



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Dipartimento di Ingegneria Meccanica
Settore Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali
Tesi di Laurea

**SVILUPPO DI MATERIALI CERAMICI SILICATICI DA
POLIMERI PRECERAMICI E FILLER ATTRAVERSO
METODI DI ESTRUSIONE INNOVATIVI**

**DEVELOPMENT OF SILICATE CERAMIC MATERIALS FROM
PRECERAMIC POLYMERS AND FILLERS BY MEANS OF INNOVATIVE
EXTRUSION METHODS**

Relatore: Prof. ENRICO BERNARDO

Correlatore: Prof. PAOLO COLOMBO

Dr SIOBHAN MATTHEWS

Laureando: TOMMASO SIMONATO

Matricola n. 607554-IR

Anno Accademico 2010/11

INDICE

Abstract	1
Ringraziamenti	3
1. Introduzione	5
2. Materiali	11
2.1. Polimero preceramico e tecnica PDCs	11
2.1.1. Polimeri a base siliconica	13
2.1.2. Ceramiche ottenute da polimeri preceramici	15
2.2. Allumina e mullite	20
2.3. Carbonato di calcio e wollastonite	24
2.4. Anidride carbonica supercritica	27
3. Strumenti utilizzati	31
3.1. Strumenti di processo	31
3.1.1. Estrusore	31
3.2. Strumenti di caratterizzazione	35
3.2.1. Misura densità	35
3.2.2. SEM	35
3.2.3. XRD	39
3.2.4. Compressione	40

4. Procedura sperimentale	45
4.1. Mullite	45
4.1.1. Estrusione mullite	45
4.1.2. Trattamenti termici mullite	48
4.2. Wollastonite	51
4.2.1. Estrusione wollastonite	51
4.2.2. Trattamenti termici wollastonite	53
4.3. Procedure di analisi	55
4.3.1. Diffrazione ai raggi X (XRD)	56
4.3.2. Microscopio elettronico a scansione (SEM)	57
4.3.3. Peso e densità	57
4.3.4. Prove di compressione	58
5. Risultati e discussioni	59
5.1. Mullite	59
5.2. Wollastonite	67
6. Conclusioni e ricerca futura	81
6.1. Mullite	81
6.2. Wollastonite	83
Bibliografia	87

ABSTRACT

L'utilizzo di polimeri preceramici siliconici offre il vantaggio di poter ottenere un componente attraverso le classiche tecniche di formatura dei polimeri, seguite da un trattamento termico di conversione ceramico. Questa tecnica è conosciuta come PDCs, polymer derived ceramics. L'aggiunta di filler attivi, che reagiscono con i residui della pirolisi del polimero, ha portato ad un aumento dei materiali ceramici realizzabili con questa tecnica, permettendo inoltre una notevole semplificazione dei processi produttivi. Utilizzando come preceramico una resina metil-siliconica e come filler Al_2O_3 e $CaCO_3$ si ottengono rispettivamente mullite e wollastonite. Per produrre questi ceramici è stato utilizzato un estrusore bivate co-rotante. Si è ricorsi all'iniezione di anidride carbonica supercritica durante la fase di processo, realizzando così ceramici con una porosità macro e micrometrica, con caratteristiche diverse da quella fino'ora ottenuta attraverso l'uso di polimeri sacrificali.

RINGRAZIAMENTI

Desidero prima di tutto ringraziare il professor Bernardo per avermi seguito in questi mesi, spiegandomi i “segreti” dei diversi materiali con cui ho avuto a che fare e avermi dato dei suggerimenti per meglio proseguire nella tesi.

Un ringraziamento particolare deve essere fatto a Siobhan, che mi ha accolto in Irlanda nel migliore dei modi. Nel mio mese di trasferta si è sempre resa disponibile ad ogni mia esigenza, sia portandomi dal un punto all'altro della Valle del Boyne a visitare tombe e monumenti, ma soprattutto per essere riuscita a capire il mio inglese “maccheronico”. Volevo poi ringraziare John per avermi fatto compagnia più di qualche volta durante il lavoro in azienda.

Finita la parentesi irlandese torniamo in Italia. Prima di tutto devo ringraziare i miei genitori, la Anna e Bepi. Senza il loro sostegno economico ma soprattutto morale non avrei fatto molta strada, anzi, fosse stato per me avrei fatto un istituto tecnico per poi andare a lavorare, studiare non mi piaceva, anzi, non mi piace! Grazie anche per avermi sopportato, soprattutto in questo ultimo periodo di tensione in cui ero veramente intrattabile! Idem con patate per Giovy e Gigi, i miei fratelli, forse ero un po' permaloso ultimamente, forse!

Un ringraziamento particolare deve essere fatto ad Annalisa, la mia ragazza, che da più di tre anni sopporta i miei week-end, anche estivi, a casa a studiare quando il sole splende e la spiaggia chiama. Senza di lei, senza il suo sostegno tecnico, non avrei mai finito di scrivere in tempo questa tesi. Volevo inoltre ringraziarla per avermi tirato su nei momenti di sconforto e avere creduto in me quando neanche io ci credevo.

Infine sono da ringraziare gli amici, con i quali ho passato ore e ore della mia vita in piazza e nei locali a divertirmi che tante volte mi hanno mandato a quel paese perchè “domani mattina studio, vado a letto presto”. Non sono poi da dimenticare i compagni di corso con i quali ho passato ore a scaldare i banchi.

Se mi sono dimenticato di qualcuno non offendetevi. È tardi, sono stanco, e domani devo assolutamente mandare in stampa la tesi!

Capitolo 1

INTRODUZIONE

L'uso di polimeri preceramici è noto per la produzione di componenti costituiti da ceramici avanzati, quali fibre, schiume, ricoprimenti e membrane. Questi ceramici, costituiti soprattutto da sistemi Si-O-C, Si-C, sono caratterizzati da domini di nano-cristalli all'interno di una matrice amorfa.

Il vantaggio chiave dei ceramici derivati da polimeri, consiste nella possibilità di ottenere un componente attraverso le classiche tecniche di formatura dei polimeri, come stampaggio, estrusione, iniezione, soffiatura. In questo studio si ricorrerà alla tecnologia dell'estrusione a doppia vite co-rotante che permette una miscelazione ad elevata omogeneità.

Gli svantaggi, tuttavia, non sono trascurabili e consistono nel basso controllo del ritiro, durante il trattamento di cottura, e nella formazione di cricche derivanti dall'eliminazione di gas che avviene durante la pirolisi, nella conversione da polimero a ceramico. Aggiungendo però dei filler al polimero è possibile ottenere un ceramico denso e privo di cricche, con possibilità di controllo del ritiro (Greil, 2000).

In questa tesi si userà come preceramico un polimero metil-siliconico al quale verranno additivati due tipi di filler, sottoforma di polveri, per ottenere dei ceramici silicatici di grande interesse: mullite e wollastonite.

La mullite è infatti un'ottimo materiale per applicazioni ad alta temperatura, grazie al basso coefficiente di espansione termica, la resistenza allo shock termico, l'elevata temperatura di fusione, alla stabilità chimica. È quindi usata nell'industria del vetro e metallurgica. Altre applicazioni riguardano l'utilizzo come substrato nei circuiti elettronici e in apparati ottici come materiale per finestre per lunghezze d'onda negli infrarossi e nel visibile (Amato, 2000).

La wollastonite è invece ricercata poiché, in entrambe le sue forme polimorfe α e β , presenta un'eccellente bioattività (Long, 200; Liu, 2002). Questa caratteristica la rende un'ottimo materiale per applicazioni biomediche: è infatti usata per la creazione di strutture sintetiche per la rigenerazione e la riparazione delle ossa, grazie anche alle caratteristiche meccaniche e morfologiche che si possono ottenere.

La mullite è un silicato di alluminio con una composizione chimica, termicamente stabile, data da: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ che può essere riscritta come $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Come si nota, la formula è costituita da due parti a cui corrispondono i due diversi materiali che vengono utilizzati per la sua produzione: per la prima parte ($3\text{Al}_2\text{O}_3$) si utilizza allumina, mentre la seconda parte della formula (2SiO_2) viene fornita dalla decomposizione del polimero metil-siliconico.

La wollastonite, invece, è un silicato monocalcico di formula bruta CaSiO_3 . Similmente alla mullite, la formula può essere riscritta come costituita da due parti: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Per ottenere wollastonite si procederà quindi miscelando dei componenti che durante il trattamento termico di ceramizzazione si decomporranno e mi forniranno CaO e SiO_2 : carbonato di calcio e polimero metil-siliconico.

I filler, o il loro residuo, interagiscono con il residuo del polimero derivato dalla sua pirolisi durante il processo di ceramizzazione. Vengono per questo definiti dalla letteratura come *active fillers* (filler attivi) (Bernardo, 2009).

I sistemi che andremo a studiare sono caratterizzati da una bassa velocità di diffusione e reazione allo stato solido e per questo useremo delle nuove tecniche in via di sviluppo, costituite dall'uso di polveri fini e strumenti di processo che fanno uso di fluidi supercritici.

Nel primo materiale prodotto, la mullite, per ovviare al problema della bassa reattività, non basta l'uso di polveri micro-metriche ma bisogna ricorrere a materiali con una superficie specifica maggiore. Questo è dovuto all'elevata inerzia chimica del filler inserito. L'allumina infatti, in tutte le sue forme polimorfe, essendo un ossido ceramico, è molto stabile chimicamente, anche alle alte temperature. Nella letteratura sono stati studiati sistemi in cui l'uso delle polveri nano-metriche ha portato notevoli vantaggi in termini di bassa energia di attivazione della reazione e alta velocità della stessa (Griggio 2008).

Comparando l'uso di questi precursori, con altri utilizzati in altri studi, si è visto come la soluzione adottata sia tra le migliori in termini anche di basse temperature di reazione, come si vede nella tabella 1.1, ripresa dall'articolo di Griggio. Per questo motivo andremo ad usare questo tipo di precursore della mullite.

Table III. Comparison between the Activation Energy of Nucleation and Growth for the Preceramic Polymer + Nano-Filler Mixture, and Other Diphasic Systems

References	Precursors	E_{NG} (kJ/mol)	Temperature range (°C)
Wei and Halloran	Amorphous silica, γ -Al ₂ O ₃	1070 ± 200	1200–1300
Li and Thomson	Amorphous silica, δ - and θ -Al ₂ O ₃ ,	1034 ± 37	1300–1390
Huling and Messing	Colloidal silica, γ -AlOOH	932 ± 49	1200–1275
	TEOS, γ -AlOOH	1034 ± 124	
Tkalcec <i>et al.</i>	TEOS, Al-nitrate nonahydrated	882 ± 83	1190–1250
	TEOS, γ -Al ₂ O ₃	1063 ± 50	1260–1320
	TEOS, γ -AlOOH	966 ± 50	
Tkalcec <i>et al.</i>	TEOS, Al-nitrate nonahydrated	935 ± 14	1219–1251
		1119 ± 25	1248–1275
Present investigation	Silicone resin, γ -Al ₂ O ₃	868 ± 86	1250–1350

Tab. 1.1: comparazione tra energie e temperature di attivazione per diversi precursori di mullite

Come si vede, la miscelazione a livello quasi-molecolare, tra l'allumina nanometrica e la silice, permette una interazione chimica a partire da 1250°C. Il sistema bifasico ha caratteristiche cinetiche caratterizzate da una bassa barriera energetica di nucleazione, 868±86 kJ/mol. Questi vantaggi lo rendono uno dei migliori sistemi per la produzione di mullite alle basse temperature; potrebbe così trovare molte applicazioni, grazie alle molteplici possibilità di formatura dei polimeri preceramici. Inoltre, con questo sistema, c'è la possibilità di creare forme complesse, e ottenere un'elevata omogeneità della miscela.

Se non si usassero polveri con queste caratteristiche si dovrebbero utilizzare tecniche di sinterizzazione molto più complesse, come processi sol-gel (Amutha Rani, 2000), reazioni di co-precipitazione (Lee, 1992) e così via.

L'uso di polveri nano-metriche però, non porta solamente vantaggi. Infatti queste sono caratterizzate da una densità molto bassa che genera un'elevata disparità tra i volumi dei precursori. Questo genera un notevole incremento della viscosità poiché il volume del polimero che fonde e fa da legante risulta molto inferiore rispetto al filler che rimane allo stato di polvere anche con un aumento di temperatura. Il problema tuttavia, è poco sentito quando si utilizzano solventi e tecniche di laboratorio; nel caso in cui si usino macchinari

tipicamente industriali, l'elevato volume del filler assume un ruolo primario nella riuscita del prodotto. La soluzione a questo problema è stata ricercata nell'uso dei fluidi supercritici che hanno la capacità di ridurre drasticamente la viscosità delle miscele polimeriche come dimostrato in letteratura (Gerhardt, 1997; Bae, 1997; Mertsch, 1994). L'anidride carbonica supercritica ha infatti un effetto plasticizzante, presumibilmente dovuto alla diminuzione dell'interazione tra le catene e all'aumento della distanza tra esse. Inoltre funge da “lubrificante molecolare” poiché riesce a solvatare i segmenti del polimero.

Si vuole inoltre ottenere una morfologia porosa e il fluido supercritico contribuisce a questo come verrà spiegato successivamente.

La produzione della wollastonite è avvenuta in modo simile, miscelando il polimero preceramico con il filler. In questo secondo caso anche il filler subisce un processo di degradazione durante il trattamento di ceramizzazione. Infatti come precursore non è stata utilizzata calcite (CaO) ma carbonato di calcio che degradando libera CO₂. Il sistema silice-calcite risulta maggiormente reattivo rispetto al sistema silice-allumina ma la reattività rimane lo stesso bassa. Le tecniche comunemente utilizzate per la produzione di wollastonite riguardano la de-vevtrificazione (Holand, 2002), processi sol-gel (Sepulveda, 2002) ecc, ma studi sulla formazione di silicati di calcio da polimeri siliconici e filler precursori di calcite sono stati già fatti in passato, sia per applicazioni comuni (Batalova, 1980) che prettamente mediche (Paszkievicz, 2006). Con il carbonato di calcio non si ripresenta il problema dell'alta viscosità visto con l'allumina nano-metrica, di conseguenza si potrebbe fare a meno di utilizzare anidride carbonica supercritica durante l'estrusione. Lo scopo è però produrre un materiale biocompatibile che aiuti la rigenerazione delle ossa. La morfologia ricercata sarà quindi spugnosa, con una porosità maggiore del 50% e con pori della dimensione del centinaio di micro-metri (Rahman, 2008). Per questo motivo si continuerà ad usare anidride carbonica supercritica durante l'estrusione. Se il polimero è soggetto ad un'alta pressione del gas e questa cala drasticamente o la temperatura sale improvvisamente, il gas proverà ad uscire dal polimero. Questa rapida fuoriuscita causa la nucleazione e la crescita di bolle all'interno del polimero.

Le due miscele verranno quindi trattate termicamente secondo cicli opportuni che

permettono la decomposizione del polimero siliconico e la reazione con i filler all'interno al fine di ottenere il massimo rendimento in mullite o wollastonite. I trattamenti inoltre sono stati studiati per ottenere una morfologia omogenea.

Come ultima cosa i campioni ceramici ottenuti verranno caratterizzati attraverso un'analisi mineralogica, con l'uso della diffrazione a raggi X (XRD), accompagnata da prove a compressione e un'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM) per conoscere rispettivamente le caratteristiche meccaniche e la morfologia ottenuta.

Nei capitoli successivi verranno descritti più approfonditamente i materiali di partenza, con le loro caratteristiche peculiari. Sono allo stesso tempo spiegate le tecniche per la realizzazione, dai loro precursori, dei materiali ceramici mullite e wollastonite e le proprietà che li rendono particolarmente interessanti.

Capitolo 2

MATERIALI

In questo capitolo sono presentati i diversi materiali che sono stati utilizzati in questa tesi per la produzione di mullite e wollastonite. Viene inoltre descritta l'anidride carbonica supercritica con le sue proprietà e applicazioni. Inoltre è presente anche una breve presentazione dei prodotti che si vogliono ottenere e delle loro caratteristiche.

2.1. POLIMERO PRECERAMICO E TECNICA PDCs

La tecnica PDC's consiste nella sintesi di composti ceramici attraverso la termolisi di precursori polimerici. Questi vengono trattati termicamente per essere successivamente decomposti con lo scopo di creare una struttura ceramica utilizzando i residui dei polimeri.

Le fasi di realizzazione del composto ceramico prevedono:

1. la formatura del polimero
2. la sua reticolazione mediante radiazione o calore (quando necessario)
3. la pirolisi ad alta temperatura che comporta la conversione ceramica

Il residuo ceramico che si forma deriva dalla rottura di legami e dal rilascio di composti volatili. La pirolisi può avvenire sia in atmosfera inerte (Ar, N₂, vuoto), che ossidante, che reattiva.

I vantaggi sono legati al fatto di poter utilizzare tecnologie di processo polimeriche in fase di formatura, con possibilità di produrre oggetti di forma complessa. La tecnica permette anche di utilizzare temperature più basse rispetto a quelle richieste dai metodi tradizionali con vantaggi anche economici.

Il passaggio da precursore polimerico a materiale ceramico può avvenire principalmente secondo tre modalità:

- solid state thermolysis (SST)
- chemical vapor deposition (CVD)
- chemical liquid deposition (CLD)

La prima tecnica può essere applicata per qualsiasi precursore; se invece il composto è adeguatamente volatile si può effettuare la deposizione in fase vapore (CVD) per generare dei rivestimenti superficiali estremamente duri, come ad esempio c-BN. Per la sintesi di composti inorganici in sistemi di natura biologica (CLD) è invece utilizzato il terzo sistema. Il metodo PDC's può essere inserito nella categoria SST anche se la reazione non avviene a livello micrometrico ma a livello molecolare (tra gli elementi che costituiscono il polimero).

In generale il metodo (SST con PDCs) può essere descritto da uno schema come quello presentato in figura 2.1.

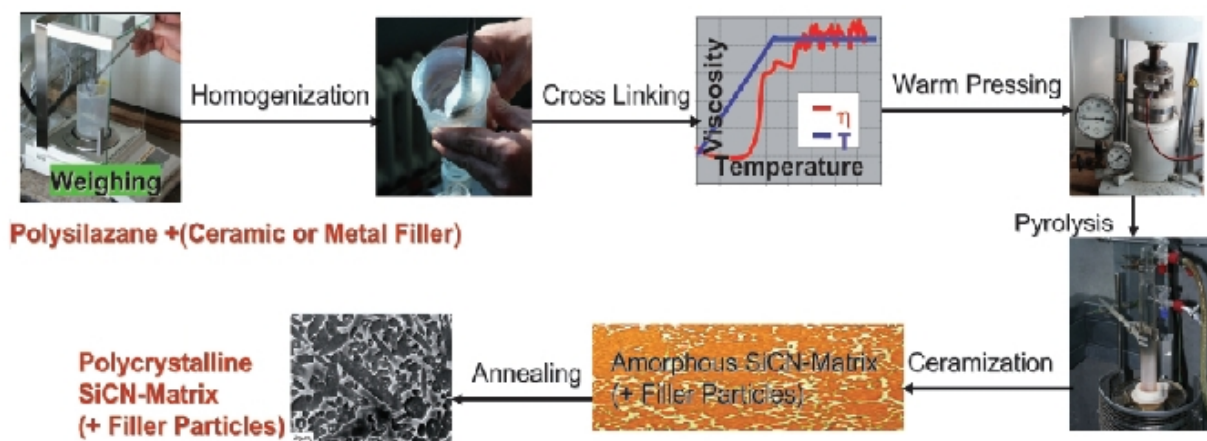


Fig. 2.1: sequenze della tecnica PDCs

2.1.1. POLIMERI A BASE SILICONICA

I precursori ceramici attualmente più utilizzati e che hanno avuto maggiore sviluppo sono quelli a base siliconica. Essi sono caratterizzati da una catena Si-X e da gruppi funzionali organici tutti legati ad un atomo di silicio (fig.2.2).

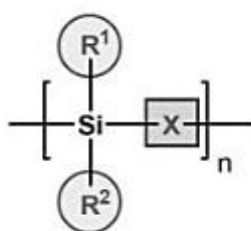


Fig. 2.2: unità strutturale di polimero siliconico

A seconda del gruppo -X- si possono ottenere diversi polimeri preceramici.

Quelli più utilizzati sono:

a) *Polisilossani*: possono essere ottenuti tramite:

- Policondensazione α , ω - silani lineari funzionalizzati (Zeigler, 1988)
- Ring opening polymerization (ROP) dei silileteri ciclici (Chojnowski, 1988)

La sintesi di questi polimeri siliconici è costituita da due fasi: nella prima ho una reazione di idrolisi controllata del diclorometilsilano, nella seconda ho una reazione di policondensazione.

Sono costituiti da una catena principale caratterizzata dal legame Si-O.

Il polidimetilsilossano (PDMS) è uno dei polimeri siliconici più utilizzati. A seconda delle caratteristiche di viscosità che si vogliono ottenere si possono sostituire i gruppi funzionali in catena laterale con altri elementi.

I siliconi vengono poi classificati in base al grado di reticolazione, legato al loro stato fisico, in:

- *Fluidi siliconici*: costituiti da catene lineari terminanti con un gruppo metilico. Sono insolubili in acqua e la viscosità è legata al loro grado di reticolazione.
- *Gel siliconici*: sono maggiormente reticolati grazie all'introduzione di molecole trifunzionali, come CH_3SiCl_3 , in grado di reagire con i gruppi vinilici, sfruttando il doppio legame.
- *Siliconi elastomerici*: sono fluidi con una reticolazione molto superiore rispetto ai gel siliconici.

Resine siliconiche: nelle quali i monomeri tetraedrici determinano una reticolazione spinta.

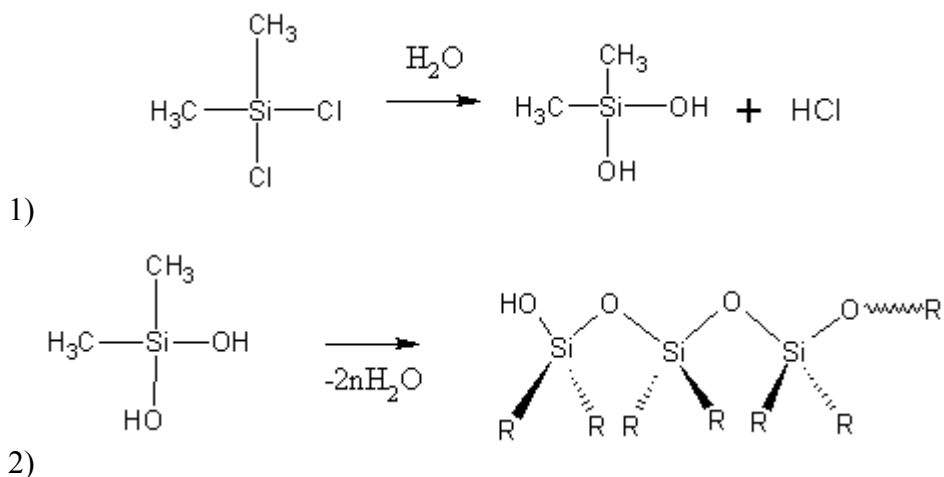


Fig. 2.3: sequenze di formazione di polisilossani

b) *Polisilani*: scoperti nel 1949 da Burkhard che inventò il polidimetilsilano. Anche questi precursori sono utilizzati per la produzione di fibre di SiC come i policarbonosilani. La loro catena principale è costituita da soli atomi di Si.

c) *Policarbonosilani*: in catena principale presentano il legame Si-C.

2.1.2. CERAMICI OTTENUTI DA POLIMERI PRECERAMICI

Tra i materiali comunemente prodotti tramite PDCs vi sono:

- *Ceramiche SiC*: prodotti tramite pirolisi dei policarbonilani, trovano largo uso nella produzione di fibre; grazie alle ottime caratteristiche di processabilità si ottengono fibre con struttura omogenea e orientata nella direzione di stiro, con ottima stabilità dimensionale.
- *Ceramiche SiCN*: prodotti a partire da poliorganosilazani; questo tipo di precursori permettono di evitare la formazione di segregazioni di carbonio all'interno della matrice polimerica. Tali precursori sono ottenuti partendo da clorosilani tramite reazioni di ammonolisi e amminolisi. Le proprietà fisiche sono riassunte in tabella 2.1.
- *Ceramiche SiCO*: ottenuti tramite polisilossani, costituiscono uno dei composti ceramici maggiormente prodotti. Dalla pirolisi del polisilossano si ha la formazione di una struttura amorfa di $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$, un vetro dal caratteristico colore nero conferito dalle segregazioni di carbonio presenti nella struttura che influenzano anche le proprietà meccaniche (tab. 2.2).
- *Ceramiche SiBCN*: si ottiene da polimeri opportunamente modificati, realizzati sfruttando reazioni di sostituzione. I gruppi uscenti, come idrogeno o gruppi vinilici, vengono sostituiti da elementi estranei quali Al e B. Questi due elementi portano un aumento della stabilità termica, della resistenza all'ossidazione e delle proprietà meccaniche ad alta temperatura. I principali precursori utilizzati sono poliborosilazani e borazani. Ho poi le poliborosilazani, ottenute dalla reazione tra borazina e un poliorganosilazano con formazione di un legame diretto in catena laterale. Un'altra classe di precursori è costituita dai poliborosilazani. L'ultima

classe di precursori è quella dei poliborocarbosilidimmidi.
 La sintesi mediante l'utilizzo di tali precursori porta ad una resa in $\text{Si}_3\text{BC}_4\text{N}_2$ pari al 50%.

	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
Dimensione domini	1-2 nm che aumentano se effettuiamo un ulteriore riscaldamento
Proprietà elevate temperatura	SiCN(B)
Creep	Sopra i 1550°C
Cristallizzazione	SiCN resiste fino ai 1400°C ,mentre SiBCN oltre i 1600°C
Ossidazione	Resistente fino ai 1200°C
Decomposizione	In Ar è stabile oltre i 1450°C

Tab. 2.1: proprietà fisiche del ceramico SiCN

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

Tab. 2.2: proprietà fisiche del vetro SiCO (Riedel 2006)

- *Ceramici SiAlCO*: ottenuti mediante sintesi sol-gel, che consiste nell'inglobamento mediante precursore ibrido dell'alluminio all'interno di una matrice polisilossanica (fig.2.4) (Harshe, 2004).

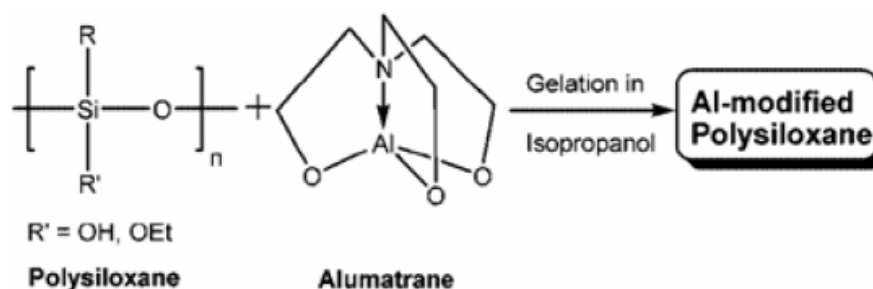


Figura 2.4: Metodo sol-gel per realizzare il ceramico SiAlCO

Il trattamento di pirolisi provoca una notevole contrazione dimensionale del materiale per il rilascio di sostanze volatili. Tale ritiro può essere risotto utilizzando dei filler, ossia caricando il polimero preceramico. Se il filler interagisce chimicamente con il polimero viene detto attivo, se ciò non accade è detto passivo. In questa tesi vengono utilizzati filler attivi che permettono di ottenere vari tipi di ceramici. L'utilizzo di filler come polveri ceramiche o metalliche, permette di ampliare il campo dei componenti ceramici prodotti con resine preceramiche.

Tramite l'utilizzo di un materiale sacrificale, in grado di decomporsi all'aumentare della temperatura, è possibile ottenere ceramici porosi. Questa tecnica verrà utilizzata per la produzione di mullite.

I ceramici ottenuti possono essere utilizzati per numerose applicazioni come:

- fibre derivanti dalla pirolisi dei polimeri come fibre di SiC (Nicalon, Tyranno) o SiBCN
- MEMS (*Micro-Electro Mechanical Systems*)
- schiume ceramiche
- componenti di precisione in composito misto SiCO e allumina

- matrici per compositi
- resistori in materiale ceramico, grazie all'elevata resistenza agli *shock termici* e alle alte temperature
- rivestimenti in SiCN o SiCO come alternativa ai processi PVD e CVD

Il materiale che utilizzeremo nel corso di tutta la ricerca è Silres[®] MK (by Wacker). Si tratta di una resina metil-siliconica che si presenta in forma di polvere, con alta reattività e resistenza al calore. A differenza dei siliconi più comuni presenta una struttura a gabbia, non lineare, costituita da silsesquiossani, di formula chimica $\text{RSiO}_{3/2}$. R rappresenta un gruppo sostituyente e, nel caso del Silres[®] MK, questo è un gruppo metilico $-\text{CH}_3$.

La struttura di questa resina è stata già studiata in un articolo (Takahashi 2001) e, dalle analisi effettuate tramite XRD, risulta costituita da due fasi corrispondenti ai due picchi: una fase amorfa con all'interno delle strutture abbastanza regolari. Un ipotesi della sua struttura è rappresentata in figura 2.5.

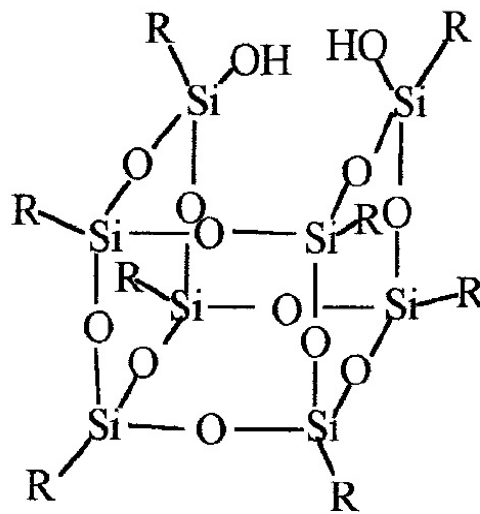


Fig. 2.5: struttura chimica della resina siliconica

In figura sono riconoscibili i silsesquiossani con i gruppi sostituenti -R e i gruppi ossidrilici -OH; questi ultimi sono i gruppi reattivi che, insieme ad idrossidi e alcossidi, sono responsabili delle reazioni di reticolazione che avvengono alle alte temperature (Baney

1988).

La scelta di questa resina deriva dal fatto che è necessario avere la massima resa possibile in silice SiO₂. Altre resine infatti, sottoforma solida, fluida o dispersa in solvente, sono sempre caratterizzate da rese minori.

Il Silres[®] MK presenta una T_m=35-55°C e di conseguenza la temperatura di processo sarà circa 50°C oltre tale dato (circa 80-90°C). Può essere processata il forma di polvere, di soluzioni oppure di sospensioni acquose a seconda delle necessità. Oltre i 250°C inizia la decomposizione termica che porta alla formazione di silice (SiO₂) con liberazione di acqua e anidrite carbonica. Le principali caratteristiche della resina sono riportate in tabella 2.3.

La resina ha una resa in silice pari all'82% dopo totale ossidazione (Wacker 2008), ma poiché questo valore è stato ottenuto in condizioni standard, per la stechiometria faremo riferimento all'84% (Bernardo 2009) poiché i filler inseriti trattengono parte dei composti che normalmente volatilizzano. Infatti la struttura di silice che rimane dopo la decomposizione del polimero interagisce con i filler. A seconda del filler inserito, il ceramico ottenuto sarà caratterizzato da diversi valori delle proprietà meccaniche e chimiche.

SILRES[®] MK by Wacker	
Melting point / melting range.....:	35 - 55 °C
Boiling point / boiling range.....:	not applicable
Flash point.....:	not applicable
Ignition temperature	445 °C
Lower explosion limit (LEL).....:	125 g/m ³
Upper explosion limit (UEL).....:	not applicable
Vapour pressure.....:	< 0,001 hPa at 20 °C
Vapour pressure.....:	0,001 hPa at 50 °C
Bulk density.....:	500 kg/m ³
Water solubility / miscibility.....:	virtually insoluble at 20 °C
Thermal decomposition.....:	> 250 °C

Tab. 2.3: valori caratteristici del SILRES[®] MK (Wacher 2009)

2.2. ALLUMINA E MULLITE

L'allumina (Al_2O_3) è un ceramico a base di ossido e come tale presenta le le tipiche caratteristiche di questo tipo di ceramici: alto punto di fusione (2050°C), elevata stabilità meccanica ad alta temperatura, alte refrattarietà, elevato modulo elastico, coefficiente di dilatazione termica inferiore a quello dei metalli, $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Tab. 2.4).

Proprietà	Valore	
Struttura cristallina	Esagonale	
Densità	3,98	[g/cm ³]
Resistenza a compressione	400÷1000	[MPa]
Tenacità a frattura	4,2	[MPa√m]
Modulo di Weibull	9	
Durezza (HV)	20	[GPa]
Modulo di Young	380	[GPa]
Rapporto di Poisson	0,26	
Coeff. di espansione termica lineare	$7,8 \cdot 10^{-6}$	[°C ⁻¹]
Conducibilità termica	17	[W/(m·K)]

Tab. 2.4: Proprietà meccaniche dell'allumina (Amato 2000)

La resistenza meccanica dell'allumina cala significativamente con la temperatura, ma in ogni caso resta superiore a quella di metalli e leghe. Inoltre il peso specifico è circa la metà di quello dell'acciaio, comportando un elevato rapporto resistenza meccanica/peso specifico, soprattutto alle alte temperature. Le caratteristiche positive sono quindi legate alla sua durezza, resistenza all'abrasione ed elevata resistenza alla corrosione da parte di gran parte dei reattivi chimici. Gli aspetti negativi riguardano invece la sua fragilità e la scarsa resistenza agli shock termo-meccanici.

Le sue applicazioni spaziano in campi molto diversi; in primo luogo è utilizzata per applicazioni elettroniche, poiché caratterizzata da elevate resistenza meccanica e resistività alle alte temperature. Ad esempio è utilizzata per la produzione di substrati di circuiti integrati, che richiedono materiali producibili a bassi costi, che siano stabili e con elevata

conducibilità termica. In secondo luogo, è utilizzata per applicazioni meccaniche dove si vanno a sfruttare l'inerzia chimica, la resistenza all'usura e la stabilità dimensionale. Tipica è la produzione dei guida filo delle macchine tessili che hanno consentito aumenti nella produttività. Infine è da ricordare l'applicazione in campo biomedico, quali la produzione di protesi artificiali, data l'elevata biocompatibilità e resistenza a fatica ed usura (Dörre, 1984). Meno sviluppate sono, invece, data la sua bassa reattività, le applicazioni in campo chimico che sono quelle che andremo ad affrontare.

L'allumina si presenta in diverse forme polimorfe indicate con differenti lettere greche. Le applicazioni fin'ora descritte coinvolgono principalmente la fase α , nota come corindone, caratterizzata da un'elevata inerzia chimica. La fase che si utilizzerà è la γ , che fa parte delle cosiddette "allumine di transizione", presentate in tabella 2.5, caratterizzate dalla presenza di piccole quantità di acqua che diminuiscono all'aumentare della temperatura di calcinazione. Questo tipo di allumina è caratterizzata da una maggiore reattività rispetto alla α , caratteristica necessaria alla sinterizzazione ottimale della mullite (Amato, 2000).

La mullite, silicato di alluminio $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, è un materiale ceramico tra i più importanti in campo ingegneristico. Per la sua sintesi utilizzeremo il polimero preceramico caricato con $\gamma-Al_2O_3$. Nonostante la maggiore reattività, la diffusione allo stato solido dell'allumina rimane bassa; è quindi necessario utilizzare un materiale che abbia la massima superficie specifica al fine di avere, al termine del processo di ceramizzazione, il massimo rendimento di mullite e la minima quantità di prodotti non reagiti. Viene per questo utilizzata un'allumina di dimensioni nano-metriche.

Esistono diversi metodi per la produzione di mullite già molto sviluppati e collaudati, che si distinguono in tre classi principali.

- Nella prima si utilizza un singolo precursore, che si trasforma direttamente in mullite a temperatura al di sotto dei $1000^\circ C$.
- La seconda classe è caratterizzata da due precursori che reagiscono a temperature sopra i $1200^\circ C$: silice non cristallina e allumina di transizione; si tratta tipicamente di processi sol-gel o di precipitazione (Lee, 1992).

- La terza e ultima classe, è caratterizzata da precursori simili alla prima, che però formano dell'allumina di transizione all'inizio della reazione; dopodiché la reazione prosegue come nella seconda classe (Schneider 2005).

Lettera greca	Simbolo corrispondente	Morfologia Cristallina
Gamma	γ	Cubica
Delta	δ	Rombica
Eta	η	Cubica
Theta	θ	Monoclina
Kappa	κ	Rombica
Rho	ρ	Amorfa
Chi	χ	Cubica

Tab 2.5: simbolismi relativi alle modificazioni cristalline delle allumine di transizione (Amato 2000)

Nella tesi si andranno a sviluppare dei processi a bassa temperatura già presenti in letteratura che fanno parte della seconda classe di reazione. In questi articoli è dimostrato come, dall'introduzione di nanoparticelle di allumina in soluzioni di resina siliconica, si possono ottenere, con rimozione del solvente per essiccazione, delle polveri costituite da nano-allumina su matrice polimerica preceramica. Queste polveri, per successiva pressatura e trattamento termico in atmosfera ossidante, danno origine a campioni di mullite densi e privi di cricche (Bernardo, 2006; Griggio, 2008).

Il tipo specifico di allumina usata è stata Aeroxide[®] Alu C, prodotta da Evonik Industries (formalmente Degussa). Si tratta di una polvere prodotta da cloruro di alluminio attraverso il “processo AEROSIL[®]”, un processo di pirolisi sviluppato dalle industrie Degussa negli anni 40 (Ozcan, 2009). Come riportato in tabella 2.6, si tratta di una polvere nanometrica costituita da particelle con una dimensione di circa 13nm e una superficie specifica di 100 ± 15 m²/g (Evonik, 2009) che la rende particolarmente reattiva e adatta a processi di diffusione quali la reazione con il polimero siliconico che andremo ad affrontare.

AEROXIDE® ALU C by Evonik		
Proprietà	Unità di misura	Valore caratteristico
Superficie specifica	m ² /g	100 ± 15
Dimensione media delle particelle	nm	13
Densità apparente	g/l	circa 50
Contenuto di allumina	wt. %	≥ 99.8

Tab 2.6: valori caratteristici dell'allumina nanometrica Aeroxide® AluC (Evonik 2009)

Trattandosi di una polvere di dimensioni nano-metriche, presenta una densità estremamente più bassa rispetto al corrispondente materiale allo stato non nano-metrico. Infatti la sua densità, se rapportata a quella dell'allumina allo stato normale, risulta 60 volte inferiore. Questo comporta un aumento notevole del volume, che risulterà problematico durante la fase di estrusione.

Le particelle nanometriche inoltre, tendono ad aggregare tra loro formando *cluster* (aggregati e agglomerati) che presentano una reattività più bassa. AEROXIDE® ALU C in particolare ha una dimensione di 13nm e forma aggregati di ~250nm. Quindi è necessario rompere questi cluster riportando le polveri alla loro dimensione iniziale: questo si ottiene quando i *cluster* subiscono stress che va a superare la loro resistenza alla trazione (σ_T) (Özcan-Taşkin 2009). Questo può essere ottenuto attraverso l'uso di un estrusore bivate co-rotante che genera alti sforzi di taglio nel materiale.

Per ottenere mullite, la miscela tra polimero preceramico e allumina deve essere tale da garantire il corretto rapporto tra Al₂O₃ e SiO₂: basandosi sulla formula della mullite, 3Al₂O₃·2SiO₂, la quantità di allumina deve essere compresa tra il 70 e il 75% della miscela (fig 2.6).

La miscelazione di polveri nanometriche di allumina con il polimero, permette la reazione chimica di formazione della mullite già a 1250°C, perché il sistema ha caratteristiche cinetiche vantaggiose. Si ha infatti una miscelazione a livello quasi-molecolare tra i due materiali e la reazione tra allumina e silice (residuo dell'ossidazione della resina siliconica)

avviene con una barriera energetica molto bassa, inferiore ai 700kJ/mol (Griggio 2008), e ad una temperatura inferiore di circa 150-200°C rispetto ad una normale polvere (Michalet 2002).

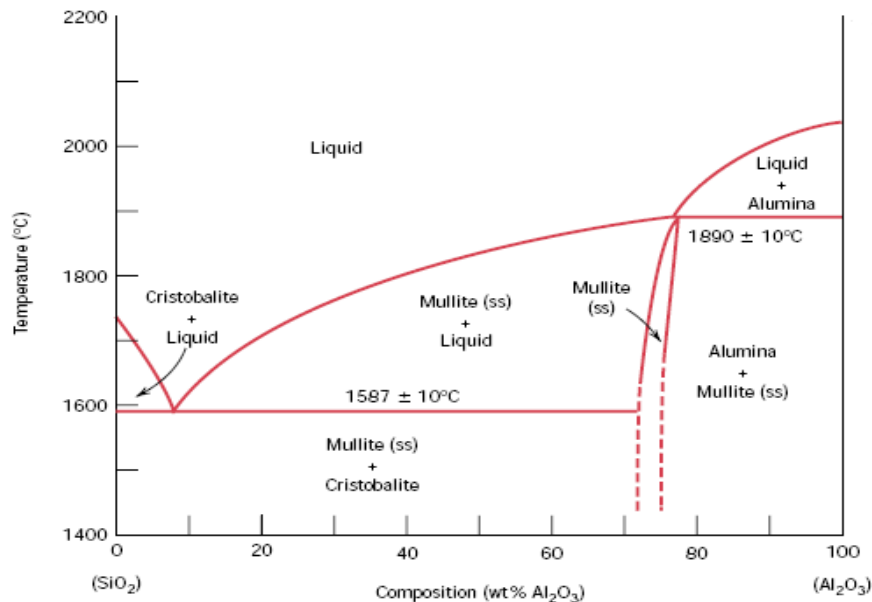


Fig. 2.6: diagramma di fase silice-allumina

2.3. CARBONATO DI CALCIO E WOLLASTONITE

In natura esistono diversi silicati di calcio a ciascuno dei quali ha un proprio rapporto CaO/SiO₂.

– *Silicati C₃S:*

sono caratterizzati dal rapporto CaO/SiO₂=3:1. Esistono in diverse forme polimorfe che si differenziano tra loro per la struttura (monoclina, triclina o romboedrica) e per la diversa orientazione dei tetraedri di SiO⁴. Tali silicati non sono bioattivi.

– *Silicati C₂S:*

sono caratterizzati dal rapporto $\text{CaO/SiO}_2=2:1$. Presentano cinque diverse forme allotropiche; tra queste la fase β , denominata Larnite, è una fase metastabile, mentre la fase γ , conosciuta come Olivina, è quella stabile che si ottiene a partire dai 1300°C. Entrambe le forme presentano una certa bioattività.

– *Silicati CS:*

sono caratterizzati dal rapporto $\text{CaO/SiO}_2=1:1$. Di questi fa parte anche la wollastonite. In natura esistono in diverse forme polimorfe dovute alla loro diversa struttura. Ogni silicato infatti, può essere considerato come una variazione del reticolo cristallino del quarzo nel quale alcuni atomi di silicio sono sostituiti da atomi di calcio. Questi atomi stabiliscono interazioni ionico-covalenti con gli ossigeni non pontanti del reticolo.

Tra le varie strutture ricordiamo:

- silicati a catena (ad esempio wollastonite 1A, wollastonite 2M)
- silicati ad anello (ciclowollastonite)

Le fasi allotropiche del CaSiO_3 sono tre: wollastonite 1A o TC (β -wollastonite), wollastonite 2M o parawollastonite (β -wollastonite), wollastonite 7A o pseudowollastonite (α -wollastonite). Per basse temperature si forma β -wollastonite che si convertirà in α -wollastonite al di sopra dei 950°C.

Test *in vitro* hanno rilevato la bioattività della wollastonite. Essa infatti, se esposta ad un fluido biologico simulato (SBF) è in grado di formare uno strato superficiale di idrossiapatite (HA): avviene una parziale dissoluzione della wollastonite superficiale che, rilasciando ioni Ca^{2+} , crea zone ricche in silicio che interagiscono con gli ioni PO_4^{3-} presenti in soluzione formando HA. Questo strato superficiale di idrossiapatite è un requisito essenziale per applicazioni quali la rigenerazione e la sostituzione ossea (De Azaa, 1998).

La wollastonite presenta una bioattività diversa a seconda della fase allotropica: la fase α ha una bioattività maggiore della fase β , che però possiede proprietà meccaniche leggermente superiori.

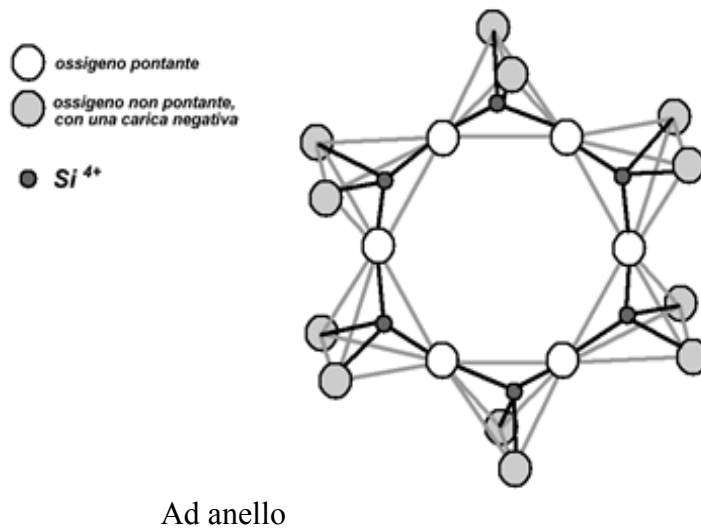
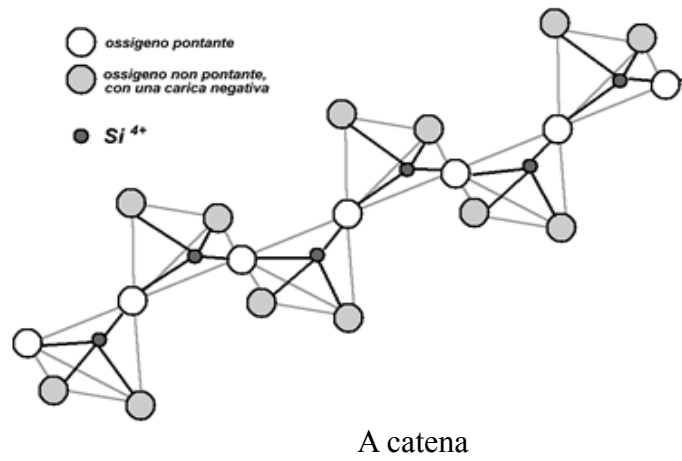


Fig. 2.7: struttura dei silicati SC

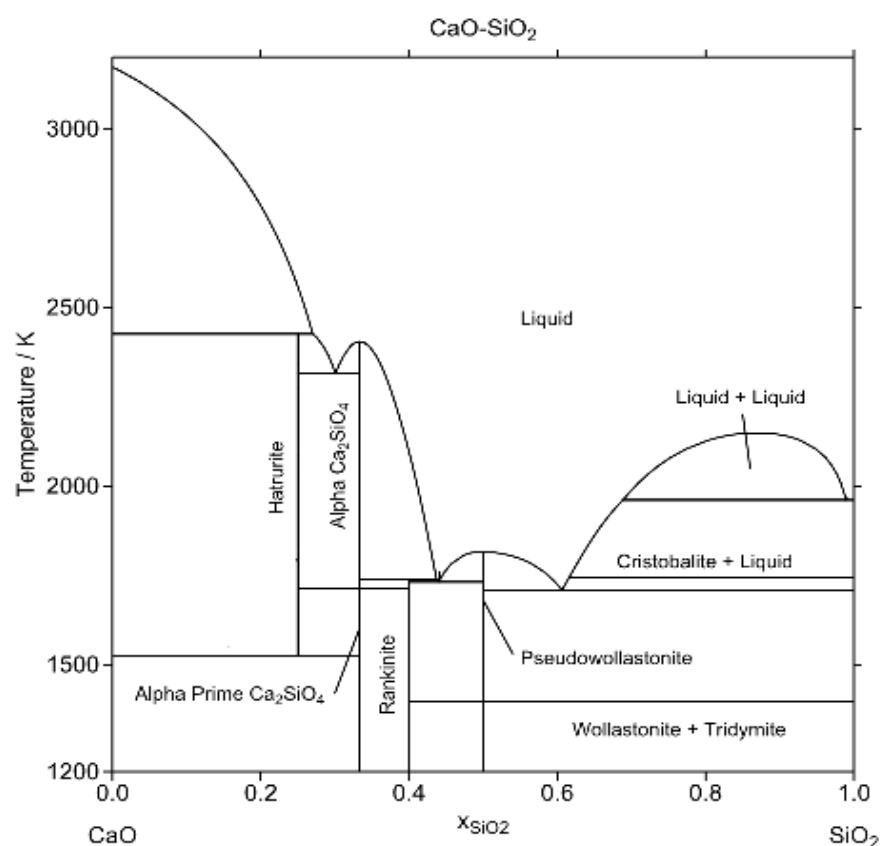


Fig 2.8: diagramma di fase silice-calcite

2.4. ANIDRIDE CARBONICA SUPERCRITICA

Le proprietà che presenta un fluido supercritico sono una via di mezzo tra quelle di un gas e quelle di un liquido: come un gas può diffondere molto facilmente lungo la superficie di un composto, anche di forma molto complessa, grazie alla minore tensione superficiale; allo stesso tempo però ha la reattività e il potere dissolvente di un liquido. L'anidride carbonica supercritica (CO₂SC) viene quindi utilizzata per via delle sue particolari proprietà.

Con stato supercritico si intende un materiale che si trova in uno stato fisico al di sopra della sua temperatura critica (T_c) e della sua pressione critica (P_c).

La CO₂ presenta una $T_c=31.1^\circ\text{C}$ e una $P_c=7.38\text{MPa}$ (fig. 2.9) di conseguenza, per lavorare

con CO₂SC (anidride carbonica supercritica), usò temperature tra i 32 e i 49°C e pressioni tra i 7,38 e i 24 MPa.

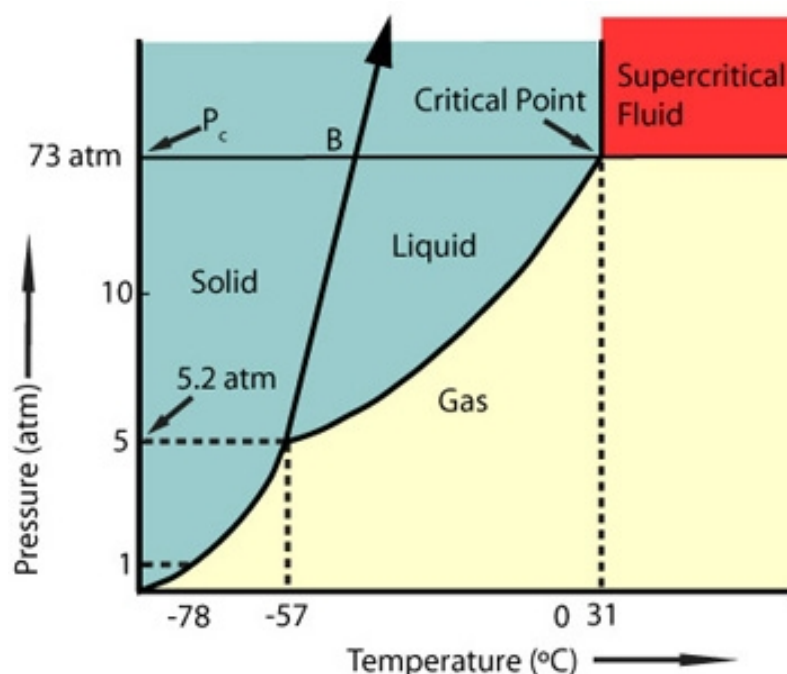


Fig. 2.9: Diagramma di fase dell'anidride carbonica

Osservando l'interazione con i polimeri, si può notare come la CO₂SC sia sfruttata per le più disparate applicazioni. Uno dei principali vantaggi, è dovuto dal fatto che essa può sostituire i solventi tossici, attualmente usati in ambito industriale. In particolare è un'ottima alternativa ai solventi organici usati come additivi nella lavorazione dei polimeri. Essa è infatti relativamente economica, non tossica e non infiammabile; inoltre non arreca danni al buco dell'ozono. Per di più, il fatto che l'anidride carbonica si presenti come gas in condizioni ambientali, permette la sua facile rimozione dal prodotto polimerico, evitando costi di asciugatura o rimozione del solvente. La sua densità può essere facilmente modificata variando la pressione del fluido, trasformandola da gas a liquido (fig. 2.10).

Queste caratteristiche la rendono adatta a molti usi, primo tra tutti l'estrazione e la separazione di sostanze. L'estrazione più conosciuta consiste nell'eliminazione della caffeina dai chicchi di caffè. Allo stesso modo dai polimeri si possono estrarre facilmente

residui di solventi, oligomeri o monomeri, o altre parti che non hanno reagito (Hallinan, 2007; Willams, 1994).

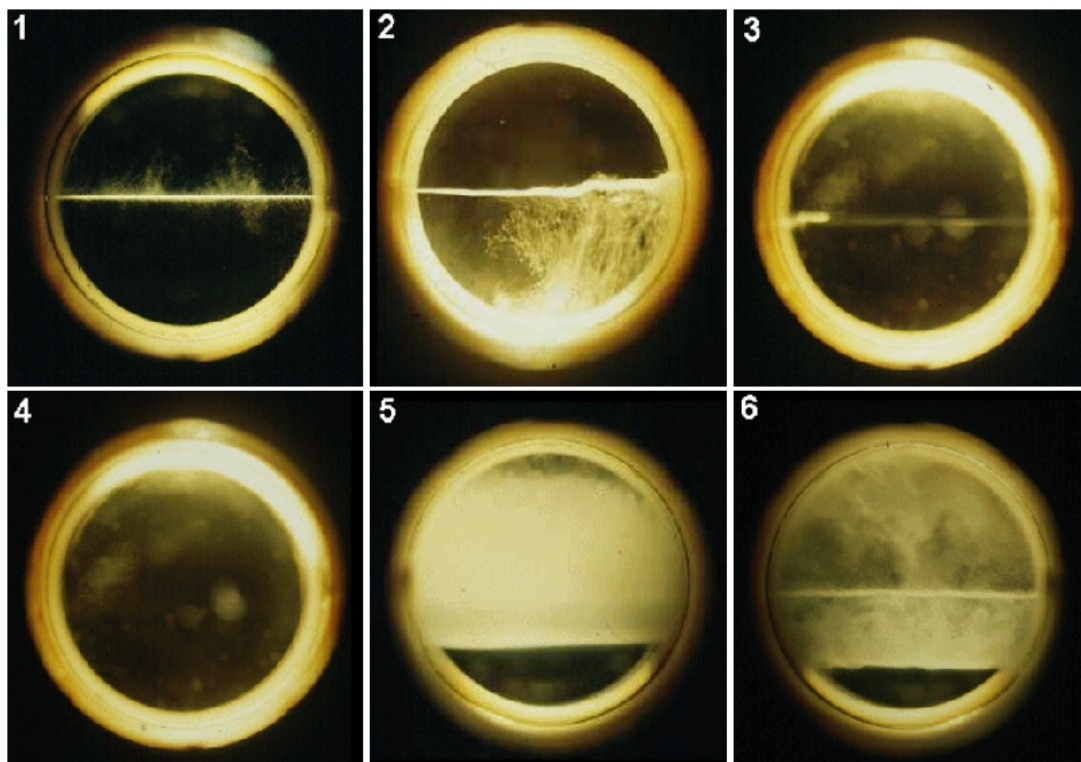


Fig 2.10: CO₂ al variare di temperatura e pressione: 1-al di sotto di T e P critiche ho due fasi distinte; 2-al crescere della temperatura il liquido espande; 3-le due fasi diventano meno distinguibili; 4-presenza della nuova fase supercritica; 5-al raffreddamento avviene il processo contrario; 6-ritorno alle due fasi distinte.

Di pari importanza, è l'uso di questo fluido supercritico per l'impregnazione del polimero, a formare miscele altrimenti impossibili da creare. È possibile impregnare un polimero con composti organo-metallici, con altri polimeri (Scanlon, 2002; Sawan, 1994), con droganti, per prodotti a rilascio controllato (Krukoniš, 1998), o con coloranti. Si possono inoltre modificare polimeri attraverso l'infusione di monomeri nella matrice permettendo la polimerizzazione di un nuovo prodotto.

La CO₂SC supercritica ha una grossa influenza anche sulla cristallizzazione del polimero; il minore attrito tra le catene permette il riarrangiamento di queste in configurazioni, favorevoli cinematicamente, che porta alla formazione di cristalli, come dimostrato da Zhong nel suo articolo del 1999.

Vengono infine citati i principi per cui la CO₂SC viene sfruttata in questa ricerca: la creazione di polimeri porosi e la riduzione della viscosità di composti polimerici. L'alta pressione del gas, infatti, va a produrre microcelle chiuse del diametro di circa 10µm, che possono essere sfruttate per applicazioni biomediche o per la produzione di materiali isolanti a bassa densità (Nalawade 2006).

L'alta viscosità di un composto polimerico, saturo di filler, può essere ridotta aumentando la temperatura, con la possibilità di una degradazione termica, o additivando dei plastificanti che però rimangono nel composto; l'alternativa più efficace è la CO₂SC che non degrada il polimero e non lascia alcun tipo di residuo. La CO₂SC all'interno dei polimeri comporta un rigonfiamento degli stessi e cambiamenti nelle proprietà fisiche e meccaniche. Il più importante tra questi è la riduzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) causata dall'aumento della mobilità delle catene e della distanza tra esse. (Alessi, 2003; Gerhardt, 1997; Kazarian, 2000; Kikic, 2003)

La CO₂SC, grazie alle caratteristiche da liquido, permette di ridurre la viscosità del materiale all'interno dell'estrusore mentre se iniettata in quantità maggiore andrà a formare delle bolle all'interno del materiale estruso, grazie alle caratteristiche da gas che possiede.

Nell'estrusione di polimero siliconico con filler di allumina nanometrica, l'utilizzo di CO₂SC è stato duplice: come prima cosa si vuole ottenere una morfologia porosa nella mullite; in secondo luogo la CO₂SC è stata necessaria a causa della viscosità molto elevata del composto, dovuta all'alto rapporto volumetrico tra filler inserito e polimero. Sono state così sfruttate sia le caratteristiche "da gas" che quelle "da liquido" del fluido.

Con l'estrusione di polimero siliconico e filler di carbonato di calcio, è stata usata CO₂SC solamente per ottenere una morfologia porosa, quindi si sono sfruttate unicamente le caratteristiche gassose del fluido supercritico.

Capitolo 3

STRUMENTI UTILIZZATI

3.1. STRUMENTI DI PROCESSO

3.1.1. ESTRUSORE

Per la miscelazione è stato usato un macchinario industriale, viste le intenzioni iniziali di avvicinarsi alla produzione diversa dalla classica sinterizzazione in laboratorio. Si vogliono ottenere delle miscele omogenee tra polimero siliconico fuso e filler, di allumina o di carbonato di calcio, per questo motivo è stato usato un estrusore.

L'estrusore è costituito un rivestimento esterno, resistente a pressioni alte, e da una vite elicoidale all'interno, che ruota azionata da un motore elettrico, con diverso regimi di rotazione. Lungo la vite si distinguono tre diverse zone (Scarinci, 2006):

- *zona di alimentazione*: riceve il materiale da estrudere da una tramoggia di carico e lo spinge avanti riscaldandolo gradualmente
- *zona di transizione*: corrisponde alla zona centrale della vite, qui il materiale viene fuso e portato alla temperatura di lavorazione
- *zona di uscita*: qui il materiale viene compresso ad una pressione sufficiente per vincere le perdite di carico dovute all'ugello che conferisce la forma al materiale da estrudere

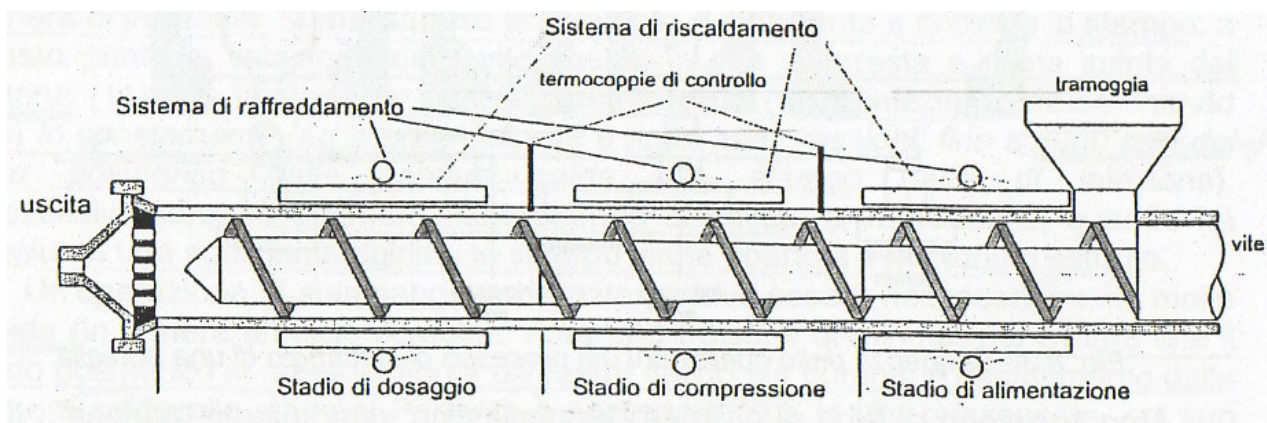


Fig. 3.1: presentazione schematizzata di un estrusore

Data la necessità di ottenere un materiale il più omogeneo possibile si è ricorsi all'uso di un estrusore bivate co-rotante. Questa soluzione comporta un ottima omogeneizzazione tra polimero e filler ed imprime al fuso alti sforzi di taglio che permettono alle particelle, eventualmente aggregate, di staccarsi, tornando a presentare l'alta reattività richiesta.

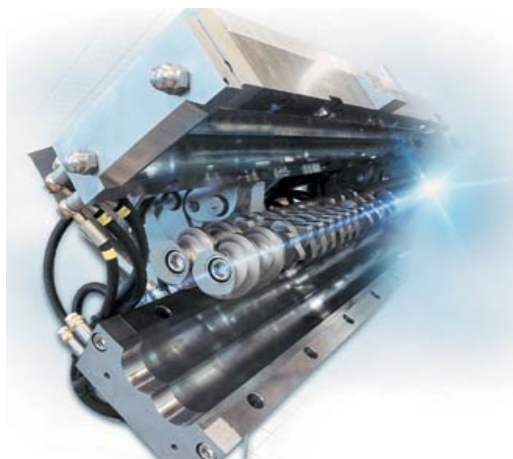
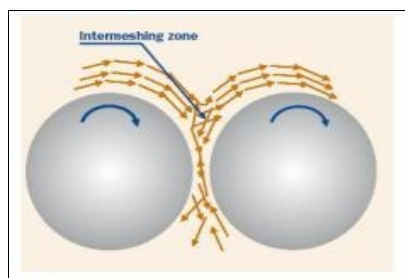


Fig 3.2: estrusore bivate co-rotante

Le vite presentano una sezione che varia lungo la lunghezza, per permettere una migliore omogeneizzazione del fuso all'interno dell'estrusore: sono presenti infatti degli "elementi miscelatori" di forma opportuna e posizionati secondo esperienza per ottenere il miglior risultato.

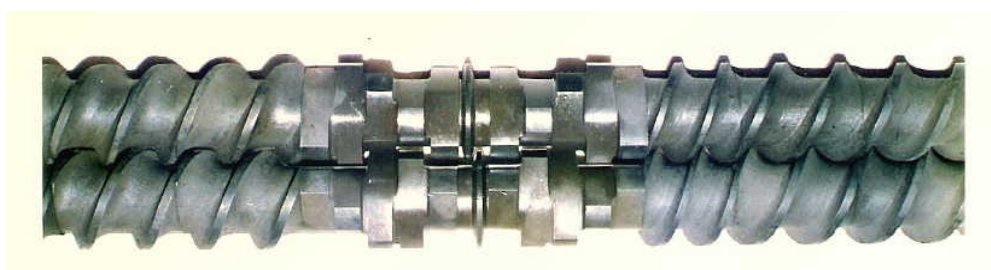


Fig. 3.3: elementi miscelatori delle viti

In corrispondenza della fine della vite è presente una matrice che darà all'estruso la forma voluta. All'inizio invece è presente una tramoggia di carico necessaria per alimentare l'estrusore.

L'apparecchio utilizzato è stato prodotto dalla Thermo Prism (Stone, UK); presenta due viti del diametro di 24mm e un rapporto tra la lunghezza della vite e del suo diametro di 40:1. La vite è quindi lunga 960mm.

Lungo il "cilindro" che avvolge le viti sono presenti 10 sezioni riscaldanti, costituite da resistenze elettriche regolate indipendentemente. Queste permettono la fusione del polimero, con possibilità di scegliere la temperatura più opportuna per le diverse zone della vite al fine di ottenere un profilo termico graduale che eviti le possibili bruciature del materiale.

Oltre alle resistenze elettriche il calore è fornito dallo sforzo di taglio impresso sul

materiale dal motore, che genera una coppia massima di 40Nm per ogni vite, più che sufficienti per la maggior parte delle applicazioni.

Circa a 70cm dalla tramoggia di carico viene inserito il tubo per l'iniezione dell'anidride carbonica supercritica. Questa viene prodotta attraverso una pompa che la porta alla pressione critica ($>7,38\text{MPa}$) e viene mantenuta ad una temperatura di circa 35°C con un riscaldatore ad acqua per lavorare alle condizioni ottimali.

Durante l'iniezione della CO_2S risulta molto importante la quantità, espressa in ml/min, fatta entrare tra le viti dell'estrusore. Se ne inietta una quantità eccessiva, la CO_2S uscirà nel verso contrario al moto del polimero, verso la tramoggia di carico. Infatti incontrerà meno resistenza poiché il polimero non è ancora compresso (come nel tratto finale dell'estrusore) e non è del tutto fuso (quindi ancora sotto forma di polvere). In questo modo si va a vanificare l'inserimento della CO_2S poiché questa si creerà delle vie preferenziali di fuga senza miscelarsi con il polimero.

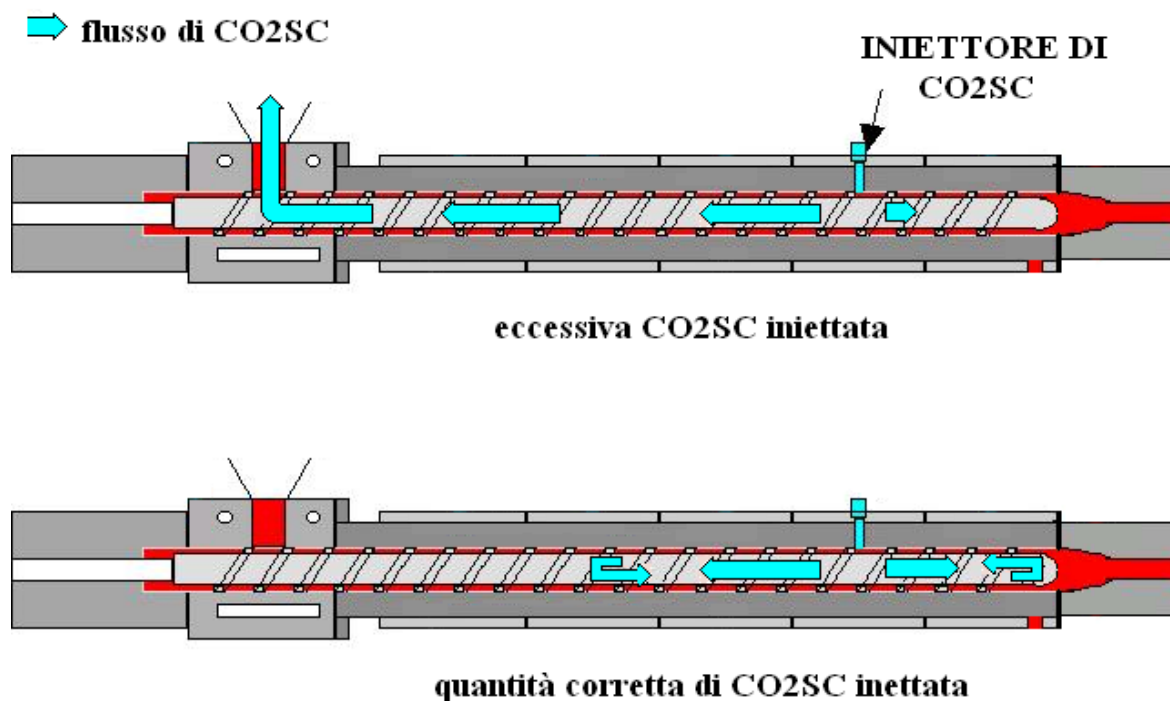


Fig 3.4: schema del flusso di CO_2S in estrusore

Iniettando invece la giusta quantità, la CO₂S si miscelerà omogeneamente con il polimero comportando un duplice vantaggio. Prima di tutto, grazie alle sue caratteristiche specifiche viste prima, ridurrà la viscosità del composto e ne faciliterà l'estrusione. In secondo luogo, andrà formare delle bolle che creeranno una conformazione schiumosa nella miscela.

Anche in questo caso è molto importante la quantità di CO₂S iniettata: infatti aumentando o diminuendo la sua quantità si potrà ottenere un composto più o meno schiumoso a seconda delle caratteristiche ricercate.

3.2. STRUMENTI DI CARATTERIZZAZIONE

3.2.1. MISURA DENSITA'

Ogni campione misurato è stato realizzato ritagliando, con una lama diamantata, un pezzo di forma irregolare. I campioni sono stati poi rifiniti con un disco abrasivo in modo da approssimare la loro forma a quella di un parallelepipedo regolare. La densità è stata stimata mediante la relazione:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Il volume (V) di ogni sezione è stato calcolato conoscendo le dimensioni della sezione, calcolate con un calibro elettronico. La massa (m) di ogni sezione, invece, è stata ricavata utilizzando una bilancia elettronica di precisione.

3.2.2. SEM

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere informazioni relative alla morfologia dei campioni (dimensione e

distribuzione dei pori).

I principi che regolano il funzionamento del SEM sono stati originariamente formulati da H. Stintzing nel 1929; il primo prototipo di SEM venne però realizzato da M. Von Ardenne nel 1938, mentre il primo SEM commerciale fu prodotto e distribuito dalla Cambridge Instrument Company Inc. nel 1965.

Principi di funzionamento

Gli elementi principali del SEM sono raffigurati in figura 3.5:

- 1) Una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni;
- 2) Una camera da vuoto, ove il fascio elettronico interagisce con il campione;
- 3) Vari tipi di rilevatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- 4) Uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine dal segnale.

La sorgente elettronica, in cima alla colonna, genera un fascio elettronico, mediante un filamento (comunemente di tungsteno) che, portato ad elevata temperatura, produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare fino ad ottenere un'energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio ottenuto però risulta divergente; per questo deve essere fatto riconvergere e viene focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure all'interno della colonna. All'estremità inferiore della colonna, una serie di bobine di deflessione deviano il fascio fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, il fascio vada a ricoprire un'area predefinita. Questo viene quindi focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera a vuoto.

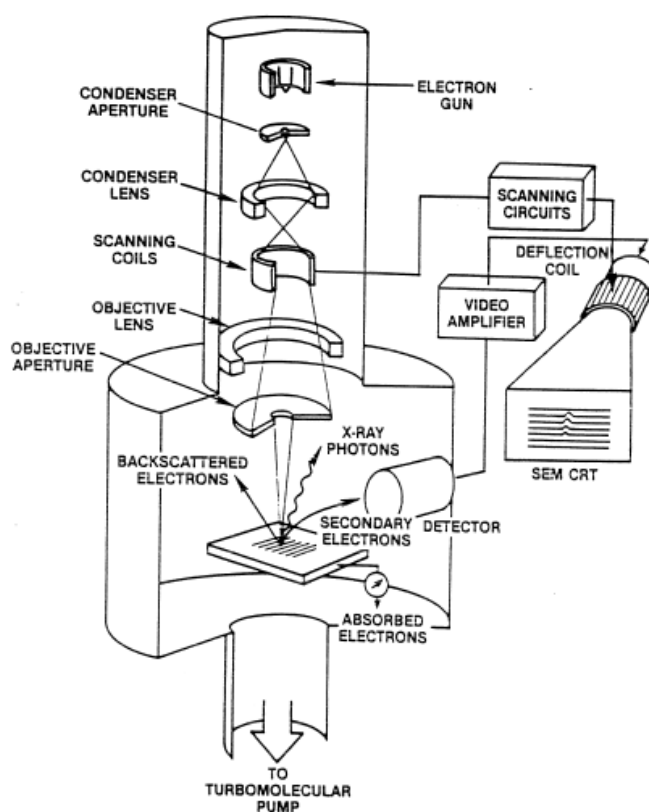


Fig. 3.5: schema di un SEM

Modi di operazione

Quando gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione, iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione.

L'energia persa dagli elettroni viene riemessa dal campione sotto varie forme. Ogni tipo di emissione generata è un segnale dal quale si può creare un'immagine.

Otengo così una notevole varietà di segnali schematizzati nella figura 3.6 e sono: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger, coppie elettroni-lacuna, radiazione elettromagnetica nello spettro UV-IR e radiazione X.

Il volume di interazione è la regione del campione da cui provengono i segnali (fig. 3.7). La forma e la dimensione di questa regione dipendono dalle caratteristiche del fascio incidente e dal tipo di campione e, quando risultano più estese del diametro del fascio, perdo la capacità risolutiva determinando il limite dell'apparecchio.

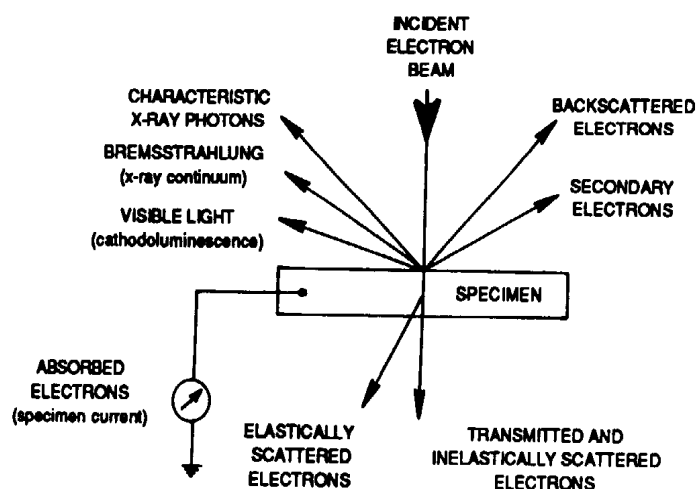


Fig. 3.6: segnali generati dall'interazione tra campione e fascio elettronico

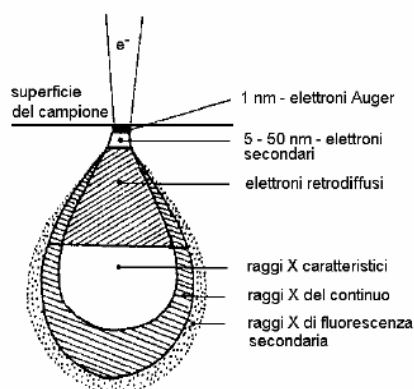


Fig. 3.7: rappresentazione del volume di interazione

Dei vari segnali prodotti tre sono i più importanti:

- *Elettroni secondari*: danno origine ad un'immagine vera e propria che rappresenta la struttura morfologica superficiale del campione in esame; il contrasto è determinato dalle caratteristiche topografiche della superficie. L'immagine ottenuta ha un'elevata profondità di campo e fornisce la massima risoluzione.
- *Elettroni retrodiffusi*: danno informazioni sia legate alla composizione chimica che alla morfologia superficiale del campione in esame.
- *Raggi X*: grazie a questi è possibile ottenere una mappa che mostra la distribuzione

spaziale di un particolare elemento poiché, colpito dal fascio, emette una radiazione caratteristica.

3.2.3. XRD

Una tecnica di caratterizzazione molto importante, che viene utilizzata per ottenere informazioni sulla struttura cristallina dei solidi è la diffrazione a raggi X. Essa viene utilizzata per la determinazione delle costanti di cella, l'identificazione di fasi sconosciute, l'orientazione dei singoli cristalli, la presenza di difetti e tensioni, ecc.

La tecnica utilizzata, definita XRPD (*X-ray powder diffraction*), si basa sullo scattering elastico coerente. Il fenomeno macroscopico della diffrazione nasce dalla somma di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che sono disposti lungo la stessa famiglia di piani reticolari (fig. 3.8). Si ha interferenza costruttiva e quindi segnale sullo spettro quando è soddisfatta la legge di Bragg.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta)$$

Dove:

- d è la distanza tra i piani atomici,
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,
- n è l'ordine della riflessione,
- θ è l'angolo di diffrazione.

Tale legge di Bragg esprime quindi la dipendenza della diffrazione di una radiazione elettromagnetica dalle dimensioni del reticolo cristallino. La larghezza e l'intensità delle radiazioni diffratte dipendono dalla posizione degli atomi nella cella elementare: più un campione è cristallino più intensi e stretti risultano i segnali sullo spettro.

L'output dell'apparecchiatura è un file di testo a due colonne, nelle quali vengono riportati, per ogni step, il valore dell'angolo 2θ e la relativa intensità misurata dal detector dello strumento.

Per poter effettuare un'analisi qualitativa dei dati forniti è stato necessario utilizzare un

apposito programma, finalizzato allo studio di spettri di diffrazione. Il software in questione è Match®.

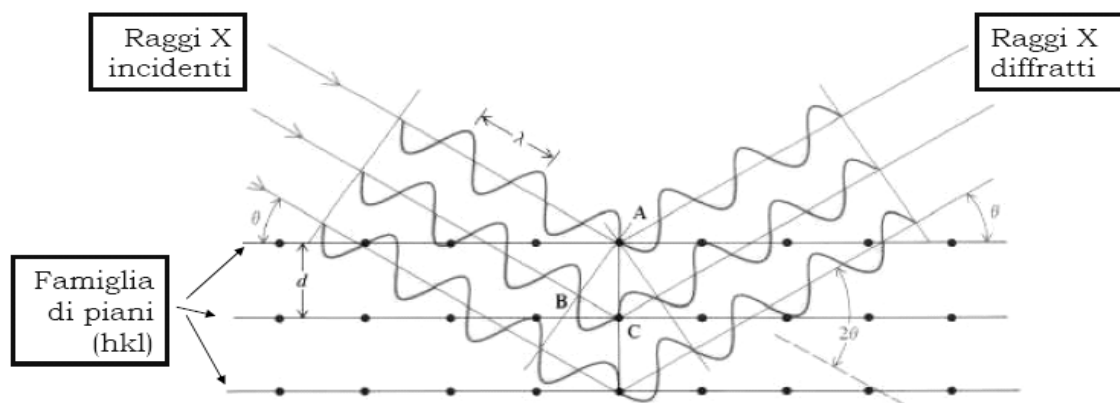


Fig. 3.8: riflessione della radiazione incidente su un reticolo cristallino

3.2.4. COMPRESSIONE

Una macchina per la prova a compressione è costituita da due piattaforme: una fissa su cui viene poggiato il blocchetto e una mobile, che si abbassa con spostamento controllato, che va a comprimere il campione.

Come prima cosa si imposta la velocità di avanzamento della testa, dopodiché si fa partire la macchina che registra la forza istantanea in relazione alla posizione. Una cella di carico, posta nella testa, produce un segnale elettrico di intensità direttamente proporzionale alla forza esercitata sul campione. Il segnale viene opportunamente elaborato e visualizzato sul monitor di un computer istante per istante.

Le misure sono state fatte utilizzando la macchina universale Instron 1121, a velocità di spostamento costante (fig. 3.9).



Fig. 3.9: macchina Instron 1121

Il grafico di output del macchinario, dà la forza agente sul campione in funzione del tempo. Lo sforzo di compressione a cui è sottoposto ogni singolo campione si calcola conoscendo la superficie del campione sulla quale agisce il carico, tramite l'equazione

$$\sigma_{compr} = \frac{F}{A}$$

I diagrammi ottenuti dalle prove di compressione, presenteranno un andamento simile a quello della figura 3.10.

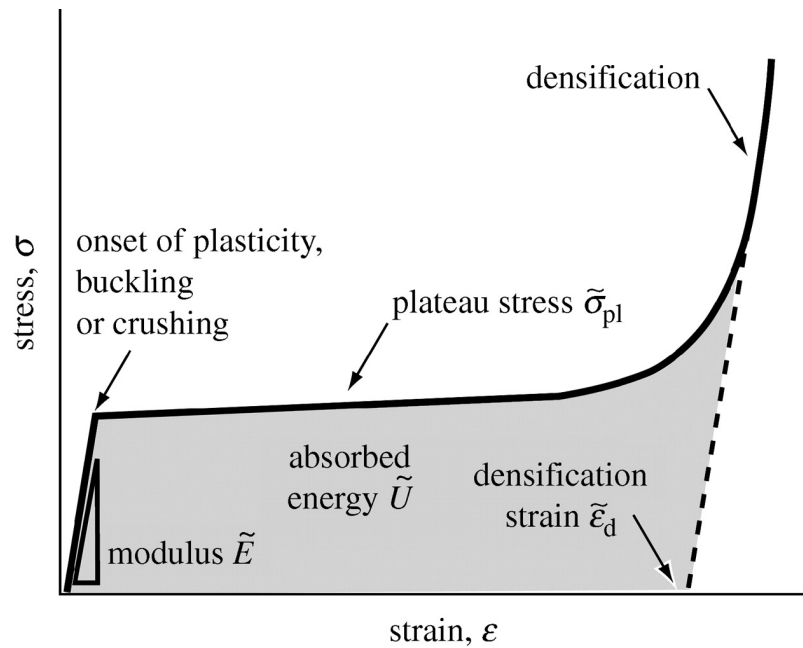


Fig. 3.10: curva σ - ϵ per un materiale cellulare

Nella prima parte si osserva una deformazione elastica lineare fino allo sforzo massimo di compressione dove ho il picco iniziale; in questa zona le pareti delle celle si flettono sotto lo sforzo di compressione, senza rompersi (fig. 3.11).

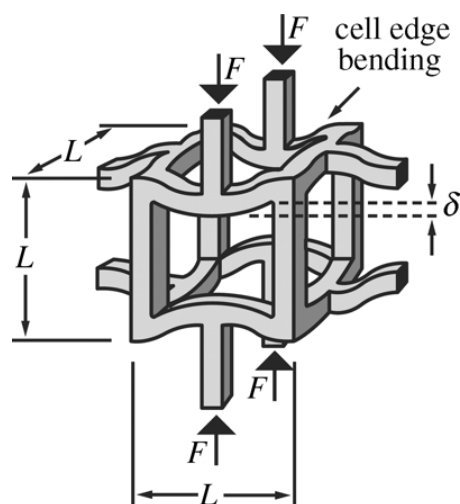


Fig. 3.11: rappresentazione delle pareti delle celle che si flettono sotto lo sforzo di compressione

Ho quindi il *plateau* dove lo sforzo rimane pressoché costante: il carico diminuisce a causa della rottura delle celle per frattura fragile (fig. 3.12); In questa zona vi è un equilibrio fra il collasso delle celle e la densificazione del campione.

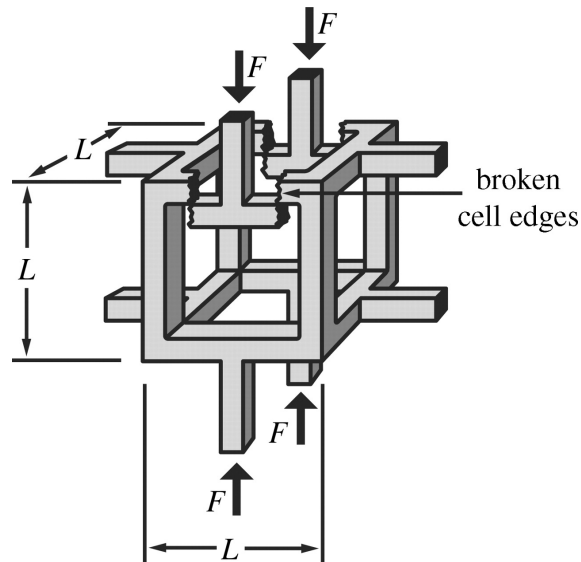


Fig. 3.12: rappresentazione della rottura delle celle per frattura fragile

Infine, nella zona dove il carico cresce molto rapidamente, si giunge al collasso completo delle celle causato dalla frattura fragile delle pareti. Il carico cresce di molto a causa della “densificazione” della struttura cellulare: le pareti opposte di ogni cella si toccano e lo sforzo cresce a causa del forte attrito che si genera tra le polveri residue. In questa fase non vi è più alcuna struttura cellulare riconoscibile.

Capitolo 4

PROCEDURA SPERIMENTALE

La produzione di mullite e wollastonite è stata effettuata attraverso due fasi: nella prima, effettuata presso la SCF Processing (Drogheda, Irlanda) si è proceduto alla miscelazione delle polveri, di polimero preceramico e di filler (carbonato di calcio o allumina), e alla loro successiva estrusione; nella seconda fase, svolta all'interno dei laboratori dell'università di Padova, si è provveduto al trattamento termico dell'estruso seguito dall'analisi mineralogica e fisica del prodotto ceramico ottenuto. Verranno di seguito illustrate le due fasi e le procedure di analisi seguite per entrambi i materiali.

4.1.MULLITE

4.1.1. ESTRUSIONE mullite

In questa prima fase si sono miscelate manualmente le polveri secondo il corretto rapporto stechiometrico per poi alimentare l'estrusore con la miscela già pronta.

La massa molecolare dell'allumina (Al_2O_3) è pari a circa $54+48=102$ UMA mentre la massa molecolare della silice (SiO_2) pari a circa $28+32=60$ UMA.

Data la formula della mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), per ottenere una miscela con il corretto rapporto stechiometrico tra Al_2O_3 e SiO_2 , il rapporto di massa teorico tra allumina e silice è dato da:

$$Wt r_{teor} = \frac{m(Al_2O_3)}{m(SiO_2)} = \frac{3 \cdot 102}{2 \cdot 60} = 2,55$$

Tenendo presente che la resa di silice del polimero siliconico *Silres® MK*, dopo trattamento termico, è pari all'84% (Bernardo, 2009) dovrò considerare un nuovo rapporto di massa che tenga conto di questo.

$$Wt r = \frac{m (Al_2O_3)}{m (Silres® MK)} = \frac{m (Al_2O_3)}{m (SiO_2) / 0,84} = \frac{3 \cdot 102}{2 \cdot 60 / 0,84} = 2,14$$

Il nuovo rapporto di massa tra filler di allumina e polimero siliconico sarà così pari a 2,14. Nel caso di miscele di polimeri e filler sottoforma di polveri risulta di primaria importanza il rapporto volumetrico. Infatti con una quantità eccessiva (in volume) di filler, che rimane polveroso, rispetto al polimero, che fonde, c'è il rischio di bloccaggio dell'estrusore a causa dell'eccessiva viscosità posseduta dal materiale. Per esperienza valore limite del rapporto volumetrico è ≤ 2 (Matthews, 2010).

Come prima prova è stata preparata una miscela utilizzando *Silres® MK*, che ha una densità di 500g/l, e una polvere micrometrica di allumina α con una densità di circa 3500g/l. Considerando queste densità, si riesce a ricavare il rapporto volumetrico, pari a 0,31, attraverso semplici calcoli matematici partendo dal rapporto di massa.

$$Vol r = \frac{V (Al_2O_3)}{V (Silres® MK)} = Wt r \cdot \frac{\rho (SiO_2)}{\rho (Al_2O_3)} = 2,14 \cdot \frac{500}{3500} = 0,31$$

Essendo ben al di sotto del valore limite del rapporto volumetrico l'estrusione è avvenuta senza problemi ma, come si vedrà in seguito, la α - Al_2O_3 non ha reagito durante il trattamento termico, date le basse temperature utilizzate in quest'ultimo e l'alta refrattarietà chimica di questo tipo di allumina.

Si è poi proceduto, basandosi sulla pubblicazione di E. Bernardo e P. Colombo (Bernardo 2008), miscelando il polimero preceramico (*Silres® MK*) e γ - Al_2O_3 di dimensioni nanometriche (*Aeroxide® Alu C*) secondo lo stesso rapporto di massa. In questo secondo caso il rapporto volumetrico sarà completamente diverso, poiché l'allumina nanometrica ha

una densità (50g/l) molto inferiore rispetto a quella precedentemente usata.

$$Vol r = \frac{V (Aeroxide^{\circledR} Alu C)}{V (Silres^{\circledR} MK)} = 2,14 \cdot \frac{500}{50} = 21,4$$

Si può notare come il rapporto volumetrico sia estremamente alto, pari a 21,4. All'interno dell'estrusore la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (filler), che rappresenta circa il 95,5% del volume totale del materiale, resterà sotto forma di polvere e solo il polimero siliconico fungerà da legante alla massa da estrudere. Già con rapporti volumetrici >2 l'estrusione avviene con difficoltà a causa dell'eccessiva viscosità; nel nostro caso siamo ben al sopra di tale valore, di conseguenza si cercherà di risolvere questo problema con l'iniezione di CO₂SC, andando a sfruttare le particolari proprietà di questo fluido.

Prima di procedere con l'iniezione di CO₂SC, sono fatti dei tentativi di estrusione con rapporti volumetrici molto più bassi rispetto a quelli teorici, per poi avvicinarsi sempre più al rapporto stechiometrico. I rapporti volumetrici delle diverse miscele estruse sono stati:

$$Vol r=1,8$$

$$Vol r=2,33$$

$$Vol r=3$$

$$Vol r=4$$

Incrementando la quantità di allumina nella miscela, la coppia richiesta per far funzionare l'estrusore aumenta corrispondentemente. Già con $Vol r=4$ la coppia richiesta è pari al 44% di quella massima erogabile dell'estrusore. Essendo i valori del rapporto volumetrico ben al di sotto di quelli richiesti, si è deciso di interrompere l'estrusione poiché il proseguimento della prova non avrebbe portato a risultati significativi. Si è quindi cercato di trovare un metodo per aumentare la densità dell'allumina.

Una cera, paraffina, fatta precedentemente sciogliere, è stata quindi miscelata all' Al_2O_3 nanometrica. Aggiungendo il massimo quantitativo possibile di allumina, si è arrivati ad un

rapporto volumetrico Al_2O_3 /paraffina di 6,4. Il composto ottenuto è stato quindi miscelato al polimero preceramico in modo tale da avere il corretto $Wt r(Al_2O_3/Silres^{\circledR} MK)$ di 2,14.

(paraffina + allumina nanometrica) + polimero preceramico

La nuova miscela (paraffina + allumina + polimero preceramico) è stata quindi estrusa, ma la CO2SC non è stata necessaria; questo perché la presenza di cera è il minor volume occupato dall'allumina hanno ridotto notevolmente i rapporti volumetrici e gli attriti all'interno dell'estrusore. Inoltre, la presenza di paraffina, permette la formazione di una struttura porosa poiché, durante il trattamento termico, si decompone totalmente lasciando delle cavità.

A seguire, è stata fatta una seconda estrusione con la stessa procedura della precedente ma con un maggiore quantitativo di (paraffina + allumina nanometrica): si è così ottenuto un $Wt r(Al_2O_3/Silres^{\circledR} MK)$ di 2,55. Questa seconda miscela è stata prodotta perché, in caso di miscelazione non omogenea nell'estrusore, sarà più difficile avere silice non reagita dopo il trattamento termico. Si potrà quindi studiare il diverso comportamento degli estrusi, con i diversi rapporti, per vedere se portano delle differenze nei prodotti dopo trattamento termico.

4.1.2. TRATTAMENTI TERMICI mullite

Per il trattamento termico dei campioni il forno utilizzato è stato un Elite BRF 16/5/2416 CG. Il primo campione ad essere sottoposto a trattamento è stato quello prodotto con l'utilizzo di $\alpha-Al_2O_3$. L'intenzione è quella di avere un prodotto che mantenga la forma originale e abbia la massima resa ceramica possibile; di conseguenza il trattamento è stato effettuato con due step intermedi: il primo a 60°C per due ore, per fare reticolare il polimero e far mantenere la forma al pezzo trattato; il secondo a 200°C per un'ora al fine di avere ulteriore reticolazione e resa ceramica.

Il trattamento (TTB0) quindi è stato:

- 1°C/min fino a 60°C, mantenuti per 2 ore;
- 2°C/min fino a 200°C mantenuti per 1 ora,
- 10°C/min fino a 1350°C mantenuti per 1 ora

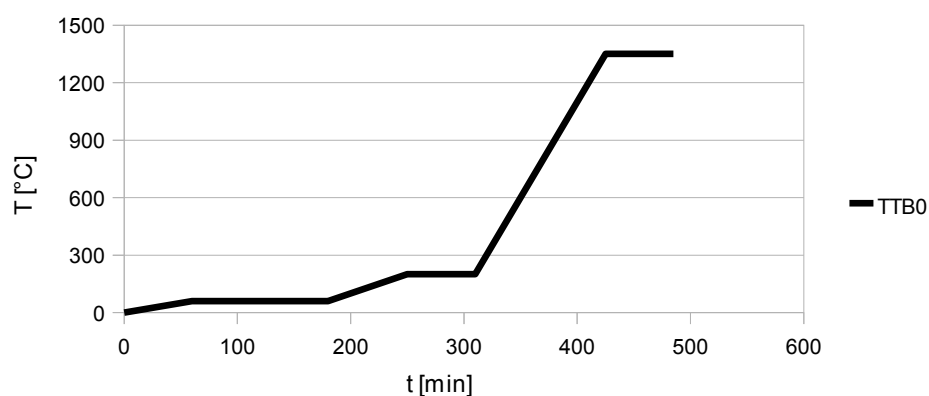


Fig. 4.1: andamento di TTB0

Dopodiché si è passati ai campioni con la paraffina; i tipi di campioni in questo caso erano due poiché l'allumina è stata aggiunta secondo due diversi *Wt r.*

Una parte di questi hanno subito direttamente il trattamento termico, gli altri hanno subito prima un trattamento di reticolazione (60°C per 3 ore). Si vuole così fare un confronto per sapere se questo trattamento preliminare di reticolazione ha portato dei benefici.

I campioni subiscono un trattamento termico (TTB1) con una rampa di incremento della temperatura molto veloce, di 40°C/min, fino a 800°C dove faccio l'unico step intermedio di un ora; segue poi un incremento di temperatura di 10°C/min fino a 1350°C che vengono mantenuti per un'ora (fig 4.2). L'incremento di temperatura molto veloce è dovuto alla necessità di "bruciare" la cera in modo da non fare perdere la forma al pezzo.

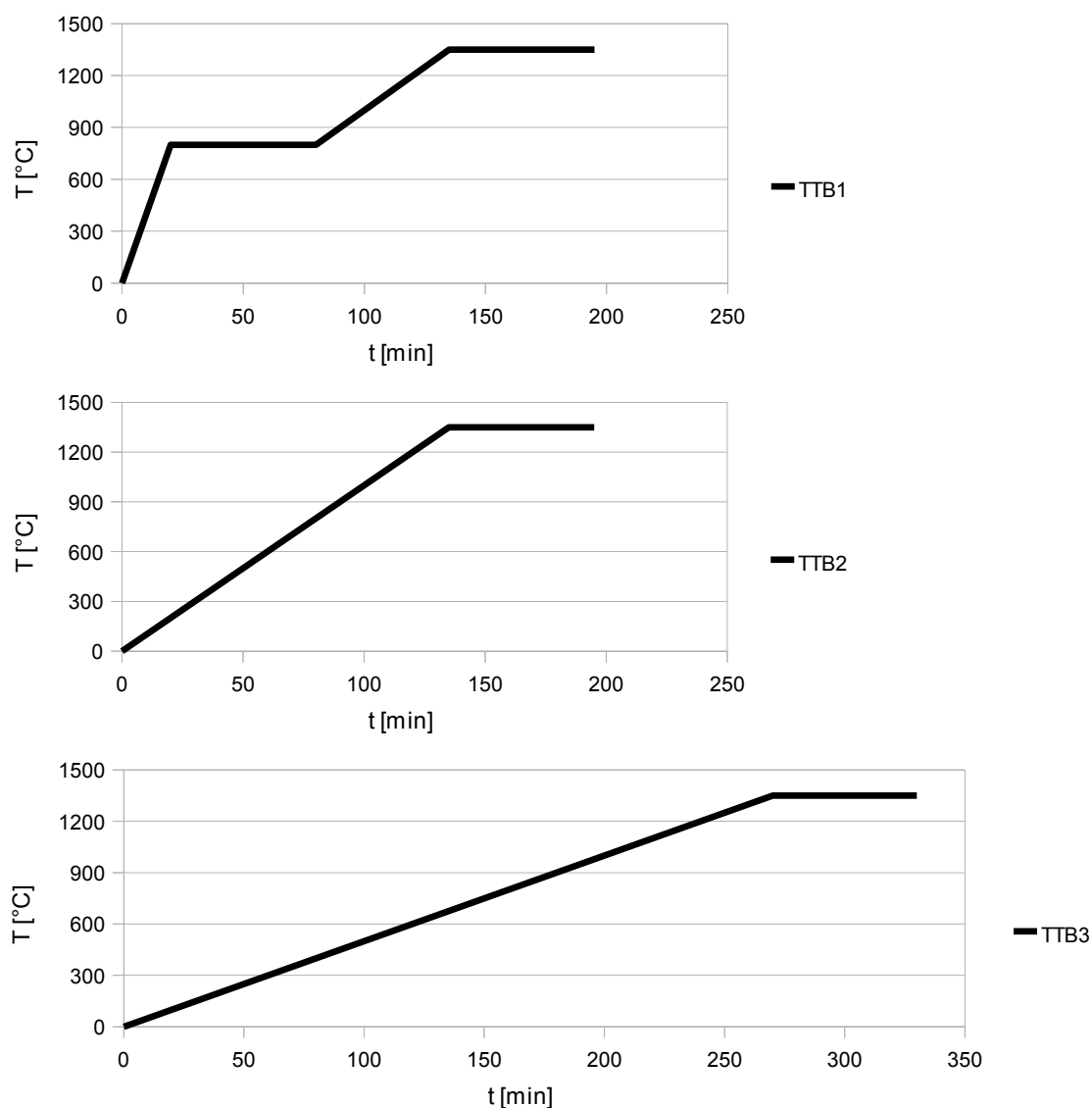


Fig 4.2: andamento di TTB1, TTB2 e TTB3

Un ulteriore famiglia di campioni è stata creata facendo una compressione a caldo del materiale di estrusione. Sono state fatte delle pastiglie macinando il materiale non reticolato e comprimendolo a circa 30 MPa per 2 minuti a 110°C, utilizzando una pressa Struers Prontopress2. I campioni così ottenuti hanno subito diversi trattamenti termici, questa volta lineari (vedi figura 4.2), nel tentativo di ottenere una mullite con una buona resistenza meccanica. I trattamenti sono stati:

TTB2: incremento di temperatura di 10°C/min fino a 1350°C, mantenuti per un'ora

TTB3: incremento di temperatura di 5°C/min fino a 1350°C, mantenuti per un'ora

Un tentativo, per ottenere un materiale ancora più poroso, è stato fatto aggiungendo, all'estruso con la paraffina (sia $Wt r$ 2,14 che 2,55), del polietilene (PE) micrometrico. Prodotto da Clariant Italia SpA, presenta una densità di 0,92-0,94 g/cm³. Ricavando informazioni dalla letteratura, è stato aggiunto in quantità pari al 60% in peso rispetto all'estruso (M. Lombardi, 2009). Il nuovo composto è stato quindi macinato in mulino Fritsch Pulverisette, a 300giri/min per 30min al fine di ottenere una miscela il più omogenea possibile. La polvere così ottenuta è stata quindi pressata a caldo per 2min a 110°C per ottenere delle pastiglie che sono state poste in forno per eliminare il PE e ottenere un prodotto poroso ancora prima del trattamento termico. Il forno è stato imposto con una rampa molto lenta, 0,5°C/min, fino ad arrivare a 550°C, che sono stati mantenuti per un'ora per avere la completa decomposizione del PE (M. Lombardi, 2009).

4.2. WOLLASTONITE

4.2.1. ESTRUSIONE wollastonite

Per la miscelazione e l'estrusione delle polveri si è proceduto il modo del tutto simile a quanto fatto per ottenere mullite. Considerando il rapporto stechiometrici tra CaO e SiO₂, ricavato nella formula della wollastonite, CaO·SiO₂, si può ricavare il rapporto di peso tra i due materiali da mischiare: carbonato di calcio e polimero siliconico. La massa molecolare del carbonato di calcio, CaCO₃, è 40+12+48=100 UMA mentre per la silice, SiO₂, è pari a 60 UMA. Il rapporto di peso teorico è quindi dato da:

$$Wt r_{teor} = \frac{m (CaCO_3)}{m (SiO_2)} = \frac{100}{60} = 1,67$$

Anche in questo caso si deve considerare il rendimento in silice del polimero siliconico pari a 84% (Bernardo,2009) e di conseguenza il rapporto di massa utilizzato nelle estrusioni sarà dato da:

$$Wt r = \frac{m (CaCO_3)}{m (Silres® MK)} = \frac{m (CaCO_3)}{m (Silres® MK) /0,84} = \frac{100}{60/0,84} = 1,4$$

Con la wollastonite si utilizza il precedente polimero siliconico (*Silres® MK*), ma un filler con una densità [g/l] molto differente rispetto a quello usato precedentemente (allumina nanometrica): *Calcium carbonate* della *Sigma-Aldrich*.

Rifacendo i calcoli per ricavare il rapporto volumetrico ottengo:

$$Vol r = \frac{V (CaCO_3)}{V (Silres® MK)} = Wt r \cdot \frac{\rho (Silres® MK)}{\rho (CaCO_3)} = 1,4 \cdot \frac{500}{2930} = 0,24$$

In questa condizioni, il filler sarà inferiore al 20% del volume della massa da estrudere, di conseguenza è stata fatta un'estrusione senza usare anidrite carbonica supercritica nel processo.

Le intenzioni, però, sono quelle di ottenere un prodotto poroso e, di conseguenza, l'uso di CO₂SC si rende necessario. Inoltre la porosità che si otterrà con l'iniezione di CO₂SC aiuterà l'eliminazione dei prodotti di decomposizione di polimero siliconico e carbonato di calcio e migliorerà così il prodotto finale.

Anche in questo caso è stata fatta una seconda estrusione con la stessa procedura della precedente ma con un maggiore quantitativo di carbonato di calcio e quindi un *Wt r* maggiore che definiremo "H". questa miscela a più alta percentuale di filler è stata prodotta, come per la mullite, per diminuire i residui di di silice non reagita in caso di miscelazione non omogenea all'interno dell'estrusore. Dopo trattamento termico si potrà riscontrare se una diversa concentrazione di filler porta dei vantaggi o degli svantaggi

4.2.2. TRATTAMENTI TERMICI wollastonite

In questo caso il forno utilizzato è stato un Carbolite CWF 12/13. Il campione estruso senza l'ausilio di CO2SC, con $Wt\ r=1,4$ ha subito il trattamento termico TT2 (fig.4.3), caratterizzato da uno step di un'ora a 60°C, per favorire la reticolazione del polimero e avere un mantenimento della forma in cottura, e da un ulteriore step a 200°C di un'ora, per avere un'ulteriore reticolazione. Infine si è arrivati a 900°C che sono stati mantenuti per un'ora. La prima rampa è stata di 1°C/min, le altre due di 2°C/min.

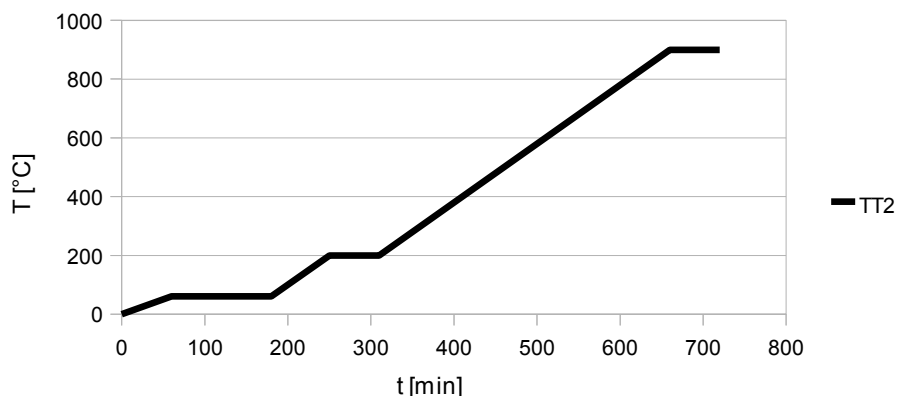


Fig 4.3: trattamento termico TT2

I campioni prodotti con CO2SC, sia quelli con $Wt\ r=1,4$ che $Wt\ r=H$, sono stati trattati in modo diverso. Una parte di questi ha subito il trattamento di reticolazione per 3 ore a 60°C, mentre altri hanno subito direttamente il trattamento termico.

I campioni, reticolati e non, hanno quindi subito il trattamento termico TT3 caratterizzato da uno step a 200°C di un'ora e una cottura finale di un'ora a 900°C. Il tutto caratterizzato da un incremento di temperatura di 2°C/min (fig 4.4).

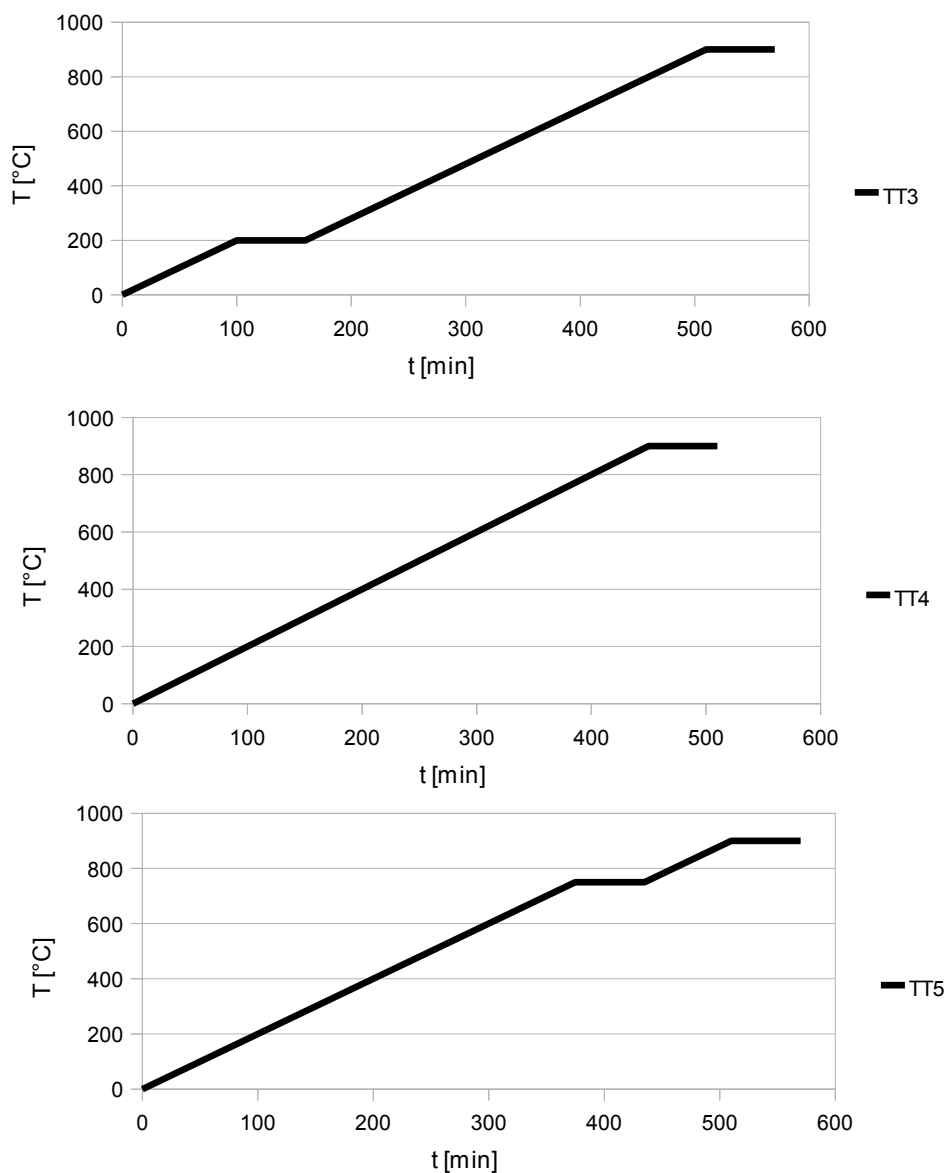


Fig 4.4: trattamenti termici TT3, TT4 e TT5

Un'altra famiglia di campioni è stata ottenuta dal materiale non reticolato: questo è stato macinato finemente e compresso a caldo a circa 30Mpa per 2 minuti a 110°C. Le pastiglie così ottenute hanno subito il trattamento termico TT3, TT4 e TT5 (fig 4.4). Il TT4 è un trattamento lineare con una rampa di 2°C/min e un mantenimento del campione a 900°C per un'ora. Il TT5 ha le stesse caratteristiche del TT3 ma lo step è a 750°C per favorire la decomposizione del carbonato e la ceramizzazione dell'estruso.

Il trattamento TT4 e TT5 sono poi stati ripetuti tenendo il campione al di sopra di una

struttura traforata *honeycomb* per avere un riscaldamento più omogeneo del campione

Infine è stata prodotta una pastiglia variando i tempi di pressione: 6 minuti. Il pezzo ottenuto è stato quindi posta sopra una struttura *honeycomb* e trattata con TT5.

4.3. PROCEDURE DI ANALISI

Ricapitolando, i campioni di mullite e wollastonite caratterizzati sono stati:

	<i>Composizione</i>	<i>Wt r</i>	<i>Trattamento Termico</i>
MULLITE	Allumina α micrometrica + Silres® MK	2,14	TTB0
	Aeroxide® Alu C + Silres® MK	2,14 e 2,55	TTB1
	Aeroxide® Alu C + Silres® MK	2,14 e 2,55	reticolazione + TTB1
	Aeroxide® Alu C + Silres® MK	2,14 e 2,55	compr. a caldo + TTB2
	Aeroxide® Alu C + Silres® MK	2,14 e 2,55	compr. a caldo + TTB3
WOLLASTONITE	Calcium Carbonate + Silres® MK	1,4	TT2
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	TT3
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	Reticolazione + TT3
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	compr. a caldo 2 min + TT3
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	compr. a caldo 2 min + TT4
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	compr. a caldo 2 min + TT4 (honeycomb)
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	compr. a caldo 2 min + TT5 (honeycomb)
	Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC	1,4 e H	compr. a caldo 6 min + TT5 (honeycomb)

Il tipo di analisi eseguite sono state diverse a seconda della necessità e dei risultati dei trattamenti termici.

Facendo un resoconto di tutte quelle effettuate, abbiamo:

- diffrazione ai raggi X (XRD) di polveri*, per il riconoscimento e lo studio quantitativo delle fasi del campione attraverso un'analisi mineralogica
- microscopio elettronico a scansione (SEM)*, per avere un'immagine della morfologia ottenuta
- misura della densità/porosità*
- prova di compressione*, al fine di ricavare la resistenza specifica del materiale

Ogni tipo di analisi è stato effettuato dopo un'accurata preparazione del campione, diversa a seconda dell'analisi. I risultati ottenuti sono poi stati confrontati nel capitolo 5 e, da questi confronti, è stato possibile ricavare delle conclusioni sulle miscele preparate e sui trattamenti utilizzati.

4.3.1. DIFFRAZIONE AI RAGGI X (XRD)

Le prime analisi effettuate sono state quelle che riguardano il riconoscimento delle fasi ottenute alla fine del processo di ceramizzazione. Il campione che deve essere sottoposto a XRD è stato macinato fino ad ottenere della polvere da analizzare.

Il grafico, che si ottiene dall'analisi XRD delle polveri, mostra l'intensità della rifrazione del raggio in funzione dell'angolo 2θ e sarà diverso a seconda del tipo di struttura e composizione del materiale. Utilizzando il software MATCH![®], che lavora attraverso una ricerca della corrispondenza dei picchi all'interno di un database di spettri di analisi, è stato analizzato lo spettro di rifrazione ottenuto per trovare le fasi presenti nel materiale.

L'analisi XRD delle polveri dei campioni è stato effettuato sui diversi campioni per poter fare un confronto tra i trattamenti termici eseguiti e tra i materiali con diverse percentuali di filler all'interno. Il programma di elaborazione dati ORIGIN[®] è stato utilizzato per mettere a confronto questi spettri di analisi.

4.3.2. MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

Per indagare sulla morfologia che si è creata con il trattamento termico è stata fatta un'osservazione con il microscopio elettronico a scansione. Prima di osservare il campione con il SEM, si è provveduto alla pulizia ad ultrasuoni degli stessi per eliminare eventuali residui indesiderati. Quindi i campioni sono stati osservati a differenti ingrandimenti, da 50x a 24000x.

Per il nostro interesse lo strumento è stato impostato per ottenere un'immagine generata attraverso gli elettroni retrodiffusi. Per le immagini a maggior ingrandimento, >6000x, si sono utilizzati gli elettroni elettrodifusi poiché danno un'immagine con una risoluzione migliore.

4.3.3. PESO E DENSITA'

I campioni sono stati pesati sia prima che dopo il trattamento termico per sapere l'entità della perdita di peso durante la cottura.

Per effettuare la misura della densità il materiale è stato dapprima livellato e poi pulito con l'ausilio di ultrasuoni per eliminare le polveri presenti nelle cavità; in seguito è stato pesato e misurato con il calibro elettronico e da tali misure si è ricavato un valore approssimato della densità attraverso semplici calcoli numerici.

4.3.4. PROVE DI COMPRESSIONE

Per ricavare i valori della resistenza specifica dei campioni sono state fatte delle prove di compressione uniassiale utilizzando un apparecchio Instron[®] 1121. Nella prova, un pistone scende ad una velocità costante di 1mm/min verso un piatto sul quale è appoggiato il campione. Il campione è stato quindi livellato pulito con ultrasuoni e misurato per poter ricavare i dati di nostro interesse. Infatti, il grafico di output del macchinario, dà la forza agente sul campione in funzione del tempo. Il nostro scopo è ricavare la massima resistenza specifica offerta dal materiale, per questo il dato della forza [N] verrà diviso per la superficie del campione [mm²] e per la sua densità [g/l] al fine di ottenere la resistenza specifica [Mpa·l/g].

Capitolo 5

RISULTATI E DISCUSSIONI

5.1. MULLITE

Il primo campione caratterizzato è stato quello con allumina micrometrica. La prima analisi è stata fatta con gli XRD al fine di valutare se l' α -Al₂O₃ aveva reagito. In base alla posizione dei picchi e alla loro intensità, la fase mullite era assente. Sono stati trovati i picchi corrispondenti all' α -Al₂O₃ e alla silice non reagiti come si vede in figura 5.1. L'allumina di tipo α (corindone) è chimicamente molto stabile e non adatta a processi di reazione e diffusione (Amato, 2000). Il tipo di trattamento termico utilizzato, date le basse temperature, è inadatto a questo materiale, ed è ciò che si voleva dimostrare.

L'analisi dei campioni con Aeroxide® Alu C ha portato invece i risultati sperati. Con qualsiasi trattamento e *Wt r* sono ben riconoscibili i picchi che corrispondono alla fase mullite. In figura 5.2 viene riportato uno degli spettri come esempio.

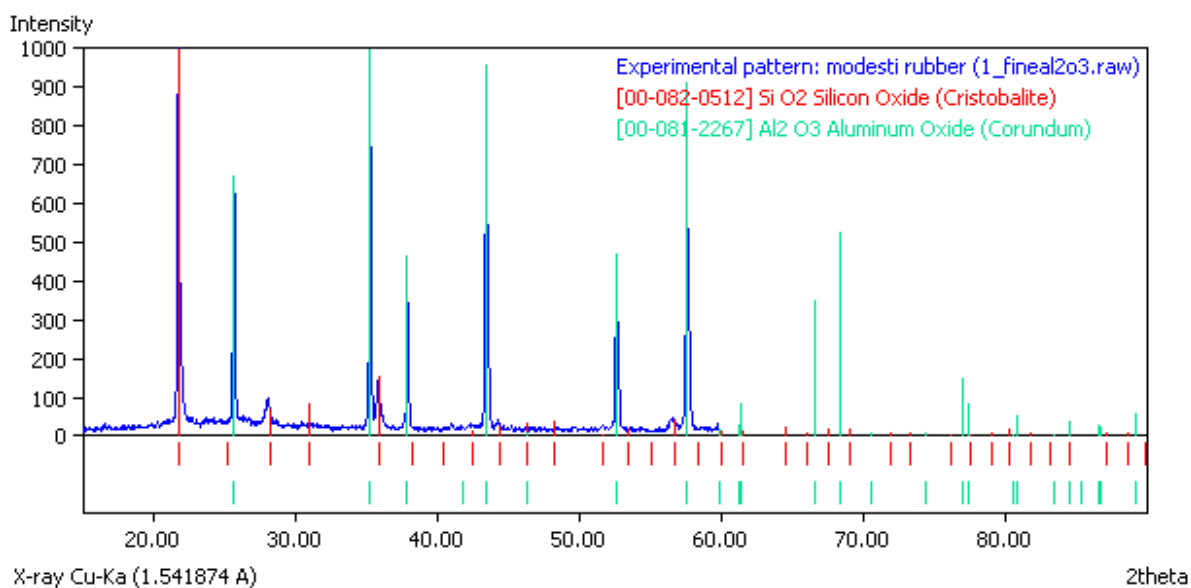


Fig. 5.1: spettro di rifrazione di Allumina α micrometrica + Silres® MK, Wt r=2,14

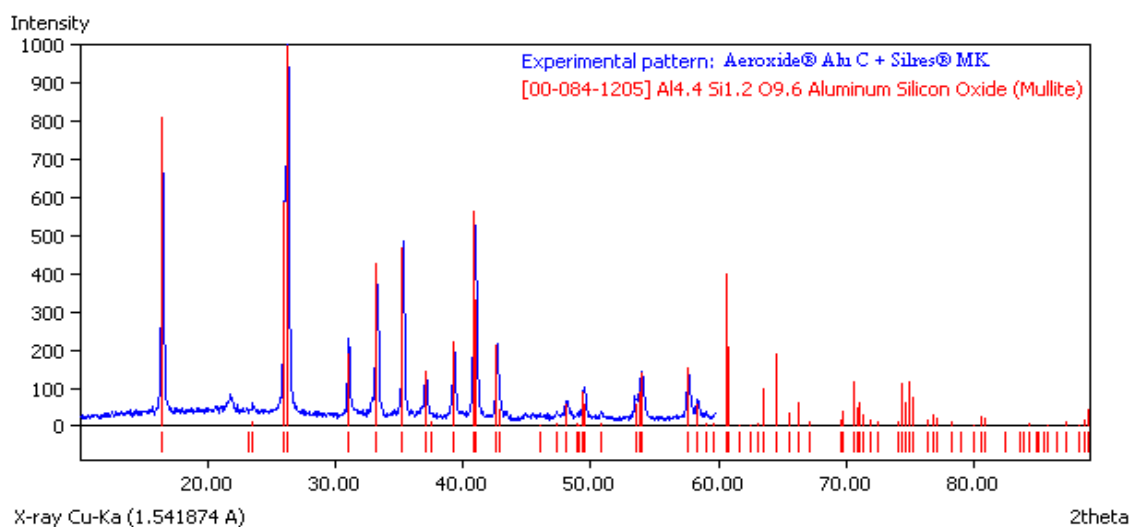


Fig 5.2: spettro di rifrazione di Aeroxide® AluC + Silres® MK, Wt r=2,14

Dal confronto tra questi due spettri (fig. 5.3), si può notare come i due materiali, ottenuti dopo cottura, siano due prodotti completamente diversi e solamente il secondo sarà di nostro interesse: in base ai picchi, Al_2O_3 e SiO_2 hanno reagito durante il trattamento termico generando mullite. Il tipo di allumina utilizzata, quindi, ha una influenza notevole sulle reazioni di ceramizzazione come già dimostrato in letteratura (Greggio, 2008)

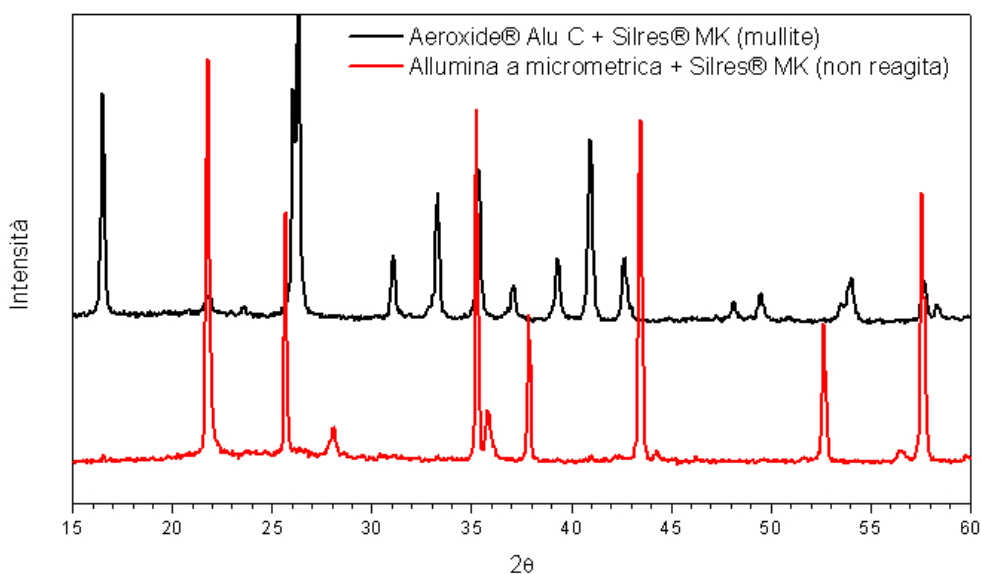


Fig. 5.3: confronto tra gli spettri di rifrazione di Allumina α micrometrica + Silres® MK e Aeroxide® AluC + Silres® MK, Wt r=2,14

Il secondo passo è stato confrontare gli spettri di campioni che hanno subito il trattamento di reticolazione (60°C per 3 ore) e quelli che non l'hanno subito. È possibile notare che gli spettri sono praticamente identici (fig. 5.4): il trattamento preliminare a 60°C non ha portato variazioni significative. Si tralascerà quindi la reticolazione preliminare e i trattamenti verranno fatti direttamente.

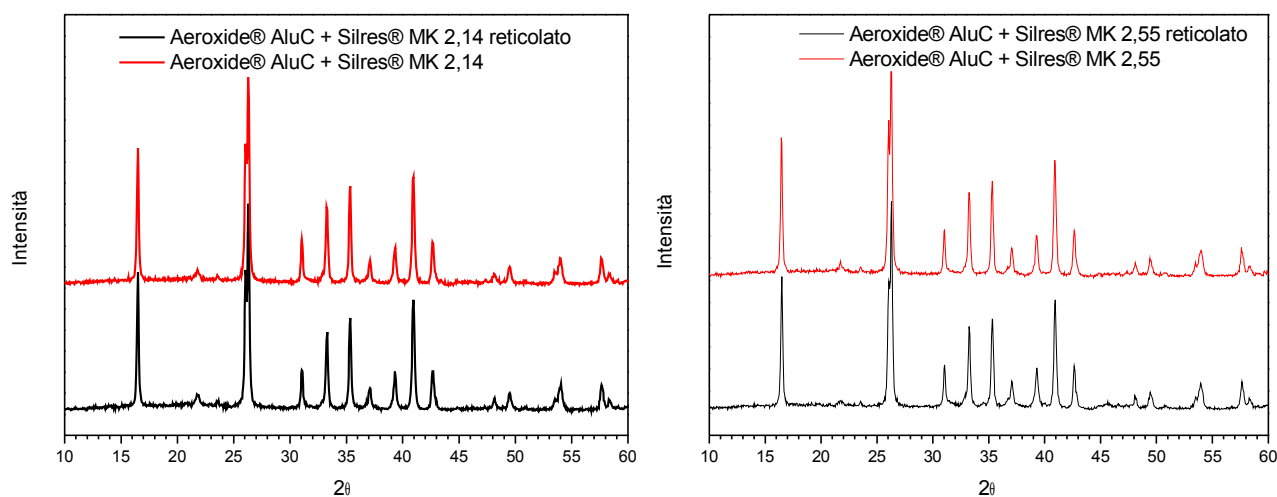


Fig 5.4: confronto tra gli spettri di rifrazione di campioni reticolati e non con Wt r di 2,14 (sx) e 2,55 (dx), TTBI

Confrontando poi le diverse composizioni, $Wt\ r$, si può notare, grazie all'analisi XRD, un picco intorno a $2\theta=22^\circ$ presente solamente nei campioni con rapporto di peso pari a 2,14 (fig 5.5). Attraverso una ricerca con MATCH![®] è stato possibile risalire all'origine del picco, che corrisponde a Cristobalite, cioè SiO_2 non reagita durante il processo di ceramizzazione. La sua presenza porta conseguenze negative poiché, durante il raffreddamento, subisce una variazione di fase verso strutture stabili alle temperature minori, che comporta una contrazione del materiale (Holand 2002). Infatti se si vanno a confrontare i valori di resistenza specifica, ricavati con le prove di compressione, si può notare che il materiale con $Wt\ r=2,14$ presenti valori molto inferiori rispetto a quello con $Wt\ r=2,55$ (Tab. 5.1). Questi valori vanno così ad affermare che il materiale con un quantitativo di allumina maggiore, saranno di qualità migliore rispetto agli altri, nonostante abbiano una composizione diversa da quella stechiometrica richiesta.

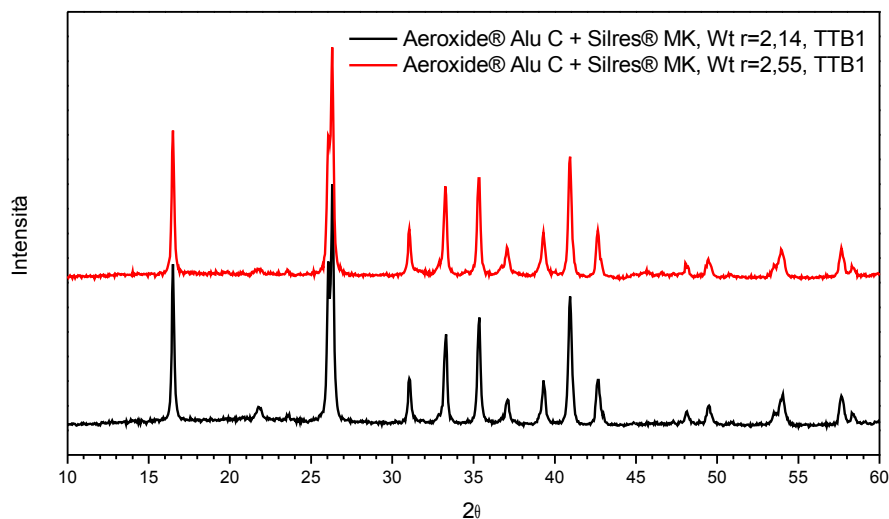


Fig.5.5: confronto tra gli spettri di rifrazione di campioni con stesso trattamento ma diverso $Wt\ r$

Materiale	Wt r = 2,14	Wt r = 2,55	Mullite (std)
Densità media ρ [g/cm³]	0,24	0,22	3,26
Resistenza a compressione σ [MPa]	1,05 ± 0,6	14,18 ± 4,75	1310
Resistenza specifica σ/ρ [MPa·cm³/g]	4,32 ± 2,52	14,18 ± 4,75	401,84
Resistenza a flessione per pannelli $\sigma^{1/2}/\rho$ [MPa^{1/2}·cm³/g]	4,13 ± 2,03	8,02 ± 1,68	11,1

Tab 5.1: dati di resistenza per Aeroxide® Alu C + Silres® MK, TTB1

Studiando gli spettri per i diversi trattamenti termici (TTB1, TTB2, TTB3) e diversi *Wt r* si nota che, mentre gli spettri dei campioni con *Wt r* 2,55 rimangono praticamente invariati (fig. 5.6), quelli con *Wt r* 2,14 (rapporto stechiometrico) hanno un aumento del picco della cristobalite ($2\theta=22^\circ$) passando da TTB1 a TTB3 (fig. 5.7). Di conseguenza i campioni con Al₂O₃ in eccesso, rispetto al rapporto stechiometrico, risultano avere omogeneità maggiore.

I campioni con *Wt r*=2,55 si confermano quindi di una qualità migliore rispetto ai campioni stechiometrici qualsiasi sia il trattamento termico a cui sono stati sottoposti: infatti la presenza di cristobalite residua genera nei campioni delle microcricche che ne indeboliscono la resistenza meccanica come dimostrato dalle prove di compressione.

Per conoscere la morfologia dei campioni è stata fatta un'osservazione con il SEM. Il nostro scopo era quello di ottenere un materiale omogeneo e con una porosità ben distribuita. Come si vede dalle foto riportate i campioni non mostrano discontinuità rilevanti. Le figure 5.8 sono foto campioni con *Wt r*=2,14 e 2,55 a basso ingrandimento; come si vede, il materiale si presenta omogeneo e, la porosità di forma allungata e le irregolarità visibili, sono date dai vuoti lasciati dalla cera durante la sua decomposizione. Esse si presentano molto simili in entrambe le composizioni. Nelle figure 5.9, a 400x, si possono poi riconoscere le porosità di entità minore.

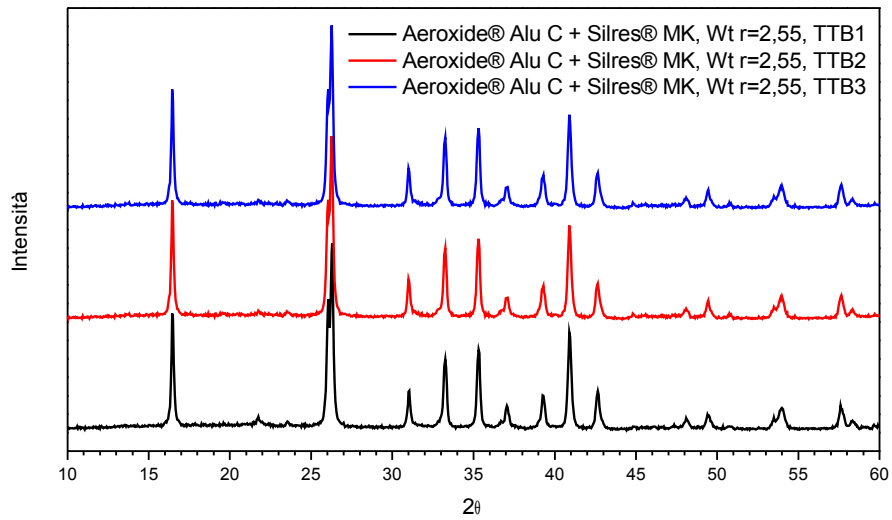


Fig 5.6: confronto tra gli spettri di rifrazione di campioni con Wt $r=2,55$ e diversi trattamenti termici

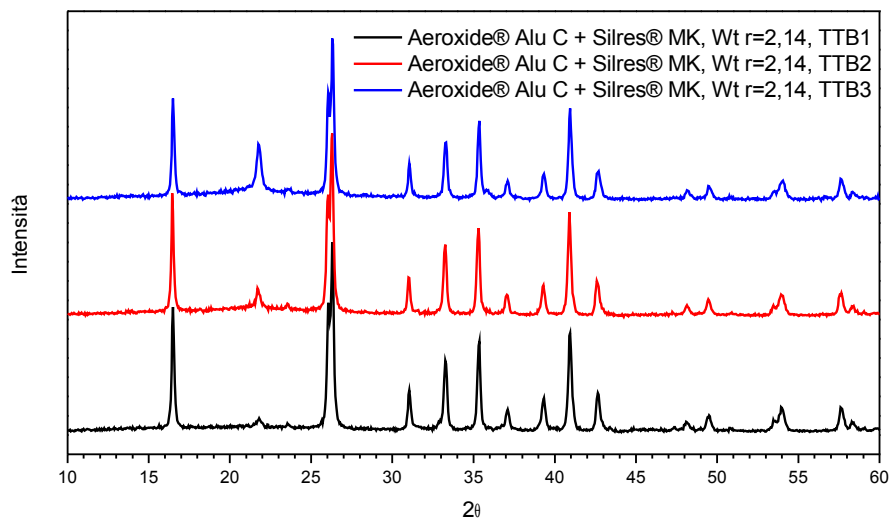


Fig 5.7: confronto tra gli spettri di rifrazione di campioni con Wt $r=2,14$ e diversi trattamenti termici

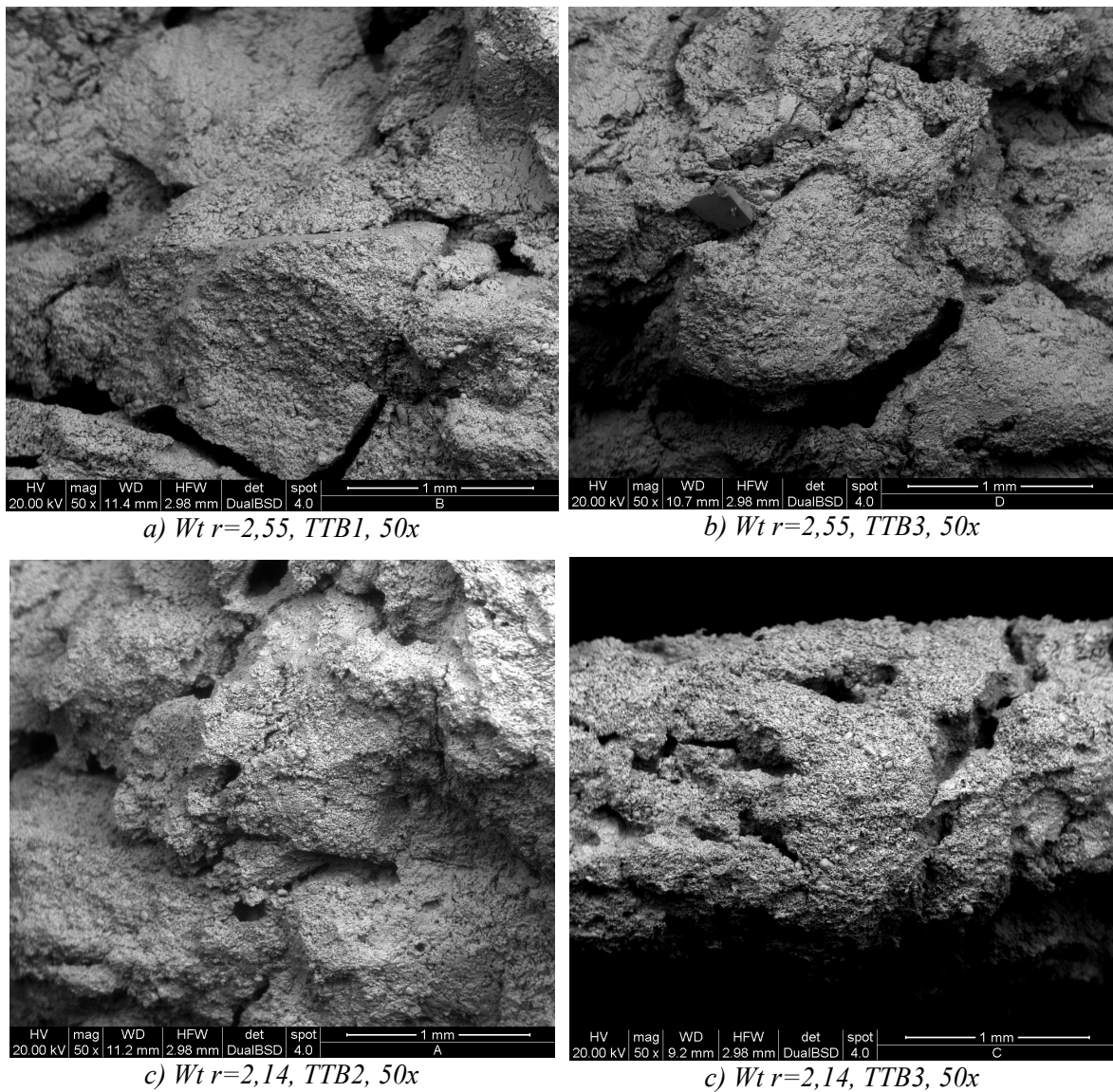


Fig5.8: immagini al SEM di Aeroxide® Alu C + Silres® MK, 50x

Osservando più nel dettaglio il campione con $Wt\ r=2,14$ (fig 5.10a), si notano però dei piccoli dischi, non voluti, che sono dovuti a residui di allumina. La mullite che si è formata è visibile sotto forma di piccoli cristalli, individuati dai puntini in figura 5.10b.

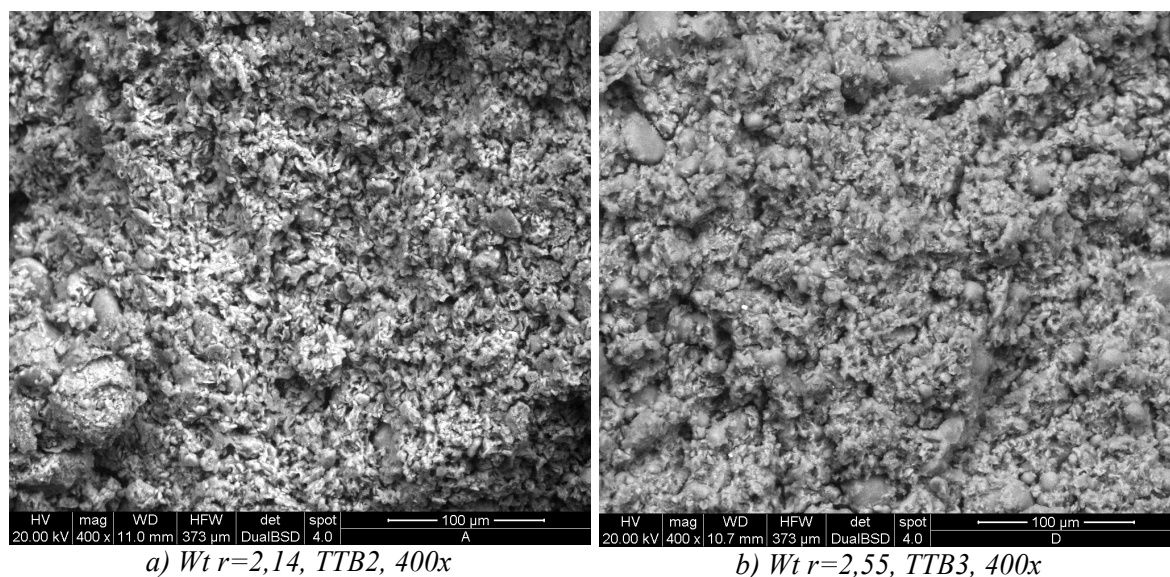


Fig. 5.9: immagini al SEM di Aerioxide® Alu C + Silres® MK, 400x

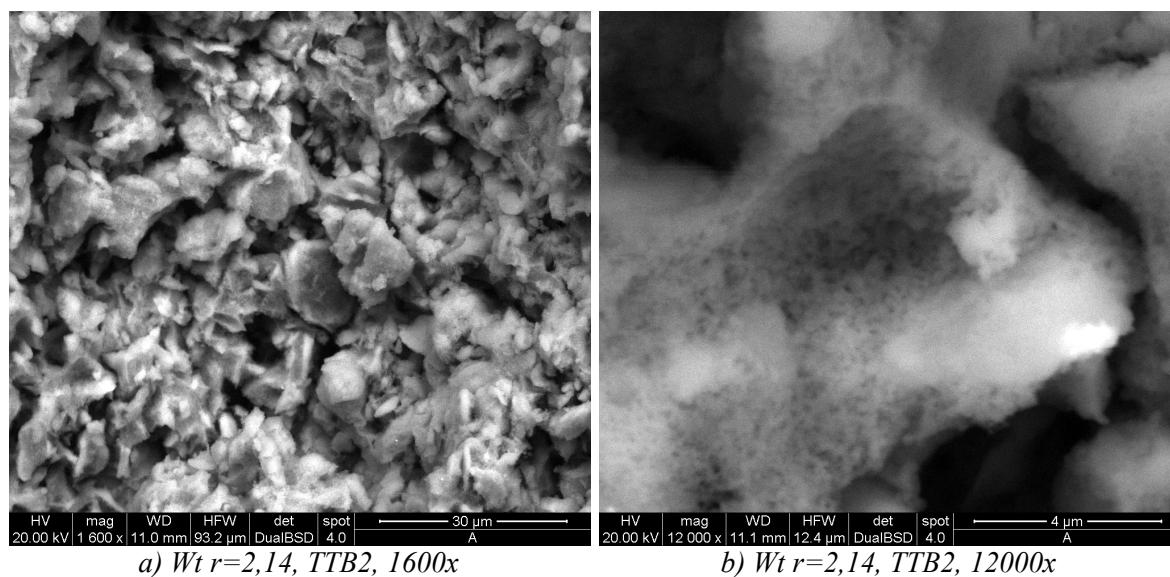


Fig. 5.10: immagini al SEM di Aerioxide® Alu C + Silres® MK, alti ingrandimenti

Ricapitolando, le analisi cristallografiche hanno quindi dato i risultati sperati. Come pure la morfologia, con la sua alta porosità, è quella sperata. Infatti dai calcoli delle densità, seppur approssimati, risulta una porosità che va dal 91 al 93%. Le pastiglie, però, hanno sempre presentato scaglie sulla superficie e cricature. Inoltre si rompevano facilmente

maneggiandole. Si può quindi facilmente affermare che i prodotti ottenuti non hanno soddisfatto le aspettative principalmente per quanto riguarda le proprietà meccaniche.

I campioni prodotti con il PE non hanno invece dato i risultati sperati. Questo è stato forse dovuto all'eccessiva quantità di materiali che si dovevano eliminare con il trattamento preliminare. Oltre al PE, 60%, nei campioni era presente anche la cera, in quantità non trascurabile. Alla fine del trattamento infatti la pastiglia preparata ha perso completamente la forma ed è rimasto solamente un residuo polveroso. Per evitare questo inconveniente si deve ridurre il quantitativo di PE aggiunto per permettere che si formi un network continuo di polimero preceramico + allumina e ottenere un prodotto che mantenga la sua forma

5.2 WOLLASTONITE

Come in precedenza, le prime analisi sono state fatte con il SEM per vedere se i prodotti utilizzati hanno reagito nel modo desiderato. Le estrusioni con CO₂SC e senza, presentano due profili molto differenti. Il primo materiale estruso (quello senza CO₂SC), dopo il trattamento termico, presenta dei picchi che sono assenti nel secondo materiale. In figura 5.11, sono ben visibili tre picchi a intensità maggiore che corrispondono, a partire da sinistra, a calcite (CaO), wollastonite (CaO·SiO₂), silice (SiO₂). Sia calcite che silice sono però fasi indesiderate. I materiali estrusi con la CO₂SC presentano il primo e il terzo picco con un'intensità molto minore, come si vede dal confronto dei profili di figura 5.12.

Questo significa che l'anidrite carbonica ha agevolato la reazione tra silice e calcite, residui della decomposizione di polimero siliconico e carbonato di calcio rispettivamente. Inoltre, il profilo del materiale senza CO₂SC, presenta una gobba, sulla sinistra, che corrisponde ad

una fase vetrosa non voluta nel materiale, molto probabilmente SiO_2 vetrosa. La CO_2SC è stata quindi molto importante il fine di ottenere un materiale il più omogeneo possibile, con la massima quantità di wollastonite e il minimo di prodotti non reagiti.

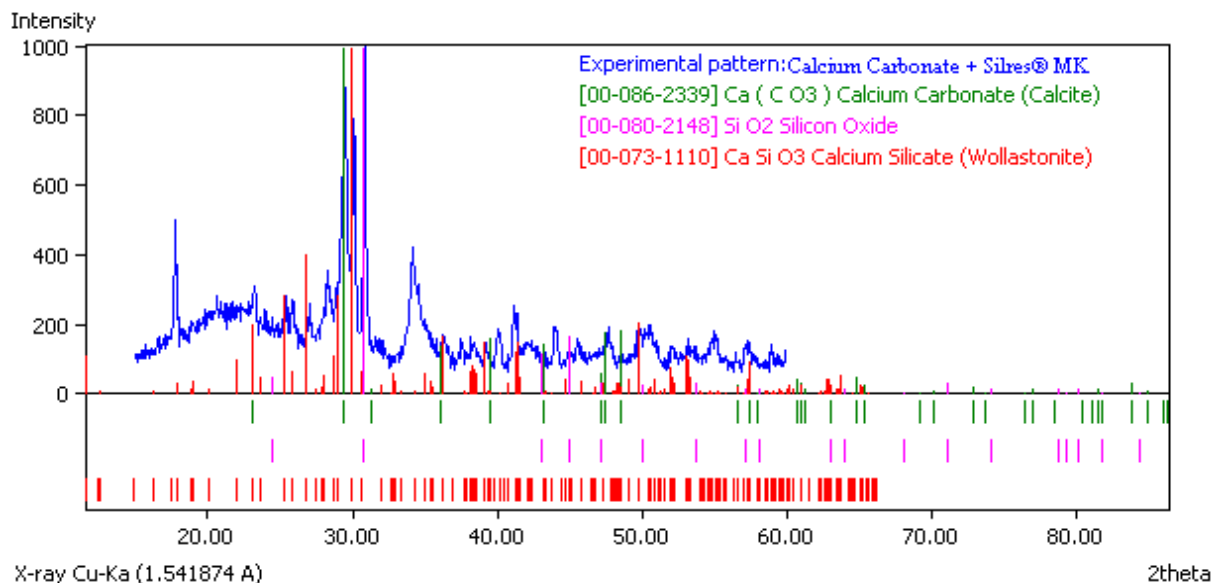


Fig 5.11: spettro di rifrazione per Calcium Carbonate + Silres® MK estruso senza CO_2SC , TT2

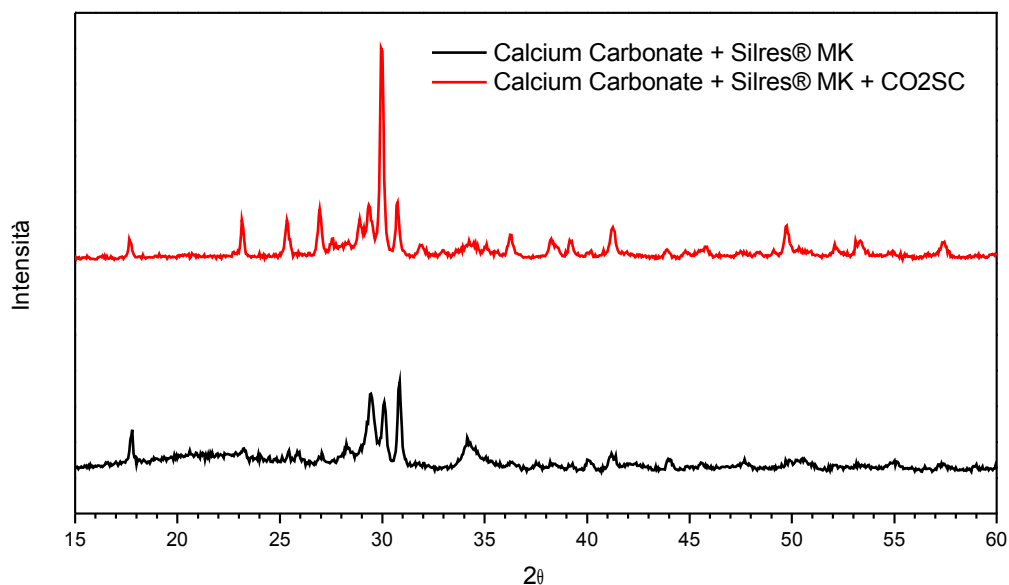


Fig 5.12: confronto tra spettri di rifrazione di Calcium Carbonate + Silres® MK estruso senza CO_2SC (basso) e con CO_2SC (alto)

Facendo poi un confronto tra il materiale (con CO₂SC) che, prima della cottura, ha subito il trattamento di reticolazione (60°C per 3 ore) e non, si nota subito che i profili diffrattometrici non hanno differenze significative e che quindi tale trattamento risulta inutile sia con $Wt\ r=1.4$ che $Wt\ r=H$. In figura 5.13 è riportato il confronto tra il profilo diffrattometrico per i campioni con $Wt\ r=H$.

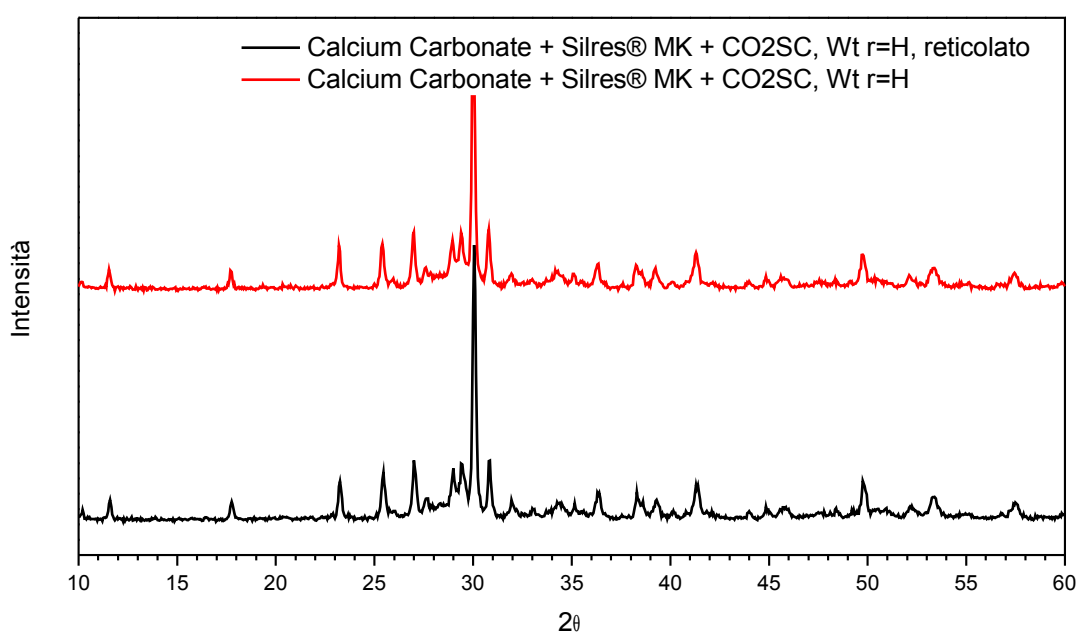


Fig 5.13: confronto tra spettri di rifrazione di Calcium Carbonate + Silres® MK + CO₂SC reticolato e non reticolato

È stato quindi osservato, tramite l'uso del SEM, come la presenza di CO₂SC, in fase di estrusione, abbia influenzato la morfologia del materiale, permettendo dei risultati migliori con i successivi trattamenti termici.

Se si osserva il Silres® MK puro, estruso con CO₂SC, questo presenta solamente una macro-porosità che non agevola la reazione tra le diverse fasi (fig. 5.14a-b). L'aggiunta di

CaCO₃ però, varia notevolmente il modo in cui la CO₂SC ha interagito con il materiale estruso. Infatti il composto presenta una porosità molto più piccola e diffusa, nonostante lo stesso quantitativo di anidride carbonica iniettata. Con un'osservazione a bassi ingrandimenti (fig. 5.15a), non è possibile vedere la porosità; invece, aumentando gradualmente la risoluzione, si riescono a vedere le porosità che sono dell'ordine delle centinaia di nanometri (fig. 5.15b-c-d).

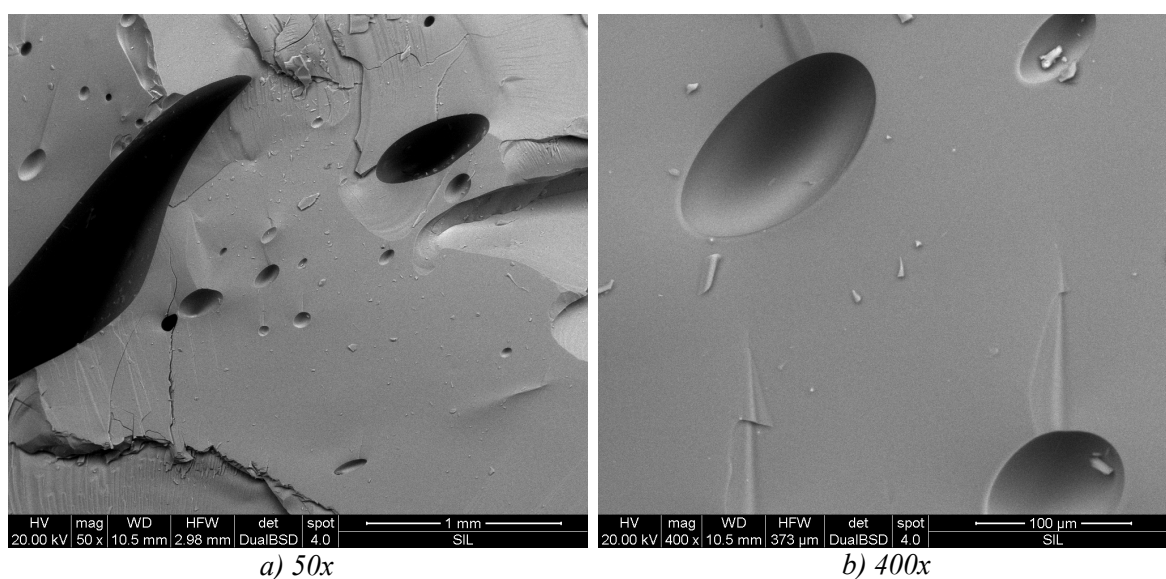


Fig. 5.14: Silres® MK + CO₂SC

Il prodotto con CO₂SC, dopo essere stato sottoposto a trattamento termico TT3, è stato osservato nuovamente al SEM per vedere la struttura ottenuta. Dalla figura 5.16a si osserva una morfologia con delle grandi bolle, causata sia ad una coalescenza della porosità dovuta alla CO₂SC, sia alla CO₂ generata dalla decomposizione del carbonato. Il movimento della CO₂, che ha formato la macro-porosità, ha inoltre generato le cricche presenti, come si deduce osservando le striature presenti nelle zone compatte. Osservando a maggiore risoluzione (fig. 5.16b-c) si nota come la macroporosità non sia la sola presente: infatti le parti che si presentavano compatte, sono caratterizzate da una microporosità molto omogenea, che è la morfologia che si sta cercando di ottenere.

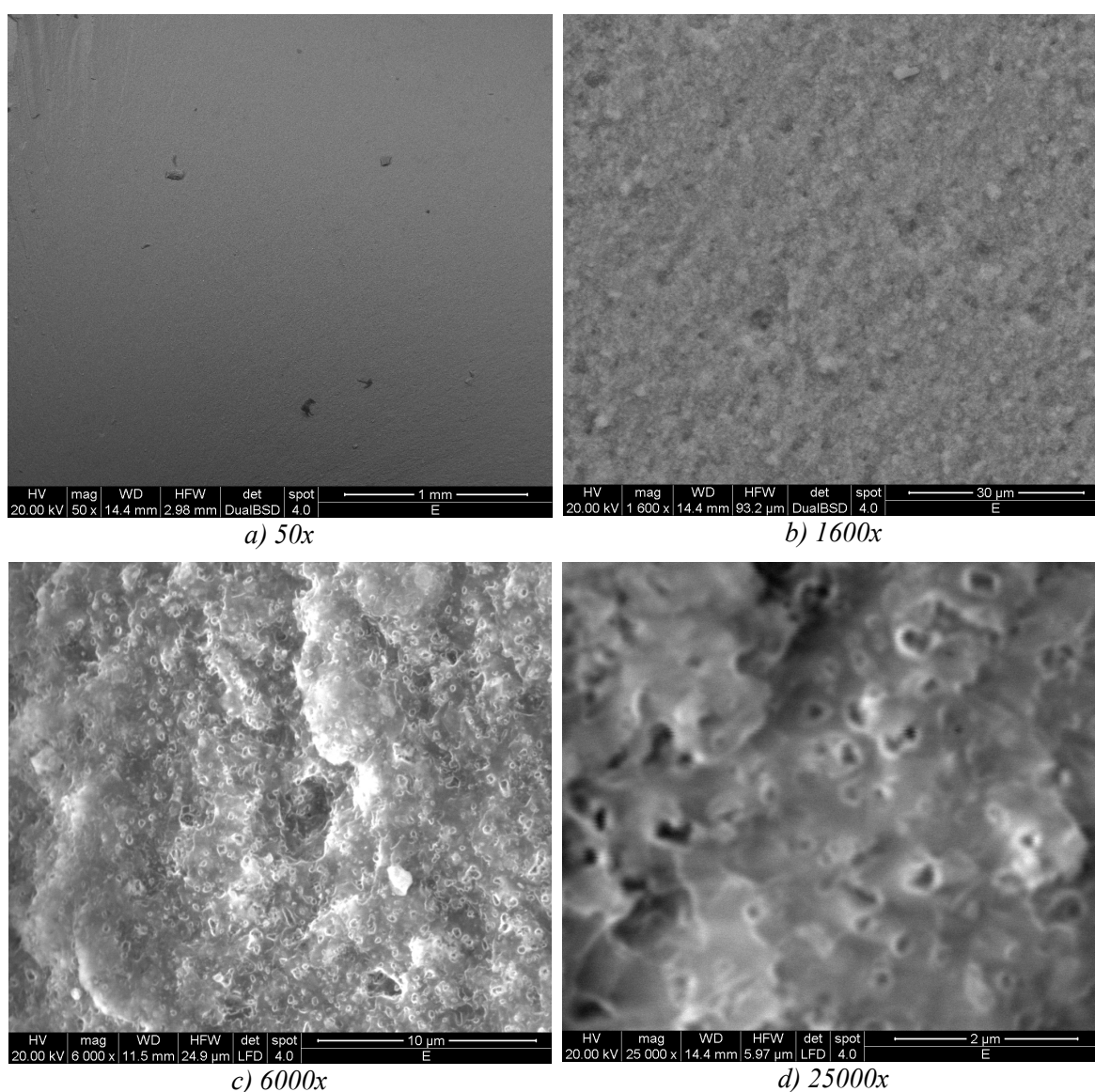


Fig. 5.15: Silres® MK + Calcium Carbonate + CO₂SC

Il problema sono dunque le macroporosità superiori al millimetro. Per ovviare a questo inconveniente, si è deciso di produrre i nuovi campioni attraverso la macinazione dell'estruso e la successiva compressione a caldo. I prodotti così ottenuti sono risultati, al pari del materiale originale, privi di macro-porosità, e hanno mantenuto la micro-porosità identica al materiale estruso, necessaria alla corretta ceramizzazione del prodotto (fig 5.17). Dopo il trattamento termico, però, i campioni non presentavano più la stessa morfologia: mentre la microporosità si era mantenuta ed era migliorata (come osserveremo dopo), la

macroporosità era di entità molto inferiore, dell'ordine dei decimi di millimetro (fig. 5.16d), portando dei vantaggi per quanto riguarda la resistenza a compressione. Pur mantenendo lo stesso valore di densità, la resistenza specifica è aumentata notevolmente passando dai campioni normali a quelli compressi a caldo; come si può osservare dalla tabella 5.2 i campioni compressi a caldo hanno valori almeno doppi rispetto a quelli dei corrispondenti campioni costituiti da materiale prodotto dalla semplice estrusione.

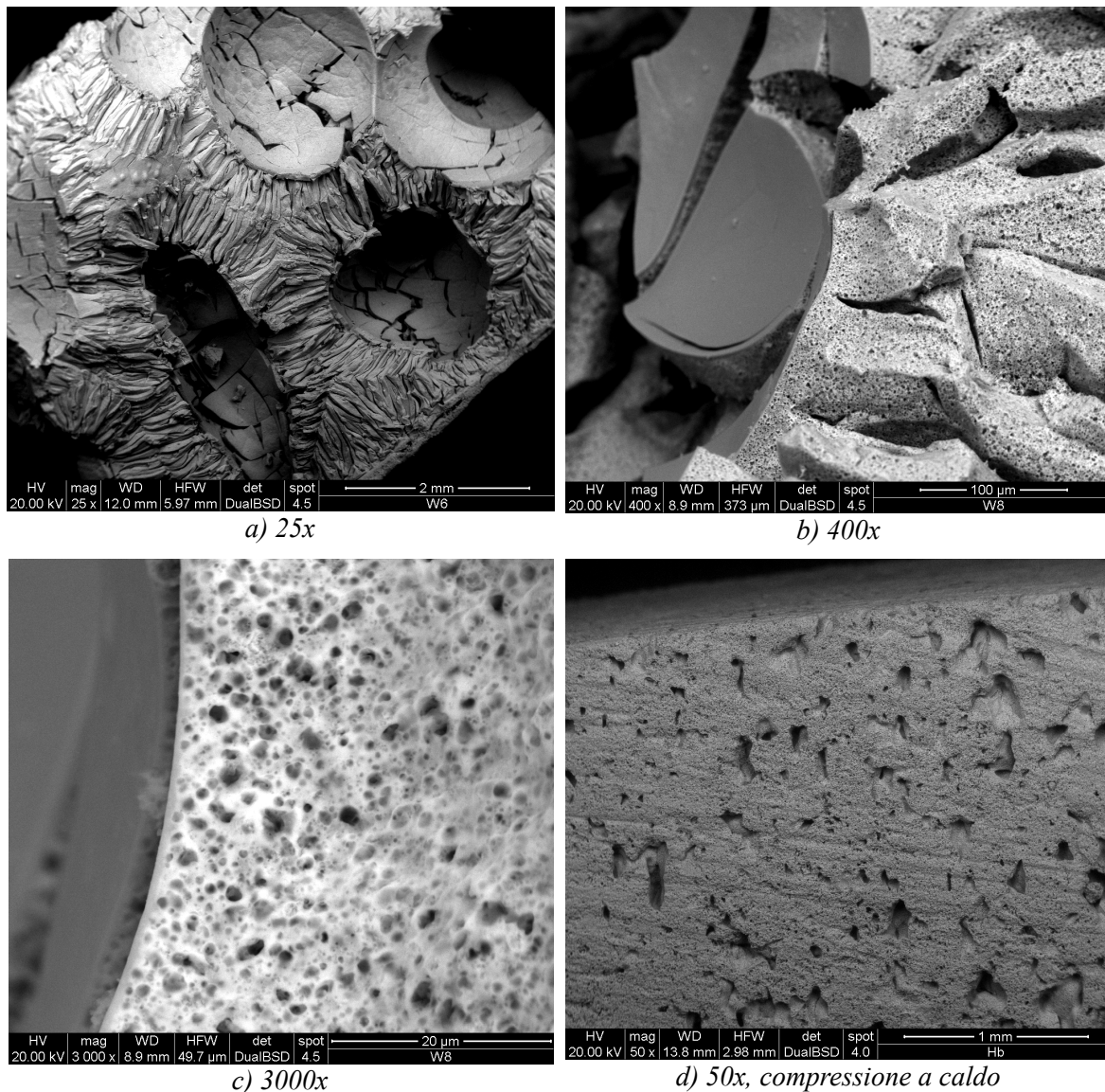


Fig. 5.16: a,b,c) Silres® MK + Calcium Carbonate + CO₂SC, TT;
d) Silres® MK + Calcium Carbonate + CO₂SC con compressione a caldo, TT

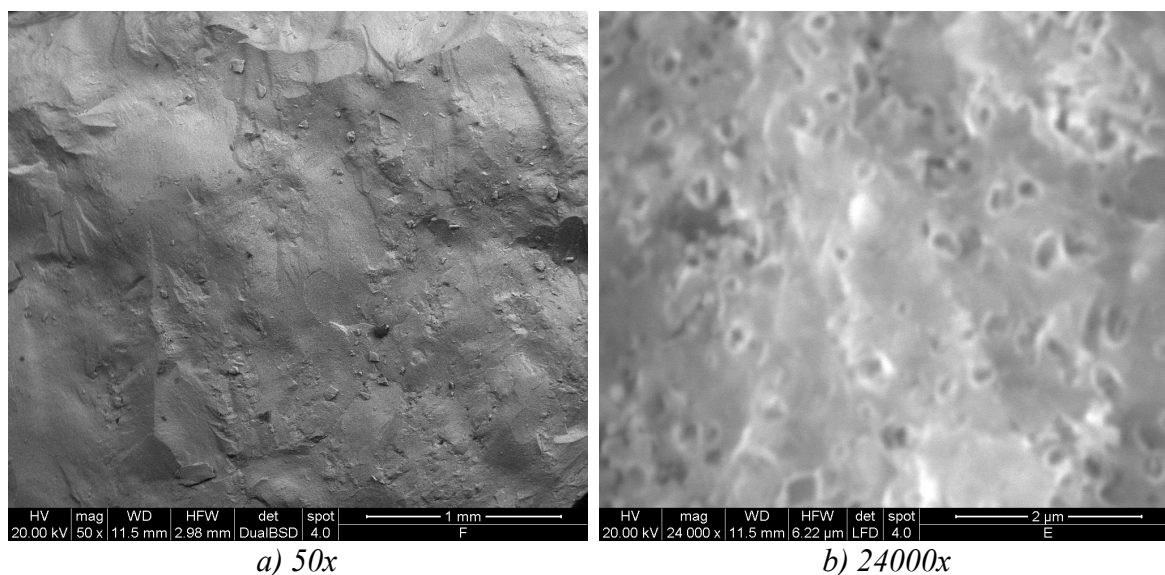
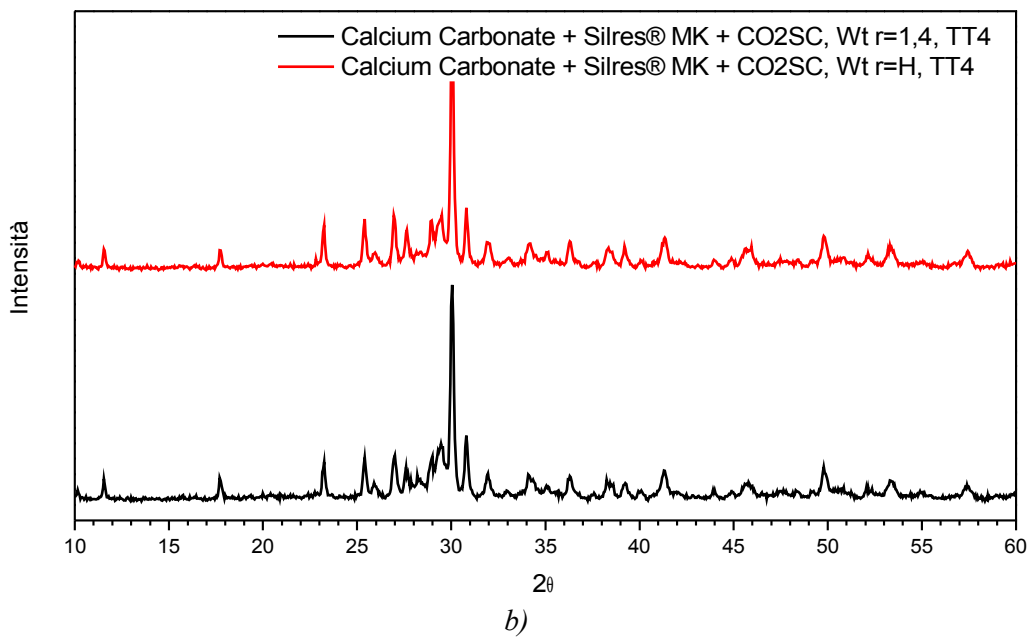
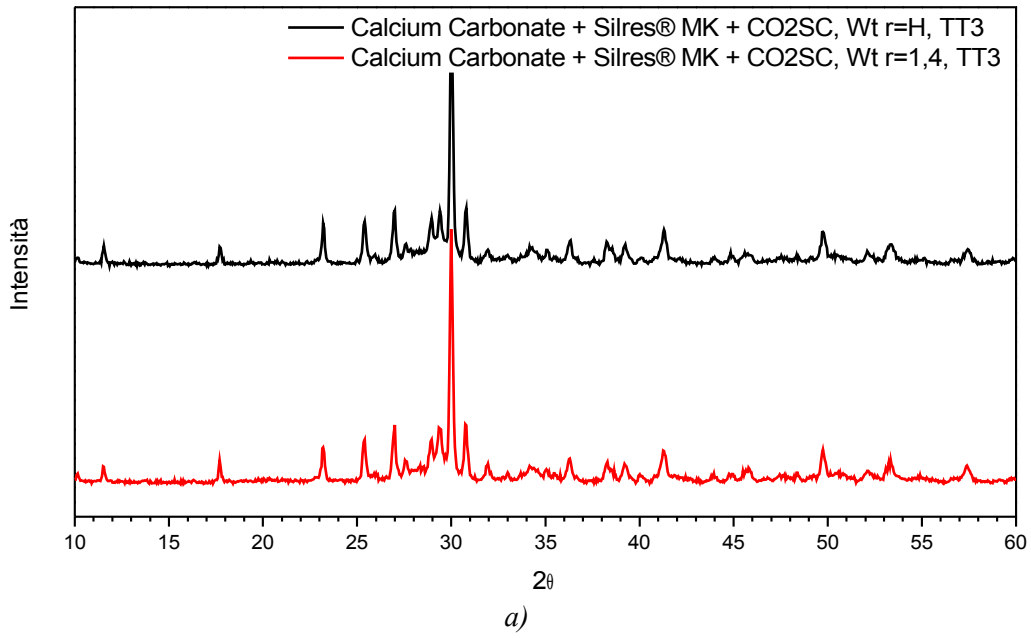


Fig. 5.17: Silres® MK + Calcium Carbonate + CO2SC, compresso a caldo

Materiale	Wt r = 1,4	Wt r = 1,4 compr. a caldo	Wt r = H	Wt r = H compr. a caldo
Resistenza a compressione σ [MPa]	0,38 ± 0,07	1,81 ± 0,25	0,21 ± 0,12	0,96 ± 0,74
Resistenza specifica σ/ρ [MPa·cm ³ /g]	0,44 ± 0,03	1,98 ± 0,33	0,27 ± 0,13	1,24 ± 0,93
Resistenza a flessione per pannelli $\sigma^{1/2}/\rho$ [MPa ^{1/2} ·cm ³ /g]	0,73 ± 0,07	1,47 ± 0,15	0,57 ± 0,13	1,21 ± 0,4

Tab 5.2: dati di resistenza per Calcium Carbonate + Silres® MK, TT3

Tornando all'analisi mineralogica, si è fatto un confronto tra gli spettri di rifrazione dei materiali con diversa quantità di filler. Tali spettri risultano uguali nei diversi trattamenti termici (fig 5.18a-b) tranne che per il TT5: dal confronto di figura 5.18c, si nota per



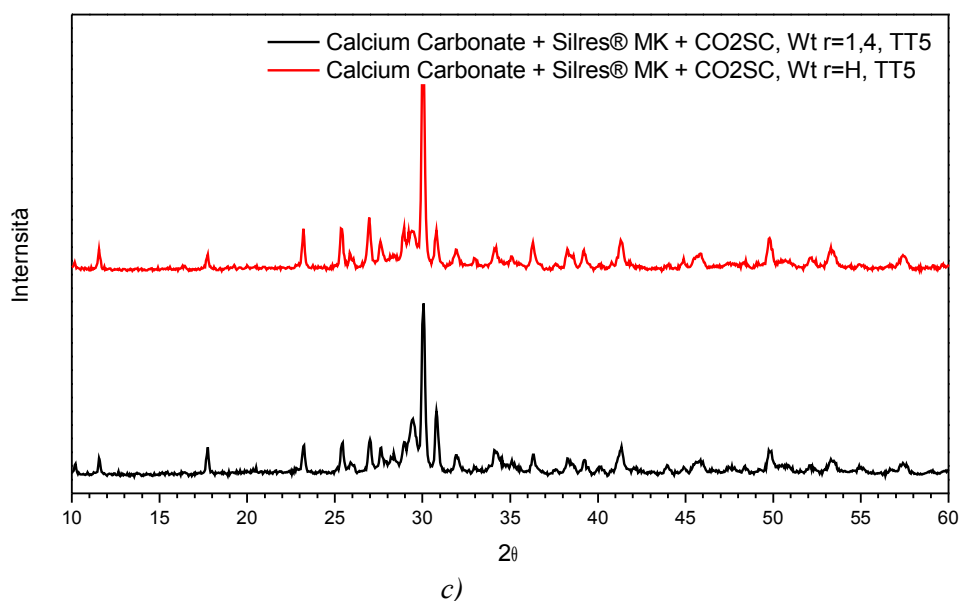


Fig 5.18: spettri di rifrazione di Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC con $Wt r=1,4$ e H :
a) TT3; b) TT4; c) TT5

entrambi il picco della wollastonite molto marcato, però il campione con $Wt r=1,4$ presenta altri due picchi molto intensi alla destra e alla sinistra di quello della wollastonite. Questi rivelano la presenza di calcite e silice rispettivamente. Di conseguenza risulta che la presenza di una quantità maggiore di carbonato di calcio ha favorito la reazione di formazione di wollastonite. Anche in questo caso, come con la mullite, il rapporto di peso stechiometrico non ha portato i risultati migliori.

Dai risultati delle prove a compressione effettuate ho una conferma della migliore qualità del materiale con $Wt r$ diverso da quello stechiometrico. Osservando i dati della tabella 5.3, si vede come i valori di resistenza specifica siano decisamente migliori per il materiale con $Wt r=H$. Lo stesso trend si riscontra anche per gli altri trattamenti termici, nonostante l'analisi XRD abbia dato risultati uguali.

Materiale		Wt r = 1,4	Wt r = H
TT5 su honeycomb	Resistenza a compressione σ [MPa]	4,43 \pm 1,37	5,99 \pm 1,47
	Resistenza specifica σ/ρ [MPa·cm ³ /g]	6,28 \pm 2,05	10,52 \pm 2,13
	Resistenza a flessione per pannelli $\sigma^{1/2}/\rho$ [MPa ^{1/2} ·cm ³ /g]	2,96 \pm 0,52	4,29 \pm 0,34
TT4 su honeycomb	Resistenza a compressione σ [MPa]	6,45 \pm 0,92	5,11 \pm 0,93
	Resistenza specifica σ/ρ [MPa·cm ³ /g]	9,25 \pm 1,67	9,40 \pm 1,51
	Resistenza a flessione per pannelli $\sigma^{1/2}/\rho$ [MPa ^{1/2} ·cm ³ /g]	3,63 \pm 0,45	4,15 \pm 0,30
TT4	Resistenza a compressione σ [MPa]	7,27 \pm 2,15	7,25 \pm 1,13
	Resistenza specifica σ/ρ [MPa·cm ³ /g]	8,95 \pm 2,58	11,73 \pm 1,74
	Resistenza a flessione per pannelli $\sigma^{1/2}/\rho$ [MPa ^{1/2} ·cm ³ /g]	3,29 \pm 0,49	4,35 \pm 0,34
TT5, past. 6 min	Resistenza a compressione σ [MPa]	2,02 \pm 0,61	/
	Resistenza specifica σ/ρ [MPa·cm ³ /g]	3,10 \pm 1,03	/
	Resistenza a flessione per pannelli $\sigma^{1/2}/\rho$ [MPa ^{1/2} ·cm ³ /g]	2,15 \pm 0,39	/

Tab 5.3: dati di resistenza per Calcium Carbonate + Silres® MK

Anche a livello morfologico si riscontrano delle differenze a seconda della composizione del materiale. Come mostrato in figura 5.19a-b, a livello macrometrico la morfologia è praticamente identica, se invece si aumenta la risoluzione si possono notare due strutture diverse. Nel campione con composizione stechiometrica ho una struttura microporosa formata da una porosità molto elevata ma chiusa. Il campione invece con $Wt\ r=H$ presenta una porosità maggiore e interconnessa, simile alla struttura trabecolare presente nelle ossa spugnose. Questo tipo di struttura è proprio la morfologia che si voleva ottenere date le

caratteristiche biocompatibili e biorisorbibili della wollastonite che è stata prodotta.

Andando a variare i trattamenti termici, per una stessa composizione, non si riscontrano differenze morfologiche interessanti. Le uniche differenze riscontrabili si rivelano con l'analisi agli XRD.

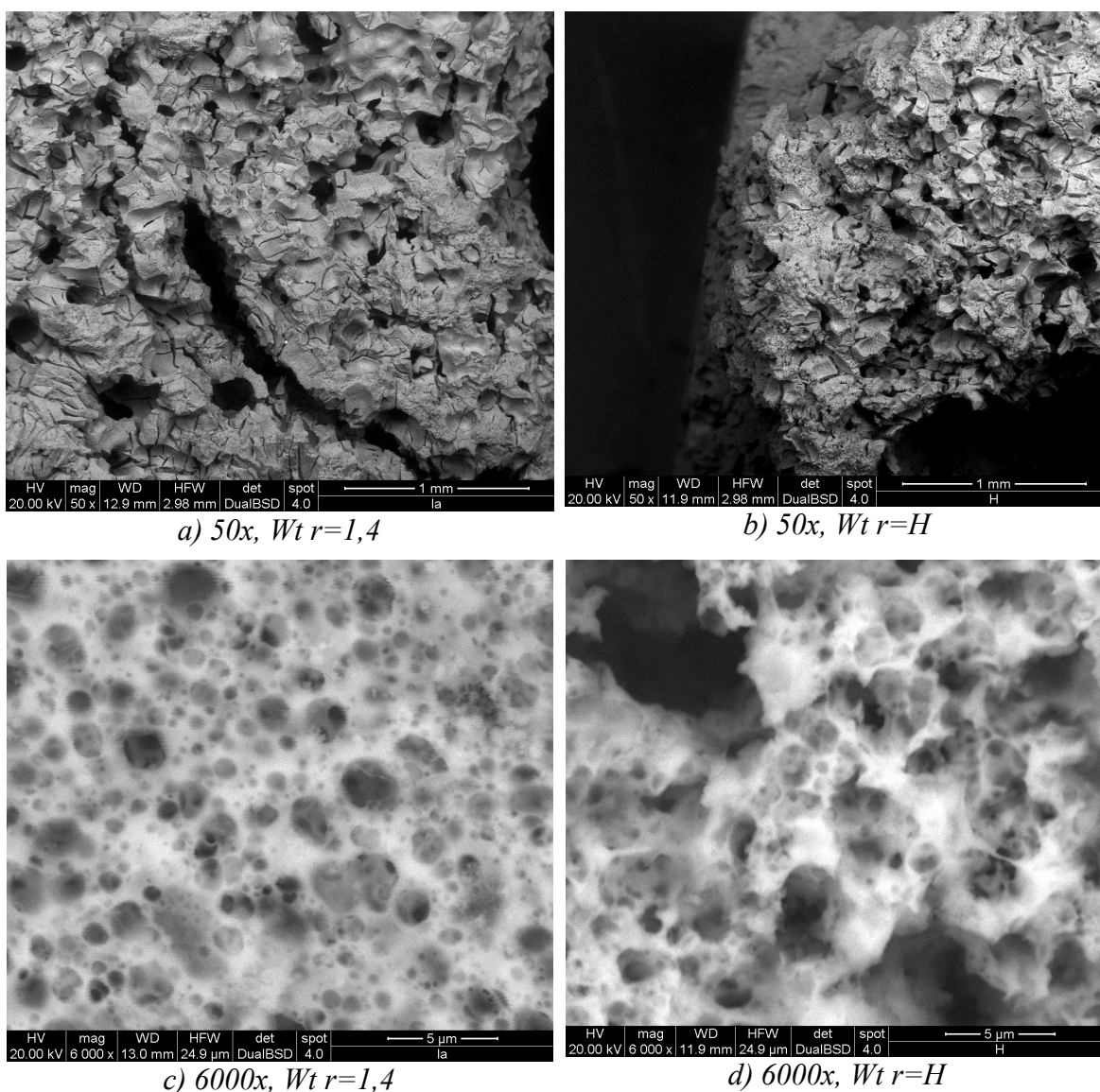


Fig. 5.19: Silres® MK + Calcium Carbonate + CO₂SC, $Wt r=1,4$ e $Wt r=H$

Confrontando i trattamenti termici tra loro, si può notare come il TT5 dia un prodotto migliore rispetto ai trattamenti TT3 e TT4. Il profilo diffrattometrico presenta i picchi corrispondenti a CaO e SiO₂ molto meno intensi rispetto a quello della wollastonite (fig 5.20). Questo significa che la reazione che genera wollastonite è avvenuta su una percentuale maggiore di estruso e che i residui di materiale non reagito sono molto minori. Lo step a 750°C, applicato con il TT5, ha quindi favorito la reazione di ceramizzazione come voluto.

Il ragionamento precedente, però, è valido solamente per $Wt\ r=H$. Dal confronto tra i trattamenti termici di materiali con $Wt\ r=1,4$, questo non risulta. Infatti i profili diffrattometrici risultano tutti molto simili (fig 5.21) e le variazioni sui picchi risultano trascurabili.

Ricapitolando, il materiale con $Wt\ r=H$ presenta una migliore morfologia a livello micrometrico. Inoltre il trattamento TT5 genera una fase di wollastonite con meno residui di calcite e silice. Tutti questi aspetti positivi vengono confermati dalle prove di compressione: sfruttando la tabella 5.3 e confrontando, questa volta, i diversi trattamenti termici, si nota che la resistenza specifica più alta appartiene proprio al campione con trattamento termico TT5 e rapporto di peso $Wt\ r=H$

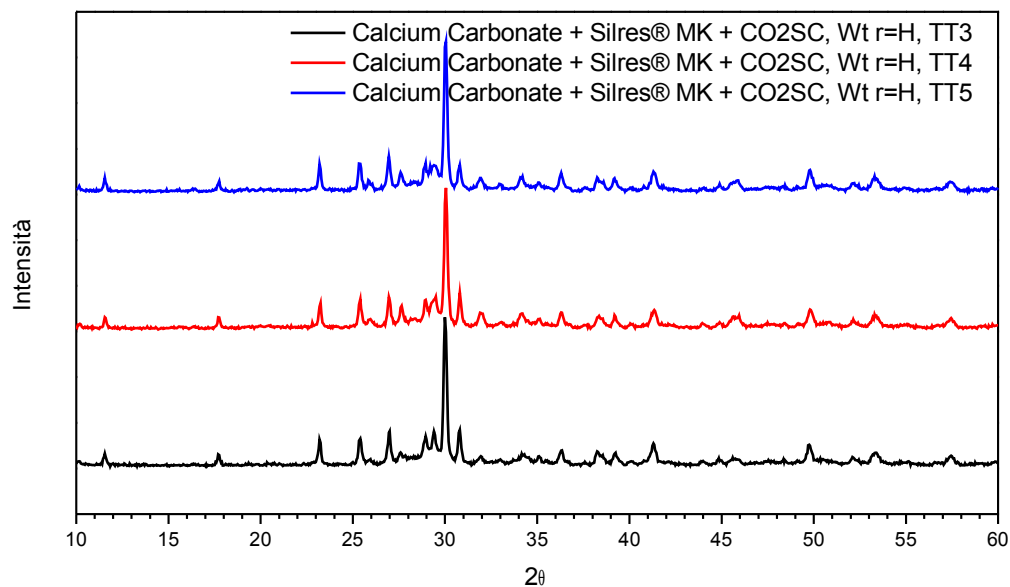


Fig 5.20: confronto tra spettri di rifrazione di Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC con TT3, TT4, TT5, e stresso Wt r=H

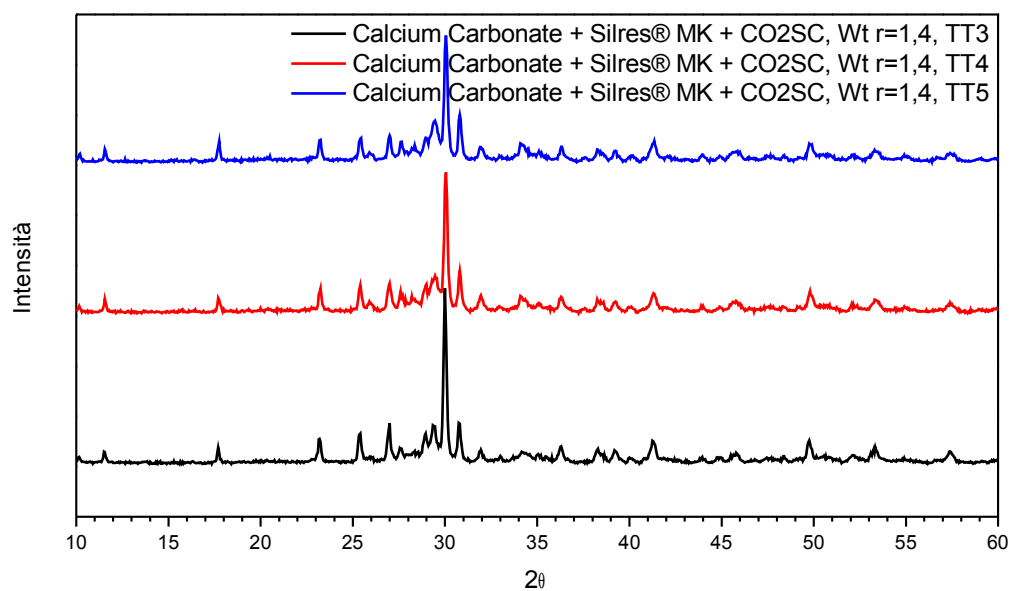


Fig 5.21: confronto tra spettri di rifrazione di Calcium Carbonate + Silres® MK + CO2SC con TT3, TT4, TT5, e stresso Wt r=1,4

L'ultimo materiale prodotto è stata la pastiglia ottenuta per compressione a caldo a 30 MPa per 6 minuti a 110°C: questo però non ha dato i risultati sperati. Pur presentando ancora la microporosità (fig. 5.22b) a livello macrometrico, presentava segregazioni evidenti ed una macroporosità dell'ordine del millimetro, accompagnata da un notevole quantitativo di cricche. Porosità e cricche, visibili nella figura 5.22a, sono la causa dei bassi valori di resistenza compressione che comportano altrettanti bassi valori nella resistenza specifica riportata in tabella 5.3.

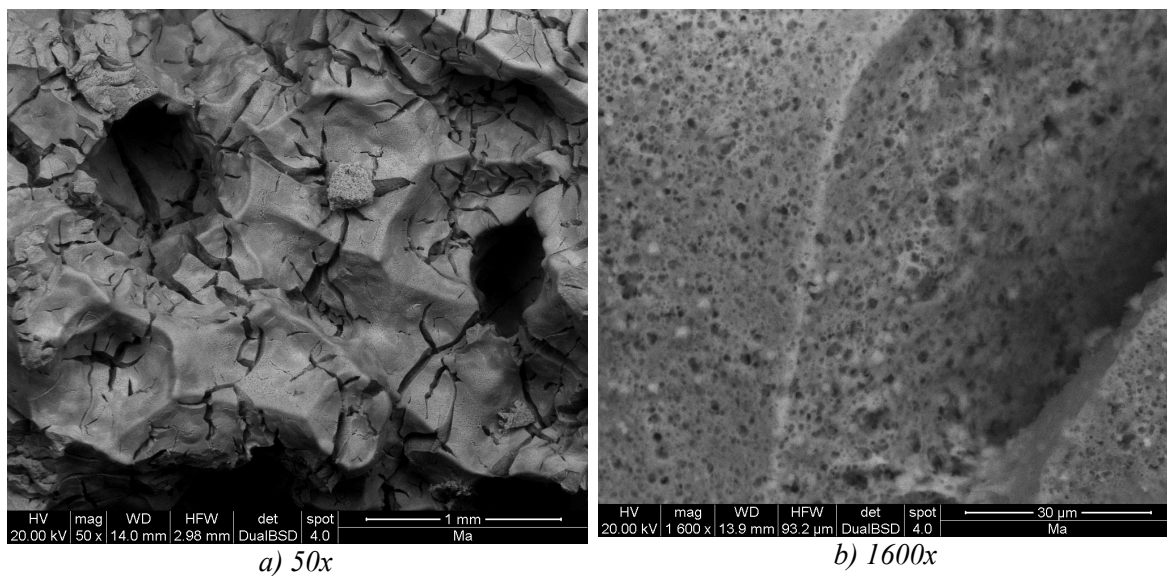


Fig. 5.22: *Silres® MK + Calcium Carbonate + CO₂SC, Wt r=1,4, past. 6 min*

Capitolo 6

CONCLUSIONI E RICERCA FUTURA

Nel corso della tesi i campioni sono stati sottoposti ad analisi mineralogiche, prove a compressione e osservazioni al microscopio elettronico. Queste hanno permesso di ottenere dati e informazioni con risultati più o meno positivi. In questo capitolo verrà presentato un resoconto di quanto osservato e un'idea dei possibili sviluppi per una ricerca futura.

6.1. MULLITE

Come primo risultato significativo è stato dimostrato come il tipo di allumina che viene utilizzata abbia una influenza notevole sulle reazioni di ceramizzazione. L'allumina di tipo α (corindone) utilizzata nella prima estrusione è chimicamente molto stabile e non adatta a processi di reazione e diffusione ad alte velocità (Amato, 2000). Il tipo di trattamento termico utilizzato, date le basse temperature, è inadatto, come si voleva dimostrare. Di conseguenza l'allumina di tipo γ , maggiormente reattiva e agevolata dalle sue dimensioni nanometriche, si conferma come il filler migliore per la produzione di mullite.

In secondo luogo il trattamento di reticolazione a 60°C è risultato inefficace, forse per i tempi molto maggiori richiesti per una reticolazione significativa.

L'allumina è stata aggiunta al polimero preceramico al fine di ottenere mullite: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Il rapporto di peso tra i precursori è stato calcolato ed è risultato pari a 2,14. Un risultato di grande importanza è il fatto che, i campioni con il rapporto di peso maggiore di quello stechiometrico (*Wt* $r=2,55$), hanno generato un materiale di qualità migliore. Questo dato è stato confermato sia dall'analisi mineralogica, per cui il campione risulta privo di SiO_2 non reagita, che dai valori di resistenza specifica, che risultano più alti. Questo perché la SiO_2 non reagita è soggetta a trasformazioni di fase durante il raffreddamento con contrazioni volumetriche negative per l'integrità della struttura. Bisogna quindi considerare la possibilità che il valore del rendimento in SiO_2 del polimero preceramico sia da correggere, considerando questa miscela di precursori.

Infine la morfologia: i risultati sul calcolo della densità hanno dato valori di questa molto bassi, con conseguenti alti valori di porosità. Quest'ultima però, pur essendo omogenea, non si presenta cellulare ma possiede una forma irregolare.

Da queste considerazioni si può quindi dedurre che:

1. l'allumina γ nanometrica può essere considerata il filler migliore per la produzione di mullite con polimeri preceramici
2. il trattamento a 60°C non genera la reticolazione del polimero
3. i campioni con rapporto di peso maggiore di quello stechiometrico sono di maggiore qualità (sia mineralogica che meccanica)
4. il rapporto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ è da rivedere poiché il polimero sembra avere una resa ceramica diversa da quella utilizzata
5. la porosità è omogenea ma non cellulare

Il materiale ottenuto ha caratteristiche tali per cui si può pensare ad una sua applicazione come isolante refrattario prodotto in più fasi: nella prima si estrude la miscela, dopodiché si

effettua una compressione a caldo, per ottenere la forma desiderata. Faccio quindi il trattamento termico per ottenere il refrattario finale.

La mullite prodotta ha proprietà meccaniche basse e una morfologia dei pori non ottimale. L'uso della cera, infatti, rende difficoltosa l'applicazione dei trattamenti termici. Più adeguato sarebbe l'uso di un materiale che, aggiunto in quantità minore rispetto alla cera, si degradi facilmente, portando allo stesso tempo una riduzione notevole del volume dell'allumina nanometrica: un polimero a basso peso molecolare sarebbe la soluzione ideale.

Un'altra soluzione potrebbe essere l'iniezione, durante l'estrusione, di un adeguato quantitativo di CO₂SC, che porti alla formazione di macro e micro porosità che facilitino l'eliminazione dei residui della cera e scongiurino la formazione di cricche e scaglie superficiali indesiderate

6.2. WOLLASTONITE

La realizzazione di wollastonite è avvenuta in maniera del tutto simile alla mullite, con l'uso di un polimero preceramico riempito con filler nel corretto rapporto stechiometrico. Questa tecnica ha permesso così la realizzazione di wollastonite attraverso un processo molto semplificati rispetto a quelli fin'ora utilizzati.

Con il carbonato di calcio come filler, non si sono presentati i problemi di alta viscosità che hanno caratterizzato il primo tipo di estrusione. Tuttavia, l'aggiunta di CO₂SC in fase di estrusione, si è dimostrata necessaria al fine di ottenere un ceramico ad elevata omogeneità e privo di residui di precursori.

L'ulizzo della CO2SC ha inoltre reso possibile la produzione di un materiale con elevate caratteristiche di biocompatibilità: oltre alla generazione di porosità, ha permesso l'eliminazione di qualsiasi solvente dal processo di produzione. I residui di solventi sono infatti uno dei maggiori problemi quando si parla di materiali biocompatibili.

Allo stesso modo della mullite, il trattamento termico preliminare di reticolazione non ha riportato variazioni nei rendimenti ceramici e nemmeno nella forma del prodotto dopo ceramizzazione.

Molto importante è il fatto che, il materiale sottoposto a compressione a caldo (nel nostro caso si tratta di *worm pressing* date le basse temperature) prima del trattamento di ceramizzazione, presenta una morfologia migliore del materiale sottoposto a ceramizzazione senza trattamenti preliminari. I campioni, infatti, hanno mantenuto la microporosità, mentre la macroporosità si è ridotta di dimensioni. Inoltre questa nuova morfologia ha generato un incremento dei valori della resistenza specifica.

Dall'analisi XRD, tutti i campioni presentano il picco della wollastonite molto intenso. I campioni con il rapporto di peso stechiometrico, però, presentano anche altri picchi molto intensi: questi corrispondono ai prodotti della decomposizione dei precursori. Quelli con maggior carbonato ($Wt\ r=H$) invece, li presentano di intensità molto minore. Il carbonato quindi ha favorito la reazione tra i due componenti permettendo la realizzazione di un materiale con una maggiore quantità di wollastonite. Inoltre, le prove a compressione effettuate, danno valori maggiori di resistenza specifica per i campioni con un $Wt\ r=H$, con valori simili a quelli di un tessuto osseo spugnoso (2-12 MPa) (Fung 1993). Il basso valore della resistenza specifica degli altri campioni si può fare risalire, anche in questo caso, alla presenza di silice residua che varia la sua dimensione al raffreddamento, passando da una forma allotropica all'altra, generando tensioni e cricche nella struttura.

Bisogna inoltre ricordare che, in base ai trattamenti termici, si sono ottenuti prodotti ceramici con caratteristiche diverse. In particolare è emerso che il trattamento con lo step a 750°C ha dato un profilo diffrattometrico migliore degli altri, dove i picchi legati ai precursori sono molto deboli.

Il materiale con $Wt\ r=H$ si conferma migliore anche a livello morfologico: si genera infatti una struttura trabecolare che soddisfa i requisiti minimi che permettono di avere una crescita di tessuto osseo nelle strutture porose: diametro di 100µm o maggiore, e porosità aperta maggiore del 50% (Hulbert 1970). Questo materiale ha infatti le proprietà tipiche di altri materiali sintetici utilizzati per la riparazione e la rigenerazione delle ossa. In tabella 6.1 sono riportate le caratteristiche dei principali materiali utilizzati per la rigenerazione di ossa.

Technique	Material	Open porosity (%)	Pore size or dimension (µm)	Compressive strength (MPa)	Reference
Freeze casting	HA	47-52	5-30	12-18	33,34
	HA	50-65	80-110	8-20	33,34
	HA	40-65	20	40-145	35
TIPS	PLLA/HA (50:50)	90	50-200	0.4	10
	PLGA	93-94	50-60	0.4-0.6	36
	PDLLA Bioglass®	94		0.07-0.08	37
	PLGA	90-96	114-137	0.2-0.9	38
	HA Collagen	95	200-500	0.03	39
Polymer sponge	HA	86	420-560	0.2	40
	Glass reinforced HA	85-98	420-560	0.01-0.18	41
	HA	70-77	200-400	0.6-5.0	42
	45S5 Bioglass®	89-92	510-720	0.3-0.4	21
Gel casting	HA	76-80	20-1000	4-7	43
	HA	72-90	17-122	2-6	44
Solid free-form fabrication	PCL	61	360-430-620	3	45
	HA	35	334-469	30	46
	HA	41	250-350	34	43
Slip casting	13-93 glass	40-45	100-300	21-23	18
	HA	85	200-500	1-2	47
Gas foaming	PLGA	85-96	193-439	0.2-0.3	48
Fiber compacting	HA	13-33	50-500	6-13	49

Tab. 6.1: caratteristiche di strutture porose fabbricate con differenti metodi (Rahaman 2009)

Si può così dire che:

1. l'utilizzo di polimero preceramico ha portato ad una semplificazione del processo di produzione di wollastonite
2. la CO₂SC è necessaria per una ceramizzazione completa e priva di residui di precursori
3. la CO₂SC permette l'eliminazione dei solventi conferendo alte caratteristiche di biocompatibilità
4. la CO₂SC ha permesso la generazione di una porosità omogenea ed elevata
5. il trattamento di *worm pressing* ha permesso un miglioramento della morfologia ma soprattutto un incremento della resistenza specifica
6. i campioni con Wt r=H hanno caratteristiche migliori degli altri: non hanno residui di precursori, hanno valori di resistenza specifica maggiori, morfologia trabecolare
7. il rapporto CaO-SiO₂ è da rivedere poiché il polimero sembra avere una resa ceramica diversa da quella utilizzata
8. uno step a 750°C durante il trattamento termico permette una più completa reazione tra i derivati dei precursori
9. i campioni con Wt r=H hanno la morfologia trabecolare con caratteristiche tali da permettere la crescita di tessuto osseo

L'utilizzo di questo ceramico per la rigenerazione della ossa è l'ideale per il materiale ottenuto. Tuttavia la morfologia può essere ancora migliorata rendendo il materiale più poroso. Prima di tutto, andando a incrementare la CO₂SC iniettata in fase di estrusione. Inoltre, variando tempi e temperature dei vari trattamenti termici, è possibile migliorare ulteriormente la porosità e le caratteristiche della fasi ceramiche ottenute.

BIBLIOGRAFIA

P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, F. Vecchione, Plasticization of polymers with supercritical carbon dioxide: experimental determination of glass-transition temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 2189-2193, (2003)

I. Amato, L. Montanaro, *Lezioni dal corso di scienza e tecnologia dei materiali ceramici*, Edizioni libreria cortina, Torino, vol 3, 13-48 (2000)

D. Amutha Rani, F.D. Gnanam, *Sol-gel mullite as the self-bonding material for refractory applications*, *Ceramics International* Volume 26, Issue 4, 347-3501 (2000)

M.F Ashby, *The properties of foams and lattices*, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364: 15-30 (2006)

Y.C. Bae, E. Gulari, *Viscosity reduction of polymeric liquid by dissolved carbon dioxide*, *Journal of Applied Polymer Science* vol.63, 459-466, (1997)

R. Baney, G. Chandra, *Preceramic Polymers*, Wiley-Interscience, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vol. 13, 312-344, (1988)

G.V. Batalova, V.N. Drogin, A.S. Vlasov, A.V. Belyakov, E.D. Lebedeva, V.S. Osipchik, Conditions of shaping ceramics with a polyorganosiloxane bond, *Glass and Ceramics* 37, 176-181, (1980)

E. Bernardo, E. Tomasella, P. Colombo, *Development of multiphase bioceramics from a filler-containing preceramic polymer*, *Ceramics International* 35, 1415-1421 (2009)

E. Bernado, P. Colombo, E. Pipper, J. Woltersdorf, *Novel mullite synthesis based on*

alumina nanoparticles and a preceramic polymer. J. Am. Ceram. Soc. 89, 1577-1583 (2006)

P. N. De Azaa, F. Guitiana, S. De Azab and F. J. Valleb, *Analytical control of wollastonite for biomedical applications by use of atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Vol. 123, 681–685 (1998)

E. Dörre, H. Hübner, *Alumina: processing, properties and application*, Springer Verlag, (1984)

Evonik Degussa GmbH, *Tecnichal Data sheet for AEROXIDE® Alu C*, (2009)

Evonik Degussa GmbH, *Material Safety Data Sheet (MSDS) for AEROXIDE® Alu C*, Version 2.19 (2010)

L.J. Gerhardt, C.W. Manke, E. Gulari, *Rheology of polydimethylsiloxane swollen with supercritical carbon dioxide*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics vol.35, 523-534, (1997)

F. Griggio, E. Bernardo, P. Colombo, G. L. Messing, *Kinetic studies of mullite from alumina nanoparticles and a preceramic polymer*. J. Am. Ceram. Soc. 91, 2529-2533 (2008)

P. Greil, *Polymer derived engineering ceramics*, Adv. Eng. Mater. 6, 339-349, (2000)

M. Hallinan, *Development of extrusion processes for recycling applications using supercritical fluid technology*, thesis for the degree of Master of science, Athlone institute of technology (2007)

R. Harshe, C. Balan, R. Riedel, *Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic precessing, crystallization behavior and applications*, Journal of the European

Ceramic Society 24, 3471-3482, (2004)

W. Höland, G. Beall, *Glass-Ceramic Technology*, The american ceramic society, 1-20, (2002)

<http://www.scribd.com/doc/17326455/What-is-Super-Critical-CO2>

S.G. Kazarian, *Polymer Processing with Supercritical Fluids*, Polymer Science 42, 78-101, (2000)

I. Kikic, F. Vecchione, *Supercritical impregnation of polymers*, Current opinion in Solid State and Materials Science 7, 399-405, (2003)

V. Krukonis, *Supercritical Fluids: Their Proliferation in the Pharma Industry*, European Pharmaceutical Contractor (EPC) (1998)

J.S. Lee, S.C. Yu, *Mullite formation kinetics of coprecipitated Al_2O_3 - SiO_2 gels*, Materials Research Bulletin Volume 27, Issue 4, 405-416 (1992)

X. Liu, C. Ding, *Characterization of plasma sprayed wollastonite powder and coating*, Surface and Coatings Technology 153, 173-177, (2002)

M. Lombardi, L. Montanaro, L. Gremillard, J. Chevalier, (2009), *A modified gelcasting procedure to prepare alumina porous components: processo optimization and preliminary mechanical tests*. Advances in Bioceramics and Porous Ceramics, Narayan R., Colombo P., Wiley InterScience, 287-297.

L.H. Long, L.D. Chen, J. Chang, *Low temperature fabrication and characterizations of β - $CaSiO_3$ ceramics*, Ceramics International 32, 457-460, (2006)

S. Matthews, (2010)

R. Mertsch, B.A. Wolf, *Solutions of Poly(dimethylsiloxane) in Supercritical CO₂: Viscometric and Volumetric Behavior*, *Macromolecules* vol.27, 3289-3294, (1994)

T. Thibaut, M. Parlier, F. Beclin, R. Duclos, J. Crampon, *Elaboration of low shrinkage mullite by active filler controlled pyrolysis of siloxanes*, *Journal of the European Ceramic Society* 22, 143-152, (2002)

S.P. Nalawade, F. Picchioni, L.P.B.M. Janssen, *Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications*, *Progress in polymer science* 31, 19-43, (2006)

N.G. Özcan-Taşkin, G. Padron, *Effect of particle type on the mechanism of break up of nanoscale particle cluster*. 13th European Conference on Mixing, London (2009)

C. Paszkiewicz, T. Gumula, J. Podporska, M. Blazewicz., *Structure and bioactivity of new polysiloxane-derived materials for orthopedic applications*, *Journal Molecular Structure* vol. 792-793, 176-181, (2006)

M. N. Rahaman, D. E. Day, R. F. Brown, Q. Fu, S. B. Jung, (2009), *Nanostructured Bioactive Glass Scaffolds for Bone Repair*, *Advances in Bioceramics and Porous Ceramics*, Narayan R., Colombo P., Wiley InterScience, 211-225

R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. klonczynski, *Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Application-A review*, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114, 425-444, (2006)

S. P. Sawan, et al, *Evaluation of the Interactions Between Supercritical Carbon Dioxide and Polymeric Materials*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1994.

S. Scanlon, *Carbon dioxide assisted polymer processing of polypropylene/polystyrene blends*, thesis for the degree of Bachelor of Engineering, Athlone institute of technology (2002)

G. Scarinci, E. Bernardo. *Introduzione ai materiali polimerici*. Padova. Edizioni Libreria Progetto (2006)

H. Schneider, S. Komarneni, (2005), *Mullite*. Wiley-vch, 93-128.

P. Sepulveda, J.R. Jones, L.L. Hench, *Bioactive sol-gel foams for tissue repair*, Journal Biomed. Mater. Res. 59, 340-348, (2002)

T. Takahashi, J. Kaschta, H. Münstedt, *Melt rheology and structure of silicone resins*, Rheol Acta 40, 490-498, (2001)

Wacker Chemie AG, *Technical data sheet for SILRES® MK*. Version 1.0 (2008)

Wacker Chemie AG, *Safety Data Sheet (MSDS) for SILRES® MK*. Version 1.4 (2009)

S.B. Williams, K. E. Laintz, J. C. Barton, W. Dale Spall, *Elimination of Solvents and Waste by Using Supercritical Carbon Dioxide in Precision Cleaning*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1994.

J.M. Zeigler, US Patent 4, 761, 464, (1988)

Z. Zhong, S. Zheng, Y. Mi, *High Pressure DSC Study of Thermal Transitions of poly(ethylene terephthalate)/Carbon Dioxide System*, Polymer vol.40, p.3829, (1999)