragrafo che segue, sono servite per giungere all'ipotesi di una miscela più performante data dall'utilizzo contemporaneo dei due silicani nella stessa miscela, per sommarne i vantaggi e cercare di mascherare o limitare i difetti emersi nelle prove separate.

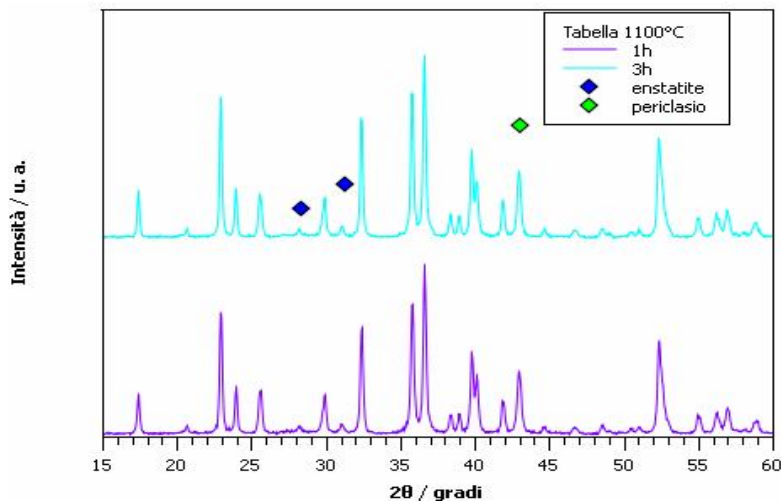


Figura 5.6: Diffrattogrammi relativi a campioni con H62CTM trattati a 1100 °C e a diversi tempi di permanenza

Nella figura soprastante sono riprodotti i diffrattogrammi relativi ai due campioni che hanno riportato l'indice più alto in termini assoluti nell'intero set di prove. Si fa notare come comunque il picco principale dell'ossido di magnesio, posizionato a 43,00°, sia ancora ben delineato, fatto che non permette di considerare queste condizioni come totalmente ideali, nonostante la poca enstatite apprezzabile.

5.2 Formulazioni con silicone, filler primario e secondario (titania)

L'aggiunta di un filler secondario attivo ha la duplice funzione di densificare il materiale realizzato e di andare a formare fasi cristalline consone che, senza compromettere la stabilità della struttura ed inibire la formazione del ceramico di base, ovvero forsterite, prevedendo lo sfruttamento di parte dell'ossido di magnesio residuo, favoriscono la sua quasi completa scomparsa dalla composizione del materiale finale.

La sostanza adoperata nel corso di questi test è l'ossido di titanio, chiamato anche titania, ed è stata introdotta come polvere sia micrometrica che nanometrica, così da poter apprezzare le eventuali differenze negli esiti misurati in funzione della diversa granulometria. In un primo momento, il suo

utilizzo è stato legato solo al contemporaneo impiego del silicone H62CTM, analizzando tutto lo spettro di abbinamenti tra tempi e temperature in analogia a quanto già visto per le miscele propedeutiche all'ottenimento di forsterite pura.

Formulazioni con TiO₂ micrometrica	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Pre-Trattamenti Termici											
Campione N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Peso (g)	1,93	2,00	1,93	2,00	1,99	2,04	2,08	1,97	1,94	2,01	2,02
Altezza (mm)	1,87	2,00	1,73	1,97	1,94	1,97	1,95	1,82	1,85	1,90	1,94
Diametro (mm)	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35
Post-Trattamenti Termici											
Peso (g)	1,54	1,62	1,56	1,61	1,59	1,63	1,65	1,57	1,55	1,60	1,59
Altezza (mm)	1,81	1,84	1,66	1,83	1,76	1,84	1,79	1,70	1,65	1,79	1,78
Diametro (mm)	26,72	26,51	26,49	26,72	26,84	26,44	26,46	26,95	26,75	26,60	26,16
Variazione %											
Peso (g)	20,21	19,00	19,17	19,50	20,10	20,10	20,67	20,30	20,10	20,40	21,29
Altezza (mm)	3,21	8,00	4,05	7,11	9,28	6,60	8,21	6,59	10,81	5,79	8,25
Diametro (mm)	14,77	15,44	15,50	14,77	14,39	15,66	15,60	14,04	14,67	15,15	16,56
Formulazioni con TiO₂ nanometrica	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Pre-Trattamenti Termici											
Campione N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Peso (g)	1,98	1,99	1,96	1,94	1,99	1,98	1,95	1,97	1,93	2,06	2,00
Altezza (mm)	1,65	1,76	1,58	1,59	1,72	1,74	1,55	1,66	1,73	1,69	1,71
Diametro (mm)	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35	31,35
Post-Trattamenti Termici											
Peso (g)	1,56	1,63	1,59	1,55	1,57	1,57	1,52	1,55	1,52	1,63	1,55
Altezza (mm)	1,52	1,54	1,46	1,47	1,52	1,53	1,35	1,47	1,49	1,61	1,39
Diametro (mm)	26,42	26,94	26,2	26,03	26,78	26,81	25,82	26,22	26,4	25,97	25,18
Variazione %											
Peso (g)	21,21	18,09	18,88	20,10	21,11	20,71	22,05	21,32	21,24	20,87	22,50
Altezza (mm)	7,88	12,50	7,59	7,55	11,63	12,07	12,90	11,45	13,87	4,73	18,71
Diametro (mm)	15,73	14,07	16,43	16,97	14,58	14,48	17,64	16,36	15,79	17,16	19,68

Tabella 5.6: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati con silicone H62CTM e fillers secondari a diversa granulometria

Il calo di peso è molto omogeneo e praticamente indipendente dal trattamento nei campioni con titania micrometrica e conserva comunque una spiccata uniformità anche con la polvere nanometrica, andando le variazioni a cadere in un intervallo molto ristretto attorno al 20% rispetto al valore di partenza; rispetto agli esemplari con il solo silicone H62CTM e l'ossido di magnesio, la differenza tra prima e dopo la pirolisi risulta mediamente ridotta del 5%, a testimonianza della formazione di strutture in grado di accogliere elementi che nello scenario di partenza della sperimentazione venivano persi nel processo. Per quel che concerne le alterazioni dimensionali, si nota come, pur non sembrando esserci uno schema regolare dell'andamento, con valori che non presentano un andamento monotono né rispetto alla temperatura né al tempo di mantenimento, si può ravvisare comunque, escludendo uno o due dati difforni, una certa costanza che rende confrontabili le due serie di prove e le pone ancora una volta ad avere ritiri diametrali e lungo lo spessore decisamente più contenuti se messi a paragone con i corrispettivi campioni privi di titania.

Formulazioni con MKTM e TiO₂ micrometrica	900 3h	1000 3h
Variazione %		
Campione N°	1	2
Peso (g)	8,72	10,05
Altezza (mm)	6,58	2,53
Diametro (mm)	9,06	9,19
Formulazioni con MKTM e TiO₂ nanometrica	900 3h	1000 3h
Variazione %		
Campione N°	1	2
Peso (g)	8,76	10,58
Altezza (mm)	6,33	5,73
Diametro (mm)	10,21	11,07

Tabella 5.7: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati con silicone MKTM e fillers secondari a diversa granulometria

Si è voluto vedere anche il comportamento in un ridotto numero di situazioni del silicone MKTM in combinazione con il filler secondario TiO₂ nelle due granulometrie esistenti e per brevità se ne riportano solo le variazioni percentuali misurate. Anche qui appare manifesta una ripetitività dei risultati senza una chiara dipendenza da nessuna delle variabili, nemmeno quella compositiva,

ma risalta come il ritiro diametrico e la perdita di peso siano assai più bassi (il secondo poi è addirittura dimezzato) se raffrontati con quelli relativi ai dischetti preparati con H62CTM.

Al termine di queste annotazioni, si sottolinea come, guardando ai dati di preparazione dei campioni prima del trattamento termico, le pastiglie con la titania nanometrica, accoppiate all'uno od all'altro silicone, venivano stampate con uno spessore cospicuamente inferiore, indice forse di una migliore compattabilità della polvere rispetto a quella ottenuta con l'ossido micrometrico.

In parallelo con la descrizione del paragrafo precedente, si passa ora ad illustrare i dati di densità ricavati e raggruppati nella tabella 4.8:

Formulazioni con H62CTM e TiO₂ micrometrica	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Densità media (g/cm³)	2,574	2,429	2,780	2,691	2,435	2,693	2,743	2,498	2,526	2,770	2,765
Deviazione Standard	0,175	0,209	0,203	0,137	0,235	0,385	0,245	0,123	0,229	0,132	0,229
Formulazioni con H62CTM e TiO₂ nanometrica	800 1h	800 2h	800 3h	900 1h	900 2h	900 3h	1000 1h	1000 2h	1000 3h	1100 1h	1100 3h
Densità media (g/cm³)	2,633	2,745	2,677	2,965	2,904	2,673	2,771	2,753	2,761	2,897	2,958
Deviazione Standard	0,052	0,241	0,101	0,217	0,338	0,258	0,103	0,409	0,154	0,277	0,196
Formulazioni con MKTM e TiO₂ micrometrica	900 3h					1000 3h					
Densità media (g/cm³)	2,566					2,716					
Deviazione Standard	0,060					0,215					
Formulazioni con MKTM e TiO₂ nanometrica	900 3h					1000 3h					
Densità media (g/cm³)	2,856					2,710					
Deviazione Standard	0,216					0,206					

Tabella 5.8: Densità misurate per i campioni in forsterite con filler di titania a granulometria micrometrica e nanometrica

In assenza di indicazioni nette riguardo una possibile crescita della densità in funzione di una delle variabili, si può annotare che nella quasi totalità dei casi il filler nanometrico dà, a parità di

trattamento, un valore di densità superiore sia con H62CTM che con MKTM se comparato a quello registrato dal riempitivo micrometrico e molto più apprezzabile rispetto alle formulazioni che davano forsterite pura.

Sicuramente rilevante è la trattazione concernente l'ammontare dell'ossido di magnesio rimanente in questi tipi di campioni e le osservazioni possono essere compiute esaminando i grafici sottostanti:

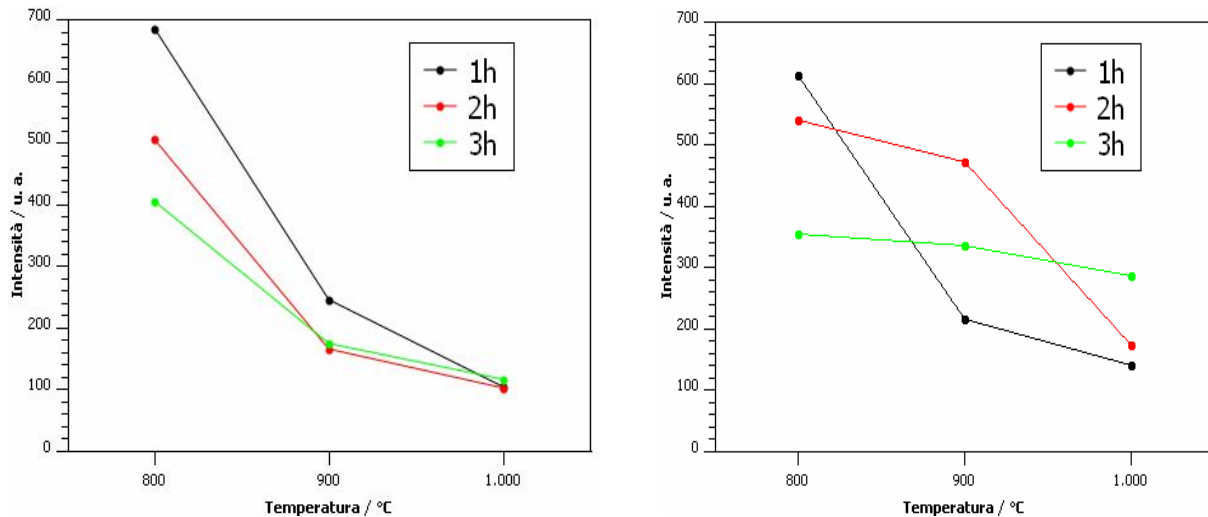


Figure 5.7 e 5.8: Entità del picco principale del MgO dopo i vari trattamenti per campioni preparati con silicone H62CTM e titania micrometrica (sx) e nanometrica (dx)

Quello che emerge piuttosto chiaramente è una decrescita molto corposa del livello di MgO con l'aumentare della temperatura, per giungere ad un'intensità del picco praticamente uguale per tutti i tempi di trattamento a 1000 °C in special modo per le miscele con titania micrometrica che forniscono un'eccellente performance; anche con il filler nanometrico si perviene ad un buon risultato in termini assoluti, se si eccettuano i processi di permanenza della durata di 3 ore, che a qualsiasi temperatura danno un residuo costante e assai più elevato che negli altri casi.

Essendo il problema principale del silicone H62CTM il tenore di ossido di magnesio non reagito nei campioni con esso prodotti, come sottolineato nel paragrafo precedente, che portava alla formazione di una certa quantità di enstatite, dannosa per le proprietà meccaniche e dielettriche, l'introduzione di titania ha un effetto benefico ragguardevole, abbattendo il residuo del 70-80%.

Un'annotazione non da trascurare riguarda la percentuale di TiO₂ non reagita: di per sé questa non rappresenta un grave impedimento allo sviluppo delle proprietà auspiccate, ma un eccessivo quantitativo vorrebbe significare che non si sono formati sufficienti titanati di magnesio che assorbono l'ossido residuale. La titania si presenta in due forme cristalline, anatasio e rutilo, e, sempre con l'ausilio delle banche dati di diffrattogrammi dei vari minerali, si è individuato il picco principale di queste due strutture, per poi valutarne l'intensità nei sistemi cristallini presenti nei campioni al fine di stimarne la quantità all'interno di questi ultimi.

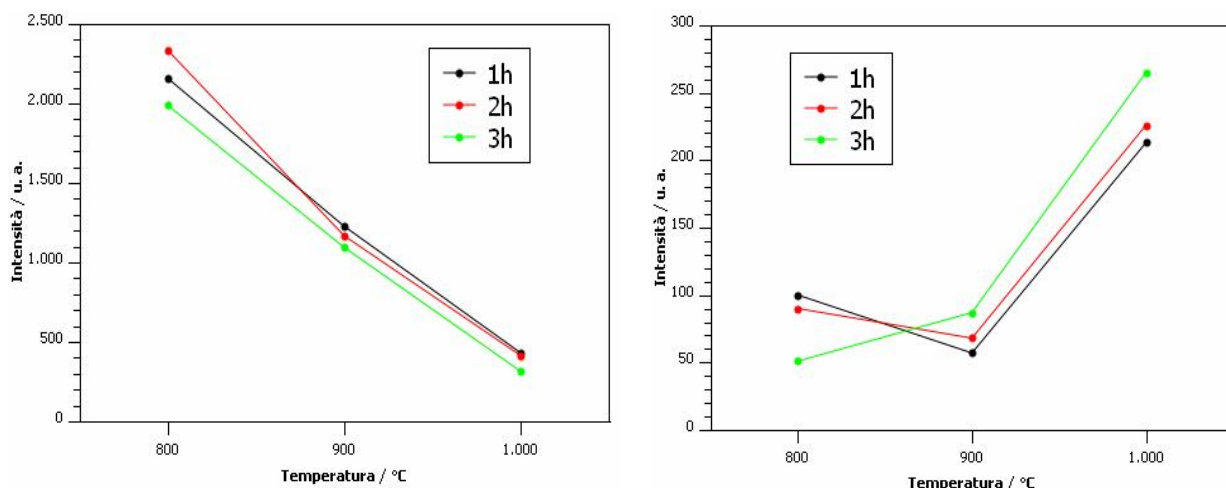


Figure 5.9 e 5.10: Entità del picco principale dell'anatasio (sx) e del rutilo (dx) dopo i vari trattamenti per campioni preparati con silicone H62CTM e titania micrometrica

I due grafici raffigurati sono riferiti a polvere ricavata dai dischetti creati con TiO₂ micrometrica ed un andamento simile, ovvero un incremento del rutilo a scapito dell'anatasio al crescere della temperatura, si è riscontrato anche in presenza dell'ossido nanometrico. Va evidenziata però un'interessante discrepanza: in termini assoluti, i valori di anatasio di partenza (cioè 800 °C, 1 ora) e di fine (1300 °C, 1 ora) sono ben più consistenti nel caso di utilizzo di titania micrometrica rispetto alla nanometrica; viceversa i valori conclusivi del rutilo (quelli iniziali sono in entrambi i casi molto bassi) sono più ingenti, seppur di poco, per campioni con filler nanometrico. L'analisi prosegue con la verifica del quantitativo di forsterite creato, stimabile attraverso la misurazione dell'intensità del picco principale della sua struttura nei diffrattogrammi:

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Intensità picco Forsterite / 0,75			
		Formulazioni H62C TM + TiO ₂ micro	Formulazioni H62C TM + TiO ₂ nano	Formulazioni MK TM + TiO ₂ micro	Formulazioni MK TM + TiO ₂ nano
800	1	265	233	-	-
800	2	461	376	-	-
800	3	603	443	-	-
900	1	699	564	-	-
900	2	668	563	-	-
900	3	795	653	699	657
1000	1	1019	908	-	-
1000	2	1032	893	-	-
1000	3	1048	873	1000	972
1100	1	1157	1015	-	-
1100	3	1132	1180	-	-

Tabella 5.9: Valori relativi ai conteggi per il picco principale della forsterite nei diffrattogrammi prodotti con le varie combinazioni tra siliconi e titania micrometrica e nanometrica

Per tener conto del fatto che la titania era presente in quantità pari al 25% del ceramico risultante in base ai calcoli di resa presuntiva, l'intensità assoluta del picco è stata divisa per 0,75, per tenere conto dei composti alternativi in grado ora di formarsi rispetto a quanto visto con il solo polimero preceramico miscelato all'ossido di magnesio. Anche con questo accorgimento, i dati appaiono sensibilmente inferiori alle prime prove e la TiO₂ micrometrica permette in tutti i casi eccetto uno di avere un maggiore sviluppo di forsterite rispetto alla controparte a granulometria minore.

Ancora una volta, a titolo riassuntivo, è stata redatta una graduatoria basata sull'indice introdotto precedentemente che dà una valida indicazione sulla bontà dei campioni creati:

Formulazioni con H62C TM + TiO ₂ micrometrica				
Temperatura (°C)	Tempo (h)	ρ/ρ_{\max}	I/I_{\max}	Indice
800	1	0,926	0,229	0,212
800	2	0,874	0,398	0,348
800	3	1	0,521	0,521
900	1	0,968	0,604	0,585
900	2	0,876	0,577	0,505
900	3	0,967	0,687	0,664
1000	1	0,987	0,881	0,870
1000	2	0,899	0,892	0,801
1000	3	0,909	0,906	0,824
1100	1	0,996	1	0,996
1100	3	0,995	0,978	0,973
Formulazioni con H62C TM + TiO ₂ nanometrica				
800	1	0,888	0,197	0,175
800	2	0,923	0,318	0,294
800	3	0,902	0,375	0,338
900	1	1	0,478	0,478
900	2	0,979	0,477	0,467
900	3	0,903	0,553	0,499
1000	1	0,935	0,769	0,719
1000	2	0,928	0,757	0,702
1000	3	0,931	0,740	0,689
1100	1	0,977	0,860	0,840
1100	3	0,998	1	0,998
Formulazioni con MK TM + TiO ₂ micrometrica				
900	3	0,945	0,699	0,661
1000	3	1	1	1
Formulazioni con MK TM + TiO ₂ nanometrica				
900	3	1	0,676	0,676
1000	3	0,949	1	0,949

Tabella 5.10: Indice di merito calcolato per tutte le formulazioni realizzate con i due siliconi e la titania micrometrica e nanometrica

La tabella 5.10 funge da quadro riepilogativo della sezione sperimentale che ha visto la titania come filler attivo. La particolarità emergente riguarda la densità che, pur non subendo grossi sbalzi all'interno dell'intervallo di tempi e temperature testati, risulta, per campioni con silicone H62CTM, massima per temperature non troppo elevate. Come oramai ampiamente chiarito, la produzione di forsterite si può incrementare salendo di temperatura mentre un controllo meno stretto è operato dal tempo di mantenimento, che esercita la sua influenza principalmente a bassi livelli termici.

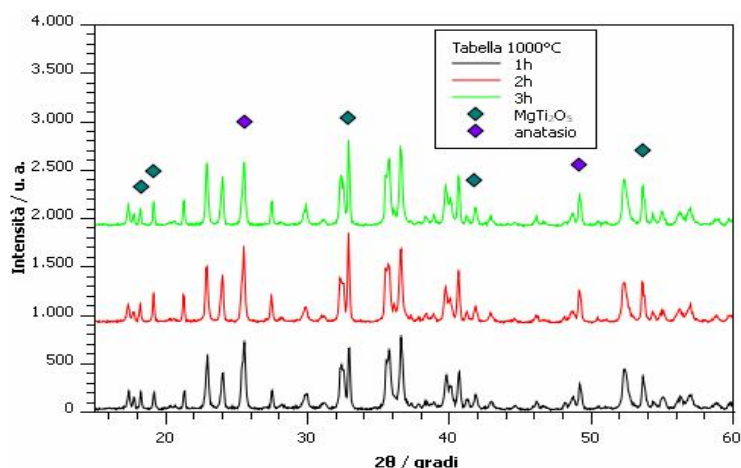


Figura 5.11: Diffattogrammi relativi a campioni con H62CTM e titania micrometrica trattati a 1000 °C e a diversi tempi di permanenza

Il diffattogramma visibile in figura 5.11 rende conto dello spettro registrato per vari tempi di processo di campioni compositi avuti con l'incorporazione di titania micrometrica. La classica serie di picchi della forsterite, che quindi si ottiene tranquillamente anche in queste condizioni, è integrata dai rilevamenti dovuti a strutture cristalline alternative: in particolare, si ritrovano anatasio (una delle forme minerali dell'ossido di titanio) in una quantità abbastanza rilevante e un titanato di magnesio predominante, MgTi₂O₅, figlio dell'avvenuta reazione alternativa tra i due filler.

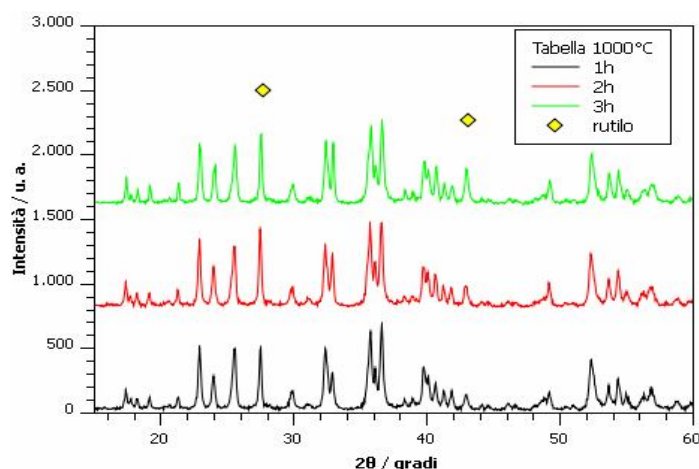


Figura 5.12: Diffattogrammi relativi a campioni con H62CTM e titania nanometrica trattati a 1000 °C e a diversi tempi di permanenza

Con l'impiego di titania nanometrica, il diffrattogramma differisce leggermente dal primo in quanto si evidenziano i picchi del rutilo, altra forma cristallina della titania, che nel caso precedente erano delineati solo in maniera abbozzata; la quantità di rutilo presente, della quale si può effettuare una stima a seconda dell'altezza dei picchi corrispondenti, si verifica esser crescente con il tempo di permanenza alla temperatura di 1000 °C.

Altri accenni di picco, ancora non chiaramente visibili, sono imputabili alla genesi di titanati diversi da $MgTi_2O_5$, come ad esempio Mg_2TiO_4 .

5.3 Formulazioni con silicone, filler primario e secondario (vetro)

5.3.1 Introduzione di vetro in quantità stechiometrica

In questa ulteriore variazione sul tema dell'ottenimento di forsterite, si è seguita la strada di avere una fonte alternativa di silice al polimero preceramico, onde ridurne la presenza per verificare se e come variassero le reazioni nel corso del processo e se ciò avesse incidenza sulle caratteristiche primarie del prodotto finale, ovvero la densità e la quantità di materiale desiderato ottenuta.

La scelta è ricaduta su vetro borosilicato proveniente da scarti farmaceutici opportunamente macinato e filtrato perché possedesse una granulometria confacente alla sua immissione in soluzione senza precipitare e per fare in modo che avesse un'adeguata reattività grazie all'elevata superficie specifica delle particelle.

In questo frangente i test si sono focalizzati sull'impiego del silicone denominato MKTM per cercare di risolvere il problema più pressante riguardante i campioni da esso costituiti, ovvero le crepature spesso presenti che compromettevano l'integrità di dischetti che sotto gli altri aspetti risultavano molto promettenti. Il vetro è stato inserito in miscela in proporzioni variabili rispetto al silicone: avendone valutato la resa in silice come pari all'80% in peso, si sono preparate varie ricette diversificate l'una dall'altra per la percentuale di silice fornita dal polimero e dal materiale inorganico, con il totale che ovviamente era il 100% di quella necessaria per la reazione con l'ossido di magnesio.

Per quel che riguarda i trattamenti termici condotti, l'esperienza maturata nel corso delle prove preliminari illustrate nel paragrafo 4.1, ha permesso di avere un punto fisso al quale riferirsi, ovvero le condizioni ideali per questa qualità di silicone che, seguendo quanto determinato dall'indice di merito, si registravano ad una temperatura di 1100 °C mantenuta per un'ora. Ragionamento equivalente è stato seguito per le due prove, da quattro campioni ciascuna, con il polimero H62CTM, per le quali il trattamento è stato a 1300 °C per tre ore. Nell'esperimento in assenza di silicone, con tutta la silice originata dal vetro, si è fissato arbitrariamente di lavorare a 900 °C per due ore.

Formulazioni MKTM (75%) + Vetro(25%)	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
1	2,06	1,73	31,35	1,82	1,72	29,35	11,65	0,58	6,38
2	1,96	1,67	31,35	1,73	1,67	29,29	11,73	0,00	6,57
3	1,95	1,64	31,35	1,72	1,63	29,22	11,69	0,61	6,79
4	1,97	1,66	31,35	1,74	1,66	29,21	11,68	0,00	6,38

Formulazioni MKTM (50%) + Vetro(50%)	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
1	1,86	1,59	31,35	1,67	1,76	30,11	10,22	-10,69	3,96
2	2,00	1,73	31,35	1,81	1,96	30,25	9,50	-13,29	3,51
3	2,00	1,71	31,35	1,80	1,87	30,18	10,00	-9,36	3,73
4	1,94	1,64	31,35	1,75	1,95	30,15	9,79	-18,90	3,83

Formulazioni MKTM (25%) + Vetro(75%)	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
1	1,99	1,62	31,35	1,84	2,23	30,65	7,54	-37,65	2,23
2	1,89	1,57	31,35	1,75	2,11	30,60	7,41	-34,39	2,39
3	1,92	1,59	31,35	1,77	2,34	30,56	7,81	-47,17	2,52
4	1,96	1,61	31,35	1,79	2,36	30,50	8,67	-46,58	2,71

Tabella 5.11: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati con silicone MKTM e filler vetroso

Formulazioni MKTM (0%) + Vetro (100%)	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
1	1,95	1,65	31,35	1,86	1,62	31,20	4,62	1,82	0,48
2	1,97	1,68	31,35	1,88	1,63	31,19	4,57	2,98	0,51
3	2,03	1,73	31,35	1,94	1,69	31,21	4,43	2,31	0,45
4	2,01	1,77	31,35	1,92	1,69	31,19	4,48	4,52	0,51

Tabella 5.12: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati in assenza di silicone con solo filler vetroso

Formulazioni H62C TM (75%) + Vetro(25%)									
	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
1	1,99	1,70	31,35	1,53	1,58	27,49	23,12	7,06	12,31
2	2,00	1,75	31,35	1,52	1,65	27,32	24,00	5,71	12,85
3	2,16	1,80	31,35	1,65	1,68	27,37	23,61	6,67	12,70
4	2,34	1,96	31,35	1,80	1,77	27,56	23,08	9,69	12,09

Formulazioni H62C TM (25%) + Vetro(75%)									
	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
1	1,95	1,40	31,35	1,64	2,03	30,65	15,90	-45,00	2,23
2	1,96	1,36	31,35	1,64	1,93	30,64	16,33	-41,91	2,26
3	1,95	1,37	31,35	1,64	1,90	30,54	15,90	-38,69	2,58
4	1,99	1,41	31,35	1,68	2,15	30,55	15,58	-52,48	2,55

Tabella 5.13: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati con silicone H62CTM e filler vetroso

I dati che risaltano maggiormente si riferiscono alle variazioni sia di peso che dimensionali, le quali vengono notevolmente abbattute all'aumentare della percentuale vetrosa, con valori simili a quelli pre-trattamento in combinazione con il silicone MKTM, anche se i campioni si presentavano molto inarcati nella quasi totalità dei casi in cui il vetro era presente in maniera preponderante, a seguito di un ritiro non omogeneo. Da notare che al calare dell'apporto di polimero preceramico, i campioni avevano un aspetto via via più caratterizzato da fratturazioni e risultavano piuttosto fragili per la scarsa formazione di struttura cristallina resistente.

Ricordando poi che i trattamenti sono stati gli stessi per ogni campione dai medesimi componenti (con MKTM e vetro: 1100 °C/1h; con H62CTM e vetro: 1300 °C/3h; con solo vetro: 900 °C/2h), anche con rapporti differenti tra questi in miscela, si osservano le densità proposte nella tabella 5.14 e si ravvisa una buona densità media per una composizione del tipo 75% silicone – 25% vetro, ancora una volta l'esito migliore è dato dall'uso di MKTM, mentre il valore decade rapidamente con l'invertirsi della predominanza a favore del vetro (fatto che però inusualmente non si riscontra impiegando il silicone H62CTM che mantiene un valore abbastanza costante ed intermedio rispetto a quelli manifestati dall'altro polimero). Un'ultima annotazione in questo ambito va dedicata alle densità raggiunte dai campioni con solo vetro che nei due test effettuati mostrano una certa discrepanza nei risultati, forse dovuta alla temperatura di sinterizzazione non molto elevata.

Formulazioni MK TM e Vetro	MK TM (75%) + Vetro (25%)		MK TM (50%) + Vetro (50%)		MK TM (75%) + Vetro (25%)			
	Campione n°1	Campione n°2	Campione n°1	Campione n°2	Campione n°1	Campione n°2		
Densità media (g/cm ³)	2,666	2,590	2,473	2,460	2,291	2,353		
Deviazione Standard	0,112	0,012	0,156	0,158	0,173	0,181		
Formulazioni H62C TM e Vetro	H62C TM (75%) + Vetro (25%)		H62C TM (25%) + Vetro (75%)					
	Campione n°1		Campione n°2		Campione n°1		Campione n°2	
Densità media (g/cm ³)	2,486		2,384		2,425		2,394	
Deviazione Standard	0,088		0,147		0,282		0,295	
Formulazione 100% Vetro	Campione n°1			Campione n°2				
Densità media (g/cm ³)	2,645			2,481				
Deviazione Standard	0,060			0,064				

Figura 5.14: Densità misurate per i campioni forsteritici con filler vetroso in diverse percentuali

Di grande importanza è l'analisi XRD che fornisce una conferma a quanto ipotizzato a monte di questa parte della sperimentazione, ovvero che anche sostituendo parte del silicone con un'altra fonte di silice, sono sufficienti i germi di nucleazione della nuova fase prodotti dal polimero preceramico per innescare un meccanismo che coinvolge anche il filler secondario e porta ad una struttura forsteritica diffusa.

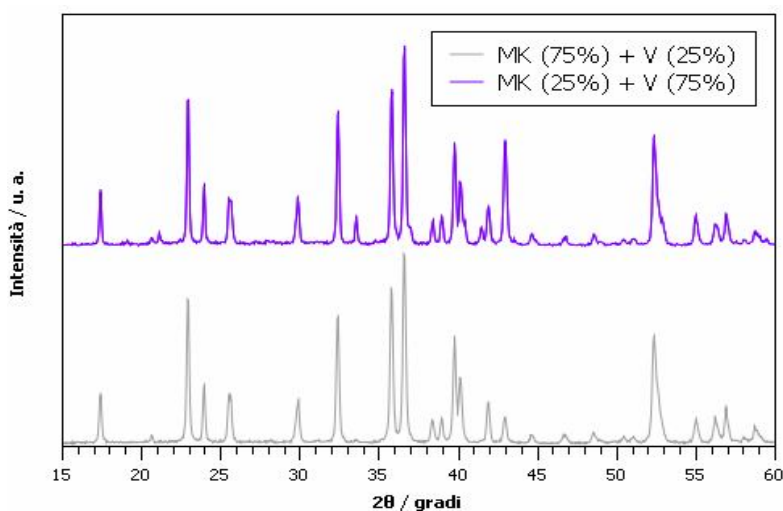


Figura 5.13: Diffattogrammi relativi a campioni con MKTM e filler vetroso trattati a 1100 °C per 1 ora

Il diffrattogramma proposto (un profilo assolutamente simile è stato ricavato per esemplari con H62CTM) è analogo a quelli visti in precedenza per le formulazioni con silicone ed ossido di magnesio e vi si notano i picchi caratteristici della forsterite che quindi si origina anche in questo scenario, anche se non si può evitare di sottolineare che il picco relativo al periclasio in concomitanza dell'uso del 75% di vetro è molto ben distinguibile e indica una consistente presenza di questo al termine della sinterizzazione.

5.3.2 Introduzione di vetro in quantità non-stechiometrica (eccesso)

Con l'intento di dare un impulso alla densificazione e di ottenere dischetti compatti ed integri, si è in un secondo momento tentato di aggiungere del vetro in eccesso rispetto al quantitativo stechiometrico per la formazione di forsterite: entrando nel dettaglio, per ognuna delle ricette realizzate si è incorporato un ulteriore 10% di polvere vetrosa rispetto al peso globale dei componenti apportatori di silice. Senza riportare i dati legati al ritiro post-trattamento termico, che rispecchiano sostanzialmente l'andamento palesato in occasione delle prove con polvere vetrosa in misura non eccedente, anche se l'impiego di una dose superiore di filler garantisce un miglioramento nella planarità degli esemplari, ci si focalizza sull'esito delle valutazioni di densità.

MK TM (100%) + Vetro (0% + 10%)		MK TM (75%) + Vetro (25% + 10%)		MK TM (50%) + Vetro (50% + 10%)		MK TM (25%) + Vetro (75% + 10%)		Vetro (100% + 10%)	
Densità media 1 (g/cm ³)	Densità media 2 (g/cm ³)	Densità media 1 (g/cm ³)	Densità media 2 (g/cm ³)	Densità media 1 (g/cm ³)	Densità media 2 (g/cm ³)	Densità media 1 (g/cm ³)	Densità media 2 (g/cm ³)	Densità media 1 (g/cm ³)	Densità media 2 (g/cm ³)
2,701	2,735	2,852	2,716	2,445	2,441	2,157	2,447	2,670	2,525
Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.	Dev. Stand.
0,045	0,033	0,321	0,092	0,297	0,156	0,124	0,206	0,127	0,123

Tabella 5.15: Densità misurate per i campioni forsteritici con filler vetroso in diverse percentuali ed in eccesso

La combinazione ottimale risulta anche in questo frangente con il 75% di polimero ed essa porta ad un esito per la densità misurata di assoluto rilievo, che si pone al livello dei valori migliori acquisiti con l'introduzione dell'ossido di titanio. Si rileva la stessa tendenza a veloce perdita di densità con l'amplificarsi della presenza di vetro. *A latere* si segnala come tutte le ricette comprendenti il vetro al loro interno abbiano dato deviazioni standard (si ricorda che la densità media deriva dalle prove

separate su quattro frammenti provenienti da un unico dischetto) molto limitate, a testimonianza di una certa omogeneità del materiale stesso.

In relazione all'analisi delle fasi cristalline, non sono riscontrabili grandi variazioni da quanto visto nei casi in cui il rapporto stechiometrico era rispettato, ma si apprezza un leggero calo dell'ossido di magnesio di rimanenza.

5.4 Formulazioni con mix di siliconi e filler primario

Alla luce di un'analisi approfondita della mole di dati ricavati, si è giunti alla conclusione che si poteva ipotizzare di esaltare i pregi e sopprimere i difetti finora visti (principalmente la mancanza di integrità e lo sviluppo di grana sovradimensionata, con struttura probabilmente enstatitica) in corrispondenza dell'uso dei due siliconi, ponendoli entrambi all'interno della stessa miscela, in modo tale che ognuno di essi contribuisse per un 50% al totale di SiO_2 richiesto dalla stechiometria della reazione che porta all'origine della forsterite.

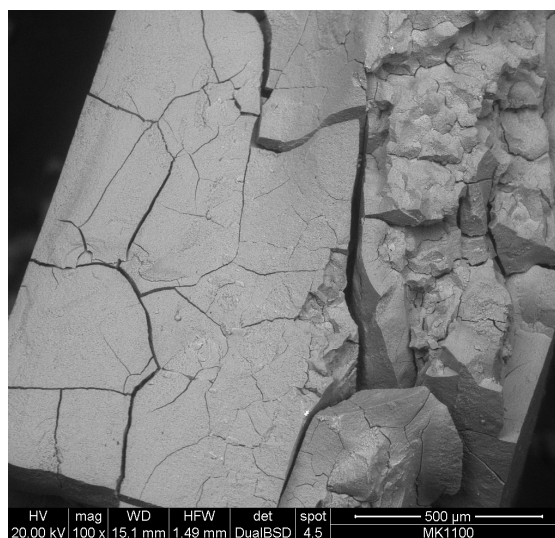
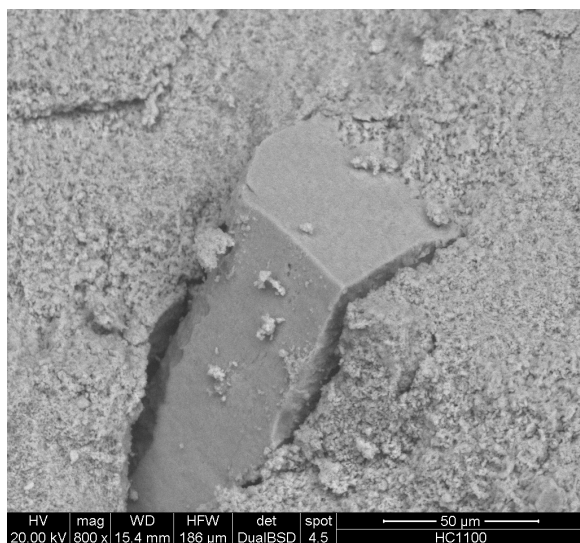


Figure 5.14 e 5.15: Immagini SEM di campioni da $H62C^{TM}$ (sx) e MK^{TM} (dx)

Le quantità assolute non erano ovviamente le stesse, in considerazione della differente resa silicea, ma le modalità di preparazione rimanevano invariate ed il tempo di asciugatura veniva scelto come intermedio tra quelli usati in passato nei casi separati.

La sperimentazione, visti i risultati abbastanza promettenti, si è rivelata decisiva per la fase successiva di *refining* ed ha visto alcuni tentativi collaterali, sia concernenti la ricetta preparatoria sia legati alle modalità operative di conduzione della pirolisi, che potrebbero rivelarsi utili come ramificazioni alternative da cui muovere per uno studio più approfondito. In particolare si sono effettuati i seguenti tentativi:

- introduzione di un quantitativo di MgO in difetto stechiometrico (10% in meno) per limitarne il contenuto residuale;
- trattamento termico in cui il forno è stato programmato per accrescere la temperatura di solo 1 °C/min nella zona tra i 200 ed i 1100 °C, per dare più tempo alle trasformazioni di avvenire e per migliorare l'omogeneità dei campioni.

Formulazioni MK TM (50%) + H62C TM (50%)	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %			
	Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
Formulazioni MK TM (50%) + H62C TM (50%)	1 (900 °C/2h)	1,97	2,20	31,35	1,64	2,08	27,34	16,75	5,45	12,79
	2 (900 °C/2h)	2,03	2,25	31,35	1,70	2,11	27,35	16,26	6,22	12,76
	3 (1100 °C/2h)	2,00	1,93	31,35	1,60	1,61	25,51	20,00	16,58	18,63
	4 (1100 °C/2h)	2,01	1,97	31,35	1,60	1,66	25,36	20,40	15,74	19,11
	5 (1100 °C/2h)	1,93	1,93	31,35	1,53	1,58	25,35	20,73	18,13	19,14
	6 (1100 °C/2h)	2,01	1,99	31,35	1,60	1,78	25,57	20,40	10,55	18,44
Formulazioni MK TM (50%) + H62C TM (50%) 1°C/min	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %			
	Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
Formulazioni MK TM (50%) + H62C TM (50%) -10% MgO	1(1100 °C/2h)	1,94	2,25	31,35	1,58	2,18	26,74	18,56	3,11	14,70
	2(1100 °C/2h)	2,01	2,27	31,35	1,65	2,13	26,58	17,91	6,17	15,22
	3(1100 °C/2h)	1,97	2,30	31,35	1,62	2,12	26,63	17,77	7,83	15,06
Formulazioni MK TM (50%) + H62C TM (50%) -10% MgO	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %			
	Campione N°	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
Formulazioni MK TM (50%) + H62C TM (50%) -10% MgO	1 (1100 °C/2h)	1,93	2,09	31,35	1,55	1,93	25,87	19,69	7,66	17,48
	2 (1100 °C/2h)	1,94	2,15	31,35	1,57	1,91	25,88	19,07	11,16	17,45
	3 (1100 °C/2h)	1,92	2,12	31,35	1,55	1,88	25,91	19,27	11,32	17,35
	4 (1100 °C/2h)	1,95	2,13	31,35	1,56	1,89	25,88	20,00	11,27	17,45

Tabella 5.16: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati con mix di siliconi MKTM e H62CTM

La tabella precedente compendia le misurazioni effettuate con calibro e bilancia elettronici e racchiude alcuni dati interessanti. Principalmente, i ritiri sono proporzionali al salire della

temperatura del trattamento e seguono una ipotetica legge delle mescolanze, mostrando valori percentuali intermedi rispetto a quelli evidenziati dall'uno o dall'altro polimero preceramico; l'incremento di $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nell'intervallo tipico del processo fa sì che le variazioni dimensionali siano leggermente ridimensionate e, singolarmente, l'assenza di MgO nella misura del 10% ha effetto soprattutto sullo spessore dei campioni, alterandolo di meno rispetto al verde di partenza.

Anche per la densità c'è un riscontro sulla validità della *mixing rule* trovando nelle diverse situazioni esaminate dei valori giacenti a mezza via tra quelli estremi costituiti dalle misture con il solo MKTM o con il solo H62CTM. C'è una particolarità da sottolineare sotto questo aspetto, ancora una volta manifestata dai campioni trattati a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e riguarda il fatto che questi fanno registrare il valore più basso di densità di tutta la serie di prove: evidentemente il riscaldamento più lento non è una condizione ideale per lo sviluppo della forsterite con la tecnologia usata, ed infatti lo prova il diffrattogramma risultante che vede picchi di intensità inferiore ed un residuo di MgO che rimane invariato nonostante ne sia stato introdotto di meno.

Tuttavia in linea generale, il nuovo approccio, specie se accompagnato da una temperatura di trattamento adeguatamente elevata, ha dato i frutti sperati migliorando le caratteristiche fisiche e cristallografiche dei campioni, aprendo così la strada a quello che sarà lo *step* conclusivo della sperimentazione.

5.5 Formulazioni di refining

Tutte le informazioni collezionate e riportate fino al punto attuale sono state in qualche modo utili alla definizione di quelle che potevano essere delle formulazioni seriamente candidate a presentare ottime caratteristiche e ad essere testate più approfonditamente per una preliminare determinazione della applicabilità in ambiti pratici di oggetti a base forsteritica.

Due sono state nello specifico le ricette ideate allo scopo: in ambedue si era fissata la commistione dei due polimeri preceramici nella classica misura del 50% ciascuno, sempre in termini di silice fornita, ma nel primo caso (identificato nel prosieguo con la simbologia F^*) faceva parte della miscela la sola titania nanometrica, nel secondo (che si identifica con la sigla $F^*+25\%TM$) veniva introdotto il filler secondario in tutte e due le granulometrie a disposizione e si decrementava leggermente l'apporto di MgO rispetto alla quantità dettata dalla stechiometria, in maniera tale che, auspicabilmente, venisse fortemente inibita la genesi di enstatite a favore dei titanati, originati dalle particelle nanometriche, e che l'ossido micrometrico agisse da riempitivo, quindi in maniera passiva, per dare campioni a porosità molto limitata e quindi densità con valori superiori a quelli ricavati precedentemente.

In sintesi, queste sono le quantità di materie prime impiegate per produrre 10 g di ceramico:

- F^* = 5,6 g MgO; 2,26 g MK; 3,28 g H62C; 0,6 g Titania Nanometrica;
- $F^* + 25\%TM$ = 3,9 g MgO; 1,59 g MK; 2,30 g H62C; 0,42 g Titania Nanometrica;
1,75 g Titania Micrometrica

Un accorgimento che si rivelerà poi di grande rilevanza è stato pensato in questa occasione: dopo aver macinato la polvere al termine dell'asciugatura, prima di formare i campioni si è provveduto a vagliare il pulviscolo stesso attraverso un setaccio a maglie di $0,125 \mu m$ così da non avere in partenza particelle più grandi di tale dimensione. In effetti, dalla pressatura dei dischetti prendevano forma esemplari molto ben compattati e resistenti già allo stato di verdi.

Nella consueta tabella riepilogativa si fa menzione delle variazioni post-trattamenti relative a questi campioni:

Formulazioni F^*	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
Campione N°									
1 (1100 °C/2h)	1,98	1,66	31,35	1,65	1,41	26,98	16,67	15,06	13,94
2 (1350 °C/2h)	1,97	1,64	31,35	1,44	1,34	26,14	26,90	18,29	16,62
Formulazioni $F^* + 25\%TM$	Pre-Trattamenti Termici			Post-Trattamenti Termici			Variazione %		
	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Peso (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)
Campione N°									
1(1100 °C/2h)	1,93	1,79	31,35	1,60	1,50	26,78	17,10	16,20	14,58
2(1350 °C/2h)	1,97	1,83	31,35	1,23	1,42	25,52	37,56	22,40	18,60

Tabella 5.17: Dati relativi a peso e dimensioni pre- e post-trattamenti con annesse variazioni per campioni preparati nella fase di refining

I risultati conseguiti parlano a favore di un innalzamento della temperatura di trattamento, dalla quale traggono enorme giovamento i campioni che arrivano a valori di ritiro decisamente più sostenuti in tutti e due i casi, anche se già a 1100 °C per queste formulazioni si hanno dei risultati più che soddisfacenti. Anche visivamente, gli esemplari prodotti sono privi di ogni sorta di imperfezione e resistono a vari tipi di sollecitazione. I due dati più confortanti vengono dalle altre due analisi effettuate: la densità, valutata sui dischetti interi (anche perché oggettivamente difficili da rompere) ha avuto, per il campione recante entrambe le granulometrie di titania processato a 1350 °C per due ore, un valore di $3,17 \text{ g/cm}^3$, quindi pari a circa il 97% della densità teorica della

forsterite, risultato che avalla la sensazione di aver ottenuto una totale densificazione dell'oggetto e assenza di porosità.

Vi è poi l'analisi XRD che viene proposta più in basso, alla quale sono sovrapposte le linee relative ai composti evidenziati ricavate dagli archivi:

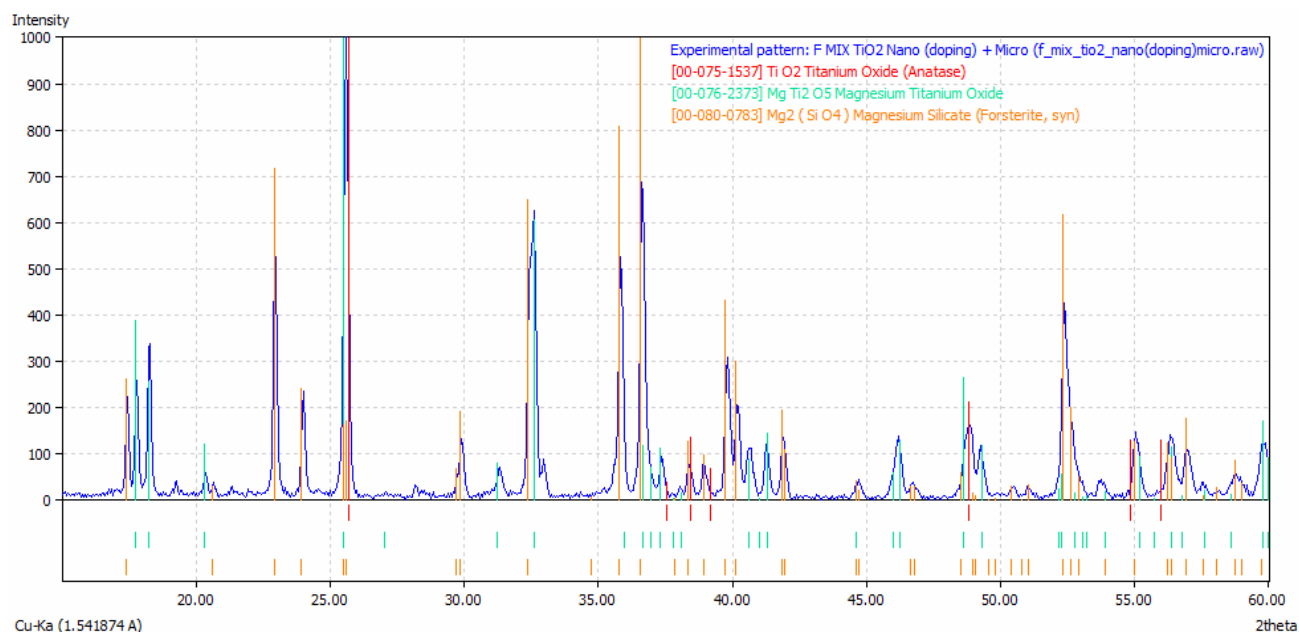


Figura 5.16 : Diffratogramma derivato dall'analisi del campione di formulazione F* + 25%TM

Come si nota, l'anatasio presente è originato dalla titania micrometrica non reagita che svolge effettivamente funzione di filler passivo, mentre l'ossido a taglia nanometrica, reattivo, dà origine ai titanati come Mg_2TiO_5 che sottraggono il magnesio e inibiscono la generazione di enstatite e lasciano il composto privo di ogni traccia di periclasi residuo.

5.6 Prove meccaniche

Su di un paio di campioni realizzati con una delle ultime formulazioni, in particolare quella recante la titania in ambedue le granulometrie a disposizione, si sono portate a compimento prove atte a stimare la resistenza meccanica, testando parti sezionate dei campioni a flessione. I frammenti sono stati ottenuti sia da una piastrina rettangolare delle dimensioni originali di circa $50 \times 35 \times 6$ mm sia da un classico esemplare discoidale (la prima trattata a 1100 °C per 2 ore, il secondo a 1350 °C per lo stesso tempo) grazie ad una taglierina a lama circolare che ha permesso di ottenere travicelle abbastanza omogenee tra loro, pur essendo intuibile la difficoltà nell'acquisirle da un campione arrotondato e molto sottile come era il dischetto usato.

Una volta annotate accuratamente le caratteristiche geometriche dei pezzetti, effettuando una media su tre distinte rilevazioni effettuate per ogni dimensione, questi ultimi sono stati sottoposti al carico

della macchina per il test: su quelli di lunghezza maggiore è stato possibile misurare la resistenza anche delle due parti derivanti dalla prima rottura a flessione ed è per questo che nella tabella compaiono talvolta valori multipli a fianco ad una stessa sigla identificativa di un frammento.

	Larghezza w (mm)	Spessore t (mm)	Lunghezza l (mm)	Massa m (g)	F_{max} 1 (N)	F_{max} 2 (N)	F_{max} 3 (N)
A1	2,56	2,12	36,33	0,377	10,4	14,3	7,2
A2	2,57	2,39	42,83	0,522	19,0	18,0	-
A3	2,53	2,38	42,34	0,506	10,2	16,4	-
A4	2,70	2,47			16,7	-	-
A5	2,68	2,55			14,8	-	-
B1	3,86	0,82	23,86	0,210	7,8	-	-
B2	2,55	0,82			6,3	-	-
B3	3,5	0,81			11,2	-	-

Tabella 5.18 : Risultati forniti dalla macchina per il test a flessione

La lettera A indica parti provenienti dalla piastrina rettangolare, la B rappresenta la provenienza dall'esemplare discoidale. Con la formula già introdotta nel capitolo 4 si calcola, nota la forza di rottura, la resistenza di ogni frammento e quindi quella media che si può attribuire ai due pezzi massivi.

	σ rottura 1 (MPa)	σ rottura 2 (MPa)	σ rottura 3 (MPa)	σ medio (MPa)	σ medio A (MPa)	Deviazione standard A
A1	21,694	29,829	15,019	22,180	23,883	3,822
A2	31,062	29,428		30,245		
A3	17,082	27,465		22,273		
A4	24,332			24,332		
A5	20,383			20,383		
					σ medio B (MPa)	Deviazione standard B
B1	72,126			72,126	92,455	22,767
B2	88,183			88,183		
B3	117,055			117,055		

Tabella 5.19 : Valori di resistenza a flessione per i campioni testati

Vi sono degli aspetti notevoli in tutte e due le serie di prove condotte: dalla piastrina sono stati ricavati piccoli parallelepipedi che hanno fornito un andamento di carichi di rottura assai simile, con una dispersione dei valori molto contenuta, soprattutto considerando che si sta trattando di un

materiale ceramico, soggetto quindi teoricamente a oscillazioni anche ampie del carico a cui avviene il cedimento a causa della dipendenza di quest'ultimo dai difetti superficiali e presenti all'interno della struttura.

D'altra parte, il valor medio di resistenza mostrato dal disco è straordinariamente elevato e dà adito a pensare alla forsterite così modificata come ad un materiale in grado di giocare un ruolo di spicco tra i ceramici impiegati sotto sollecitazioni anche importanti.

5.7 Prove di caratterizzazione dielettrica

Due campioni delle formulazioni facenti parte della serie di quelle già presentate precedentemente, uno in pura forsterite e l'altro composito in unione con la titania micrometrica al 25%, sono stati sottoposti a prove atte a stabilirne le principali caratteristiche dielettriche. Gli spettri dielettrici sono stati raccolti da 0,01 a 10^7 Hz con un analizzatore *Novocontrol* e da 10^3 fino a 2×10^{10} Hz con un network di analizzatori Agilent Technologies. I campioni, adeguatamente sottoposti a cicli di pulizia e poi posti sottovuoto al fine di eliminare ogni possibile inquinante superficiale, una volta testati hanno prodotto i dati riportati nei grafici seguenti. In entrambi i casi le risultanze sperimentali esibiscono un picco alle basse frequenze per la parte immaginaria della permittività che corrisponde ad un punto di flesso nella parte reale della stessa permittività; tra le medie e le alte frequenze (f superiore a 10^4 Hz), la parte reale dimostra d'altra parte un andamento costante nell'ambito dell'errore dello strumento. La forsterite presenta poi una decrescita nel valore della stessa a frequenze molto elevate (maggiori di 1 GHz), decrescita che nel composito si rivela invece più contenuta.

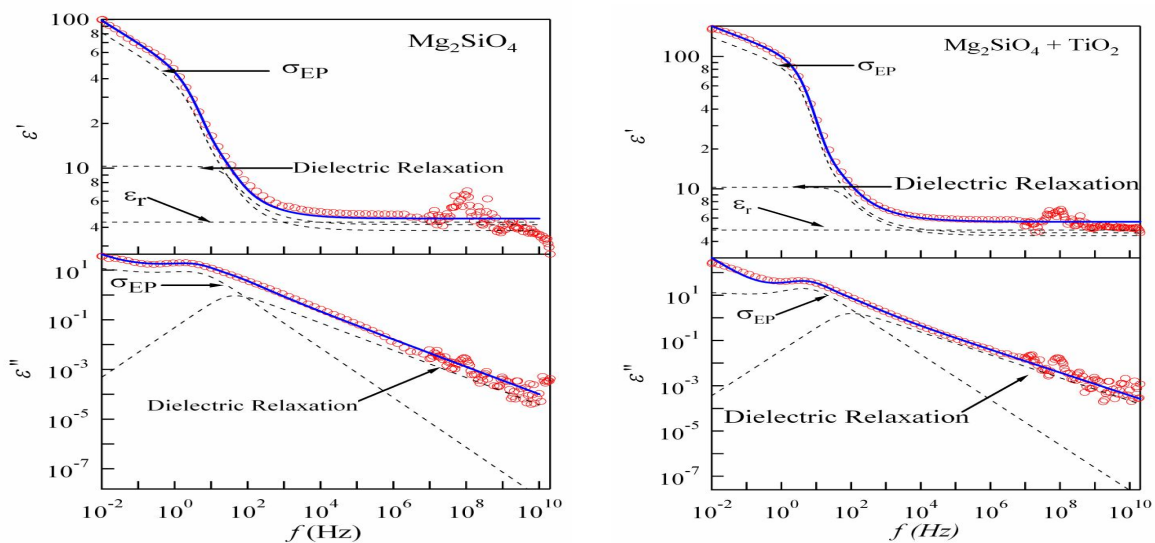


Figura 5.17 : Curve di spettroscopia dielettrica a 20 °C per forsterite (sx) e composito con TiO_2 (dx)

Il comportamento dielettrico palesato da ambedue i materiali indica che all'interno di essi si mettono in atto fenomeni di rilassamento strutturale: i valori misurati, indicano essi indicano che le dinamiche strutturali associate ai momenti di dipolo dei legami inorganici del composito sono all'incirca doppie di quelle che avvengono nella forsterite.

	EP		Dielectric Relaxation			$Q \cdot f$ (GHz) at 10 GHz
	σ_{EP} (S/cm)	τ_{EP} (s)	$\Delta\epsilon$	τ (s)	ϵ_r	
Forsterite	8.6×10^{-11}	3.3×10^{-2}	6.7	5.7×10^{-3}	4.6	330000
Composite	2.8×10^{-10}	2.5×10^{-2}	7.4	2.6×10^{-3}	5.6	79000

Tabella 5.20 : Parametri ricavati dai test dielettrici

Il riassunto fornito dalla tabella soprastante apre brillanti scenari per le future applicazioni dei materiali testati, in quanto si sono registrati valori di fattore di merito ($Q \cdot f$, inverso della perdita dielettrica) decisamente elevati e al di sopra di quanto già documentato per la forsterite e costanti dielettriche (ϵ_r) più basse, come era auspicabile. Il composito dimostra valori in linea con altri di cui si è riportato in appresso, ma in aggiunta denota una bassa dispersione della permittività, con la costante dielettrica che rimane costante lungo una vasta scala di frequenze.

Conclusioni

La sperimentazione condotta ha messo in luce la possibilità di ottenere in maniera proficua il materiale ceramico noto con il nome di forsterite grazie alla tecnologia PDCs, la quale prevede la sintesi a partire da un polimero preceramico ed un ossido a dimensioni particellari nanometriche (in questo caso, rispettivamente, un silicone e l'ossido di magnesio) mescolati intimamente in una soluzione creata con un solvente adeguato, trattando poi termicamente i campioni formati con tecniche, come la pressatura a freddo, convenzionalmente sfruttate per le sostanze organiche.

Una serie di prove realizzate utilizzando entrambi i siliconi a disposizione, uno in polvere ed uno liquido, è stata decisiva da un lato per la definizione del trattamento termico, le cui variabili erano la temperatura massima e il tempo di mantenimento a tale temperatura, ideale per lo sviluppo di forsterite a seconda del polimero in uso, mentre dall'altro ha permesso di mettere in evidenza pregi e difetti che si riscontravano in maniera ricorrente in concomitanza all'impiego dell'uno o dell'altro silicone. Con la sostanza in polvere si conseguiva una buona densificazione accompagnata però da frequenti cricature ed in generale scarsa integrità, d'altro canto il prodotto liquido dava esemplari intatti e resistenti ma rugosi, adesivi e con alcuni evidenti grani abnormi affioranti anche in superficie, sintomo di presenza di ossido di magnesio residuo e di fasi secondarie indesiderate, come l'enstatite, che ne pregiudicavano le qualità.

Per valutare analiticamente tutte le formulazioni preparate, sono state effettuate misurazioni sull'entità del ritiro, sulla densità con il metodo archimedeo e si sono ricercate le fasi cristalline presenti con un macchinario XRD in grado di fornire diffrattogrammi recanti l'intensità dei picchi in corrispondenza dell'angolo di scansione, da confrontare con i dati esistenti nei database.

In ragione di quanto maturato, si è quindi pensato di poter pervenire ad un risultato migliore con il contemporaneo utilizzo di entrambi i siliconi, in modo che contribuissero ognuno per la metà all'apporto totale di silice necessaria alla stechiometria della reazione con MgO. Dalle prove effettuate risulta in breve che gli effetti negativi legati al singolo silicone sono mitigati nella mescolanza e si ottengono campioni dalle buone caratteristiche di densità e dalla rilevante presenza della fase cristallina voluta, pur non essendo ancora eliminato l'ossido di rimanenza.

Parallelamente a questi test esplorativi delle peculiarità dei polimeri preceramici, altri sono stati portati a termine immettendo nella miscela base un filler secondario in grado di aumentare semplicemente la densità dei campioni, andando a ridurre la porosità, o talora anche di formare con

gli altri reagenti dei prodotti secondari graditi a scapito di quelli nocivi osservati e registrati in precedenza. Polvere ottenuta dalla fine macinazione di scarti di vetro borosilicatico è stata immessa come ulteriore elemento fornitore di SiO_2 , in proporzioni variabili rispetto al polimero cui andava ad accompagnarsi e, in esperimenti successivi, anche in eccesso rispetto al quantitativo stechiometrico per la reazione con l'ossido magnesiaco. Ciò che si è verificato è che con una presenza minima di circa il 25% di silicone, i germi di nucleazione della nuova fase originati da quest'ultimo fungevano da attivatori anche per la silice di origine vetrosa, che si rivelava in grado di dare luogo anch'essa a forsterite, con un buon livello di densificazione a patto che non vi fosse predominanza nella composizione di vetro rispetto al polimero.

La titania è stata invece immessa sia con granulometria micrometrica che nanometrica: le densità raggiunte in questi casi erano molto confortanti ed anche l'aspetto dei campioni era molto valido. Con l'una e l'altra taglia particellare si ricavava oltre alla forsterite un certo numero di fasi secondarie, titanati di magnesio, positivi specie per le caratteristiche meccaniche e dielettriche ed in grado di inibire la genesi di enstatite, andando ad incorporare la quasi totalità dell'ossido di magnesio libero; dai diffrattogrammi, si evinceva che la TiO_2 micrometrica aveva una reattività inferiore, essendo ancora rilevabile una discreta quantità di anatasio dopo il trattamento termico.

Nell'uso combinato dei due ossidi di titanio a diversa granulometria, in una formulazione ottimizzata con entrambi i silicioni e con setacciatura delle polveri precedente la formatura, si sono ottenute eccellenti densità per l'azione da filler passivo della titania micrometrica ed assenza di fasi indesiderate per la formazione diffusa di titanati ad opera della nanometrica.

Altrettanto valide si sono rilevate le proprietà resistenziali, dopo test flessionali su parallelepipedi derivanti da una piastrella e da un disco, elevate per un materiale ceramico, e quelle dielettriche che hanno posto in chiara evidenza le ottime caratteristiche della forsterite, anche modificata con titania, in relazione ad un possibile utilizzo in dispositivi lavoranti ad elevate frequenze.

Bibliografia

- [1] T. Yoon, H. Lee, J. Yan, D. Kim, *Fabrication of SiC-Based ceramic Microstructure from Preceramic Polymers with Sacrificial Templates and lithography Technique-A Review*, J. of the Ceramic Society of Japan, 114 [6] 473-479 (2006)
- [2] P. Colombo, J. R. Hellmann, *Ceramic foam from preceramic polymers*, Mat Res Innovat 6:260-272 (2002)
- [3] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski, *Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review*, J. of the Ceramic Society of Japan, 114 [6] 425-444 (2006)
- [4] S. Hampshire, E. Bernardo, P. Colombo, *SiAlON-Based ceramics from filled preceramic Polymers*, J. Am. Ceram. Soc., 89 [12] 3839-3842 (2006)
- [5] Griggio F, Bernardo E, Colombo P, Messing GL. *Kinetic studies of mullite synthesis from alumina nanoparticles and a preceramic polymer*. J Am Ceram Soc 2008;**91**:2529–33
- [6] P. Colombo, E. Bernardo and G. Parciannello, *Multifunctional Advanced Ceramics from Preceramic Polymers and Nano-Sized Fillers*, unpublished work
- [7] *Ottenimento di bioceramici cellulari da polimeri preceramici contenenti nanofillers, tesi di laurea di Bergo C.*
- [8] A. Balamurugan, J. Michel, J. Fauré, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-maquin, G. Balossier, *Synthesis and structural analysis of sol gel derived stoichiometric monophasic hydroxyapatite*, Ceramics – Silikáty 50 (1) 27-31 (2006)
- [9] J. Zeschky, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, S. H. Jason Lo, B. Kummer, M. Scheffler and P. Greil, *Preceramic polymer derived cellular ceramics*, Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 16, December 2003, Pages 2361-2370
- [10] Lauretta, Ds.; Keller, L.P.; Messenger, S. (2005). "Supernova olivine from cometary dust". Science 309 (5735): 737–741
- [11] <http://webmineral.com/data/Forsterite.shtml>
- [12] W. H. Bauer and I. Gordon, Jour. Am. Ceram. Soc. 34, 250 (1951)
- [13] T. J. Shankland and K. Hemmenway, *Synthesis of forsterite crystals*, The Am. Mineralogist, 48, 200 (1968)
- [14] S. Ni, L. Chou, J. Chang, *Preparation and characterization of forsterite (Mg₂SiO₄) bioceramics*, Ceramics International, Vol. 33, Issue 1, 2007, Pages 83-8

- [15] M.T Tsai, *Preparation and crystallization of forsterite fibrous gels*, J. of the Eur. Ceram. Soc., Vol. 23, Issue 8, 2003, Pages 1283-91
- [16] F. Tavangarian, R. Emadi, *Synthesis of nanocrystalline forsterite (Mg₂SiO₄) powder by combined mechanical activation and thermal treatment*, Mat. Res. Bulletin, Vol. 45, Issue 4, 2010, Pages 388-91
- [17] K. X. Song, X. M. Chen, *Phase evolution and microwave dielectric characteristics of Ti-substituted Mg₂SiO₄ forsterite ceramics*, Mat. Lett. 62, 2008, 520-22
- [18] K. X. Song, X. M. Chen, X. C. Fan, *Effects of Mg/Si ratio on microwave dielectric characteristics of forsterite ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 1808-11
- [19] S. Sano, N. Saito, S. Matsuda, N. Ohashi and H. Haneda, *Synthesis of High Density and Transparent Forsterite Ceramics Using Nano-Sized Precursors and Their Dielectric Properties*, J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006), 568–574
- [20] T. Tsunooka, M. Androu, Y. Higashida, H. Sugiura, H. Ohsato, *Effects of TiO₂ on sinterability and dielectric properties of high-Q forsterite ceramics*, J. of the Eur. Ceram. Soc., 23 (2003), 2573–78
- [21] T. Sugiyama, T. Tsunooka, K. Kakimoto, H. Ohsato, *Microwave dielectric properties of forsterite-based solid solutions*, J. of the Eur. Ceram. Soc., Volume 26 Issues 10–11, 2006, Pages 2097-2100
- [22] J. Althoff, P. Quint, E. R. Krefting, H. J. Hohling, *Morphological studies on the epiphyseal growth plate combined with biochemical and X-ray microscope analysis*, Histochemistry, 74, (1982), 541-52
- [23] E.M. Carlisle, *Silicon: a possible factor in bone calcification*, Science, 167, (1970), 279-80
- [24] M. Kharaziha, M.H. Fathi, *Improvement of mechanical properties and biocompatibility of forsterite bioceramic addressed to bone tissue engineering materials*, J. of the Mech. Beh. of Biomed. Mat., Vol. 3, Issue 7, 2010, 530-37
- [25] F. Tavangarian, R. Emadi, *Nanostructure effects on the bioactivity of forsterite bioceramic*, Mat. Lett., 65, Issue 4, 2011, 740-43
- [26] E. Bernardo, G. Scarinci, *Sintering behaviour and mechanical properties of Al₂O₃ platelet-reinforced glass matrix composites obtained by powder technology*, Ceram. Intern. 30 (2004) 785–91
- [27] soft.proindependent.com/qtiplot.html
- [28] www.crystalimpact.com

