



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA, SETTORE MATERIALI

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI**

**CERAMICI SIALON POLIFUNZIONALI DA
POLIMERI PRECERAMICI E NANOFILLERS**

Relatore: Prof. Paolo Colombo

Prof. Enrico Bernardo

Correlatore: Ing. Giulio Parcianello

Laureando: Stefano Pilati

Anno Accademico 2010-2011

*“Se il Signore non costruisce la casa,
invano faticano i costruttori.”
(Salmo 127)*

Indice

1 Introduzione	1
1.1 I Ceramiche ossinitruri	2
1.2 Il Nitrato di Silicio (Si_3N_4).....	2
1.2.1 Preparazione	2
1.2.2 Struttura e propriet�.....	3
1.2.3 Applicazioni	5
1.3 Il Sialon Beta (β' -SiAlON).....	6
1.3.1 Preparazione	6
1.3.2 Struttura e propriet�.....	7
1.3.3 Applicazioni	9
1.4 Il Sialon Alfa (α' -SiAlON).....	9
1.5 Altre fasi Sialon	12
1.5.1 O'-SiAlON	12
1.5.2 X'-SiAlON	15
1.5.3 SiAlON polytypoids	15
1.6 I fosfori	17
1.6.1 Caratteristiche dei Led.....	17
1.6.2 Struttura e propriet�.....	19
1.6.3 I fosfori realizzati con il β' -SiAlON	20
2 I polimeri preceramici	23
2.1 Metodologie di sintesi dei polimeri preceramici	24

2.1.1 I poliorganosilossani.....	29
2.1.2 I poliorganosilazani	30
2.2 I polimeri preceramici con filler	33
2.2.2 Gli studi sui polimeri preceramici all'Università di Padova.....	36
3 Procedura sperimentale.....	41
3.1 Preparazione dei materiali	41
3.1.1 Ricette con il polimero MK per O'SiAlON e compositi con SiC.....	41
3.1.1.1 Materie prime	42
3.1.1.2 Miscelazione.....	48
3.1.1.3 Trattamenti termici	49
3.1.2 Miscele con silazani per β' -SiAlON drogato con Eu_2O_3	50
3.1.2.1 Materie prime	51
3.1.2.2 Miscelazione.....	56
3.1.2.3 Trattamenti termici	58
3.1.3 Effetto del rapporto polimero/filler su miscele con silazani per β' - SiAlON	60
3.1.3.1 Materie prime	60
3.1.3.2 Miscelazione.....	61
3.1.3.3 Trattamenti termici	62
3.2 Caratterizzazione dei materiali	62
3.2.1 Analisi Difrattometriche	62
3.2.2 Misure di densità	66
3.2.3 Analisi termica differenziale	68
3.2.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	70

3.2.5 Prove meccaniche per valutare la resistenza a flessione.....	73
3.2.6 Prove di luminescenza con lo spettrofluorimetro.....	77
4 Risultati e discussione.....	81
4.1 Preparazione di O'SiAlON e compositi con Carburo di Silicio.....	81
4.1.1 Ricette contenenti il polimero MK.....	81
4.1.2 Approfondimento del ruolo della resina fenolica.....	84
4.1.3 Caratterizzazione meccanica dei compositi a base di Carburo di Silicio.....	92
4.1.3.1 Miscele contenenti silazani	94
4.1.3.2 Prove di flessione con il Ball on three Ball test (B3B)	95
4.1.3.3 Misure di densità con il metodo di Archimede	97
4.1.3.4 Analisi al microscopio elettronico a scansione	100
4.2 Realizzazione di β' -SiAlON drogato con Eu_2O_3	104
4.2.1 Evoluzione micro strutturale dei campioni contenenti silazani al variare della temperatura di trattamento.....	104
4.2.2 Approfondimento sulla purezza micro strutturale dei campioni contenenti Eu_2O_3	110
4.2.3 Altri risultati sperimentali a partire da miscele di silazani.....	114
4.2.4 Prove di luminescenza con lo spettrofluorimetro.....	121
4.3 Studio del rapporto polimero/filler per la sintesi di β' -SiAlON.....	130
4.3.1 Caratterizzazione del PSZ 20	130
4.3.2 Caratterizzazione della ricetta S1	132
4.3.3 Caratterizzazione della ricetta S2.....	134
4.3.4 Caratterizzazione della ricetta S3.....	136

5 Conclusioni	139
6 Bibliografia	143
Ringraziamenti.....	147

1. Introduzione

In questo lavoro sono state investigate le potenzialità applicative del Sialon; un ceramico avanzato ossinitrurato che si presenta come soluzione solida di quattro elementi: Silicio, Alluminio, Azoto ed Ossigeno. Variando la quantità di tali elementi all'interno della microstruttura è possibile ottenere una vasta gamma di materiali differenti come disposizione strutturale e quindi con proprietà chimico-fisiche sensibilmente diverse. Conseguentemente il Sialon può adempiere a molteplici requisiti, sia come materiale strutturale per impieghi ad alte temperature e materiale abrasivo ma anche come ceramico funzionale. All'interno della soluzione solida di cui è costituito, è possibile sciogliere cationi di terre rare che presentano fenomeni di luminescenza, permettendo così la realizzazione di fosfori per la produzione di led, sempre più richiesti da un mercato in forte crescita negli ultimi anni.

Ci si è concentrati quindi nella sintesi e caratterizzazione di compositi su base di carburo di silicio con una fase legante (35% in peso) composta di α -Sialon e β -Sialon, ottenuti a partire dalla riduzione carbotermica di Siliconi, polimeri preceramici in grado di dare un residuo ceramico e che, se trattati in atmosfera di azoto, possono formare ossinitruri.

Questa "binding phase" è in grado di garantire una migliore resistenza meccanica e all'ossidazione rispetto ai tradizionali sintering aid, che formano una fragile fase vetrosa a bordo grano.

Parallelamente si è studiata la sintesi di β -SiAlON a partire da silazani caricati con filler nanometrici, studiando l'effetto e la densificazione dei manufatti, inserendo Y_2O_3 quale sintering aid. Alla medesima composizione è stato aggiunto Eu_2O_3 nanometrico per la realizzazione di fosfori, analizzando fenomeni di luminescenza al variare della temperatura di trattamento termico.

1.1 I ceramici ossinitruri

I nitruri sono composti binari derivanti dalla combinazione dell'azoto con elementi più elettropositivi. Gli elementi del terzo e quarto gruppo originano nitruri covalenti, mentre gli elementi di transizione formano nitruri interstiziali. Alcuni nitruri covalenti ed alcuni nitruri interstiziali hanno interesse come ceramici avanzati, per l'elevata temperatura di fusione e l'elevata durezza.

Tabella 1.1 Caratteristiche fisiche dei nitruri

Composto	T_f (°C)	Densità (g/cm ³)	Durezza (Mohs)
BN cubico (Covalente)	3000	2.3	> 9
AlN (Covalente)	2200	3.3	8
Si ₃ N ₄ (Covalente)	1900	3.2	> 9
TiN (Interstiziale)	2940	5.4	8

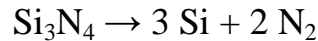
1.2 Il nitruro di Silicio (Si₃N₄)

Nel panorama dei ceramici tecnici il nitruro di silicio (Si₃N₄) è stato al centro dei maggiori progetti di ricerca negli ultimi quarant'anni, principalmente per sviluppare un materiale ceramico adatto ad applicazioni strutturali ad alta temperatura nelle turbine a gas, crogioli per metalli fusi ed eiettori di razzi.

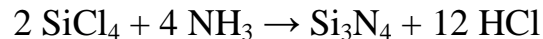
1.2.1 Preparazione

Inizialmente questo materiale veniva ottenuto nitrurando polveri di silicio in un intervallo di temperatura compreso tra i 1100 e i 1450 °C e successivamente venne definito Reaction-bonded silicon nitride (RBSN). L'aspetto interessante di tale materiale era la possibilità di macinarlo fino alla dimensione voluta e poi compattarlo con i normali metodi delle tecnologie ceramiche, anche se il maggior ostacolo all'impiego di RBSN come materiale strutturale era la limitata resistenza meccanica (circa 250 MPa) a causa di

una porosità residua prossima al 30%. La sinterizzazione del Si_3N_4 è difficile in quanto alle alte temperature può intervenire la dissociazione:



In alternativa può essere prodotto per riduzione carbotermica e nitrurazione della silice. La reazione allo stato gassoso tra SiH_4 ed NH_3 può invece comportare difficoltà di controllo stechiometrico. Le polveri più pure si ottengono per reazione tra tetracloruro di silicio ed ammoniacca:



Tali reazioni possono essere industrialmente condotte in fase gassosa od in soluzione.

La temperatura di calcinazione è fondamentale ; la calcinazione a circa 1420 °C produce $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ a grani equiassiali, mentre calcinando a $T > 1460$ °C si producono whiskers di $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

1.2.2 Struttura e Proprietà

Il motivo dell'elevata resistenza e durezza del nitruro di silicio va ricercato in un'energia del legame covalente estremamente elevata; questa inerzia chimica va tuttavia a discapito dei processi di sinterizzazione. Per ottenere infatti una sufficiente diffusività atomica è necessario avvicinarsi a temperature dove il nitruro inizia a decomporre ($T > 1850$ °C). Per questo durante gli anni '60 si svilupparono tecniche di hot press a temperature più elevate e uso di sintering aid per promuovere la densificazione del manufatto. Una densità del 100% venne realizzata con un trattamento di Hot press a 1850 °C e 23 MPa utilizzando MgO come sintering aid nel primo Hot-pressed silicon nitride (HPSN) commerciale.

Grazie a tale miglioramento dagli anni '70 fu possibile utilizzare il nitruro di silicio per produrre turbine a gas. Decisivo in questo senso fu comprendere a fondo il ruolo degli additivi di sinterizzazione, in quanto le tecniche di hot press permettevano solo la realizzazione di forme poco complesse. I progressi di quegli anni garantirono una vasta gamma di tecnologie e prodotti per il nitruro di silicio: oltre al RBSN e HPSN si aggiunsero il "Sintered silicon nitride" (SSN), "Sintered reaction bonded silicon nitride" (SRBSN), "Hot isostatically pressed silicon nitride" (HIPSIN) e le soluzioni solide tra Si_3N_4 e Al_2O_3 conosciute come SiAlON.

Il nitruro di silicio esiste in due forme cristallografiche principali: α e β , entrambi esagonali, costituiti da una struttura di tetraedri di SiN_4 , uniti lungo i vertici dagli atomi di azoto, cosicchè ciascun atomo di azoto è comune a tre tetraedri.

La struttura può essere pensata anche come piani impilati dove si alternano atomi di silicio e azoto nella sequenza ABAB... nella forma α , mentre una sequenza ABCDABCDABCD... in quella β dove i piani CD sono concettualmente simili alla sequenza AB eccetto che per una rotazione di 180° lungo l'asse cristallografico c. Le due forme sono schematizzate nella figura 1.1.

La trasformazione da α a β richiede una ricostruzione del reticolo ed è possibile quando il materiale è in contatto con un solvente (ad esempio una fase vetrosa presente a bordo grano). Tale fenomeno è dovuto ad una minor stabilità chimica della fase α che porta alla dissoluzione di questa e alla precipitazione della forma β , chimicamente più stabile. Questa trasformazione si osserva sperimentalmente nei processi di sinterizzazione a temperature superiori ai 1400°C in presenza di una fase liquida di un vetro ossinitruro.

Il nitruro di silicio presenta ottime proprietà meccaniche e coefficiente di dilatazione termica piuttosto ridotta, che lo rendono particolarmente resistente allo shock termico. Alcune caratteristiche di alcuni prodotti commerciali vengono riportati nella tabella 1.2.

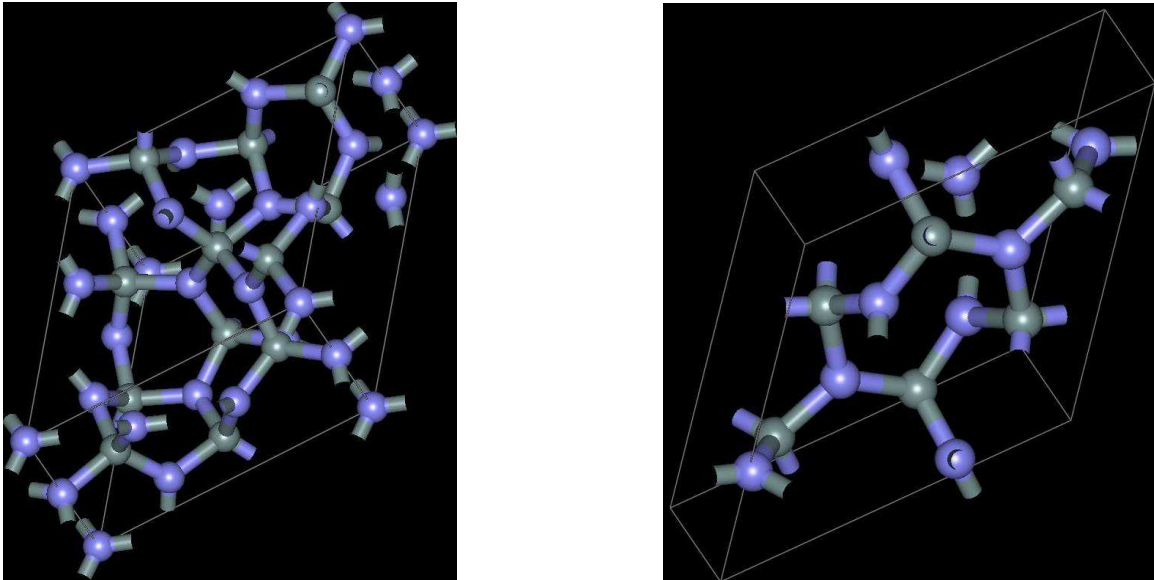


Figura 1.1 Le due forme allotropiche del nitruro di silicio: la forma α (a destra) e quella β (a sinistra). Gli atomi in blu rappresentano quelli di azoto mentre quelli in grigio il silicio.

Tabella 1.2 Principali caratteristiche dei vari ceramici base Si_3N_4 commerciali.

Proprietà	RBSN	SSN	HIPSN
Densità (g/cm^3)	2.7	3.3	3.3
Modulo di Young (GPa)	200	300	300
Modulo di rottura (MPa) (a 25 °C)	300	900	900
K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	2	6.5	5.5-6.5
Modulo di Weibull (a 25 °C)	10	13	>20
Durezza (GPa)	9-13	15-18	16-20
Conducibilità termica (W/mK)	10	33	33
Coefficiente di espansione termica ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	3.1	3.1	3.1
Costante dielettrica (a 10 GHz)	6-7	6.5	6.5-7.5
Resistività elettrica (Ohm·cm)	$>10^{14}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$

1.2.3 Applicazioni

Per concludere si possono elencare le seguenti proprietà caratterizzanti dei ceramici tipo Si_3N_4 :

- Hanno un basso costo e densità contenuta rispetto alle superleghe;
- Presentano elevata resistenza meccanica alle alte temperature;

- Basso coefficiente di attrito ed elevata resistenza all'usura;
- Elevata inerzia chimica, resistenza allo shock ed alla fatica termica;
- Sono fabbricabili con tolleranza e finitura superficiale richiesta da componenti ingegneristici;
- Non sono bagnabili dai metalli fusi.

Grazie all'insieme di queste proprietà sono utilizzati per le seguenti applicazioni:

- Refrattari per fonderia (alluminio, ghisa);
- Palette di turbine;
- Anelli di tenuta e cuscinetti d'alta temperatura;
- Camere di combustione e relativi condotti;
- Attrezzature per trattamenti termici, saldatura, brasatura.

1.3 Il Sialon Beta (β' -SiAlON)

I Sialon sono soluzioni solide basate sulla struttura del nitruro di silicio. Il diagramma di fase (in figura 1.2 viene riportata la situazione a 1750°C) si presenta come un quadrato ai cui vertici si situano quelli che normalmente sono i reagenti utilizzati per la produzione di Sialon massivo. Spesso si utilizza l'aggiunta di Y_2O_3 per promuovere la sinterizzazione, anche se rispetto al nitruro di silicio la fase vetrosa a bordo grano risulta essere molto limitata poiché ossigeno e alluminio vengono incorporati come soluzione solida migliorando contemporaneamente la resistenza al creep e all'ossidazione ad alte temperature rispetto al nitruro di silicio tradizionale.

1.3.1 Preparazione

I Sialon possono essere ottenuti in diversi modi, includendo la reazione carbotermica e silicotermica di ossidi o argille e reazione allo stato solido di polveri di ossidi o nitruri in atmosfera di azoto a temperature superiori ai 1400 °C, anche se per ottenere una porosità residua molto bassa spesso si ricorre a trattamenti oltre i 1800 °C.

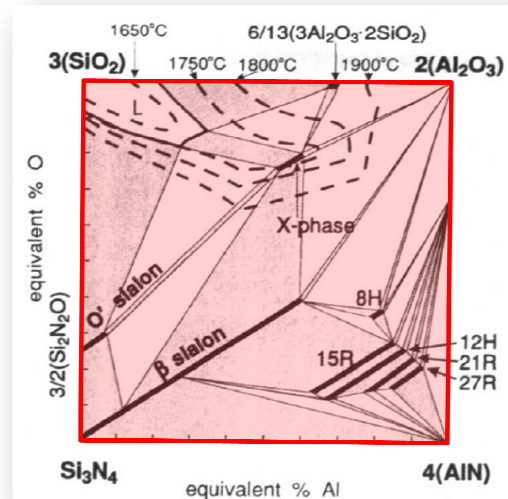


Figura 1.2 Diagramma di fase dei Sialon, le linee tratteggiate indicano il campo di esistenza della fase liquida al variare della temperatura

Queste temperature possono essere abbassate anche di 400 °C se si effettua un attivamento “meccano-chimico”, macinando e miscelando tutti i reagenti in un mulino ad alta energia, in quanto si è capito che questo tipo di pre-trattamento promuove la reazione tra silice ed allumina durante la sinterizzazione delle polveri.

Questo processo ha il vantaggio di offrire dei precursori estremamente omogenei sia per dimensione che per composizione e garantisce una microstruttura fine dopo il trattamento termico.

1.3.2 Struttura e proprietà

Il β-Sialon si forma quando l’ossigeno rimpiazza l’azoto nella struttura del β-Si₆N₈, mentre nello stesso tempo l’alluminio sostituisce il silicio per mantenere la neutralità delle cariche elettriche. La composizione della fase risulta quindi Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} dove il parametro di sostituzione “z” fa riferimento al numero di legami Si-N rimpiazzati da legami Al-O e può variare tra 0 e 4.2.

Così come visto nel nitruro di silicio, anche per i Sialon è possibile una trasformazione α↔β totalmente reversibile. La morfologia della fase β è simile a quella vista per il β-Si₃N₄, consistendo di grani prismatici allungati mentre la fase α presenta grani più piccoli ed equiassici. Le proprietà meccaniche e termiche di questi materiali possono essere controllate dal rapporto delle fasi α/β presenti nella microstruttura, che

dipende molto dal catione M utilizzato nel processo. La composizione può essere controllata nel trattamento termico se si usano ossidi di terre rare come sintering aid. Infatti si osserva come la fase α possa ospitare tali cationi mentre la fase β solamente l'alluminio, pertanto gli ioni delle terre rare vengono espulsi nella regione intergranulare durante la trasformazione $\alpha \leftrightarrow \beta$ secondo il meccanismo



La presenza più consistente di una fase vetrosa in questo passaggio giustifica il fatto che la forma β abbia una minor resistenza al creep e resistenza alle alte temperature anche se la possibilità di effettuare trattamenti termici mirati permette di avere uno stretto controllo sulle proprietà meccaniche e chimiche del componente.

La fase β conferisce al manufatto buona tenacità a frattura, con lo stesso meccanismo di tenacizzazione per frizione del nitrato di silicio. Nella tabella 1.3 si riportano le proprietà fondamentali di un β -SiAlON commerciale.

Tabella 1.3 Dati di proprietà fisiche di un Sialon commerciale

Proprietà	Valore
Modulo di Rottura (a 25 °C)	945 MPa
Modulo di Weibull	11
Resistenza a trazione (a 25 °C)	450 Mpa
Resistenza a compressione (a 25°C)	>3500 Mpa
Modulo di Young	288 Gpa
Durezza (HRA)	91.0-91.2
Tenacità a frattura (K_{IC})	7.7 Mpa·m ^{1/2}
Rapporto di Poisson	0.23
Densità	3.23-3.26 g/cm ³
Coefficiente di espansione termica (0-1200 °C)	3.04*10 ⁻⁶ K ⁻¹
Calore specifico	620 J/kg·K
Conducibilità termica	21.3 W/m·K
Resistività elettrica	10 ¹⁰ Ohm·m
Permittività elettrica (a 10 GHz)	8.165
Resistenza allo Shock termico	ΔT superiore ai 900 °C

1.3.3 Applicazioni

Come il nitruro di silicio, i ceramici Sialon possono essere impiegati per componenti meccanici, operanti anche ad alta temperatura, dove sono concorrenti con le superleghe, rispetto alle quali sono però più leggere e resistenti al creep, anche se scontano una minor tenacità alla frattura. Vista la notevole durezza possono essere utilizzati anche per la fabbricazione di utensili da taglio, tra cui utensili per la lavorazione della ghisa.

1.4 Il Sialon Alfa (α' -SiAlON)

La forma α del Sialon risponde invece alla cella unitaria dell' α -Si₁₂N₁₆ con una formula generale pari a $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$ dove il parametro x dev'essere minore di 2 ed è determinato dalla valenza dello ione M ($M = \text{Li}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Y}$ ed altri ioni lantanidi). Anche in questo caso spesso si utilizza Y_2O_3 sia per garantire $M^{3+} = \text{Y}^{3+}$ per la stabilizzazione della fase α che per promuovere la densificazione durante la sinterizzazione.

Vista la presenza del catione M all'interno della soluzione solida la stabilità della fase α non è ricavabile direttamente dal diagramma di figura 1.2 bensì è necessario fare riferimento ai prismi di Janecke, dove ai vertici si collocano l'ossido e il nitruro del catione utilizzato nella sintesi.

Come riportato nella figura 1.3 il campo di esistenza della fase α risulta ridotto, anche se recenti risultati in letteratura evidenziano come questo possa essere ampliato se si aumenta la temperatura (il diagramma sopra descritto riporta una situazione a 1400 °C) e se si diminuiscono le dimensioni del catione interstiziale.

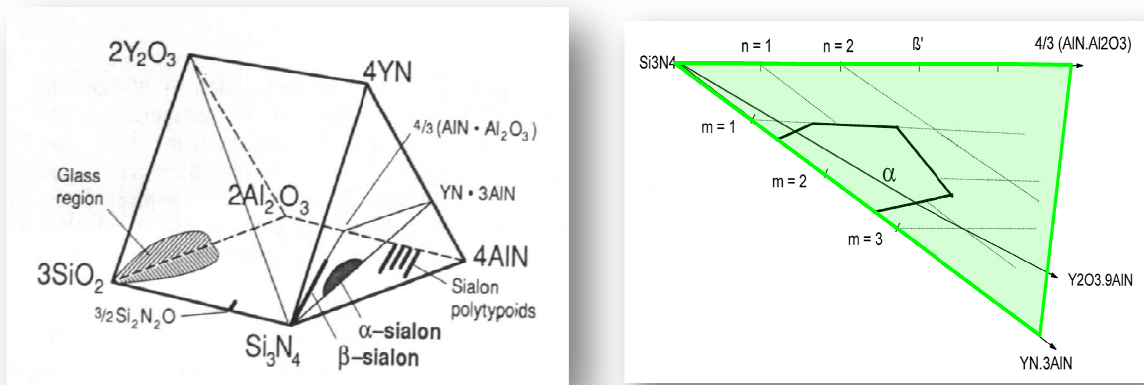


Figura 1.3 Prisma di Janecke (a sinistra) dove è possibile osservare la coesistenza delle diverse fasi assumendo l'yttrio come catione nella soluzione solida. A destra la sezione del prisma dov'è presente la fase α

Negli ultimi quindici anni vi è stato uno studio notevole per comprendere a fondo la formazione e l'interazione delle due fasi principali per dare vita ai Sialon dual-phase. In questo modo è possibile combinare l'elevata durezza della fase α (22 GPa) accoppiandola alla tenacità garantita dalla fase β (grazie alla morfologia allungata dei grani che si riescono ad ottenere) ottenendo valori di K_{IC} che in alcuni casi possono anche superare i $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, inserendo tale materiale tra i ceramici più promettenti per impieghi strutturali.

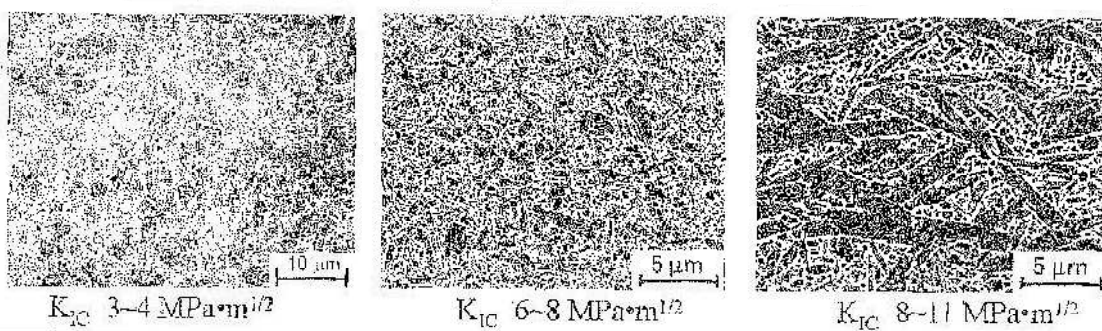


Figura 1.4 Sviluppo della tenacità dei SIALON negli ultimi vent'anni

È risaputo tuttavia che la tenacità in un ceramico non è una proprietà intrinseca del materiale bensì strettamente correlata alla microstruttura. In un ceramico la tenacità è garantita soprattutto se l'energia necessaria per avere il distacco dei grani all'apice della cricca è elevata. Da questa riflessione si capisce come sia necessario sviluppare una

morfologia con grani allungati e tra loro interconnessi per garantire una tenacizzazione per frizione poiché la cricca incontra ostacoli che rendono difficile non tanto l'innesco quanto la sua propagazione (curve R ad andamento crescente).

Alcuni recenti lavori in letteratura sottolineano come sia possibile ottenere α -Sialon con grani allungati, ponendo particolare attenzione all'evoluzione micro strutturale del sinterizzato, focalizzandosi soprattutto sulla presenza di pochi nuclei e una rapida crescita dei cristalli, prediligendo l'accrescimento e riducendo drasticamente il tempo di nucleazione.

In questo quadro si inserisce la possibilità di inserire dei seeds di nucleazione per creare dei siti di nucleazione preferenziale all'interno del manufatto: in questo modo la nucleazione può venire controllata indipendentemente dalla composizione, temperatura o stabilità delle fasi. L'altro effetto benefico è che l'accrescimento dei seeds inseriti assieme alle materie prime permette la formazione di una struttura con alcuni grani molto più grandi della microstruttura che ostacolano il percorso delle cricche eventualmente formati (tenacizzazione per frizione).

La tenacità di questi materiali deriva principalmente dal pull-out dei grani; quindi la presenza di una microstruttura grossolana dovrebbe favorire la tenacità del materiale. Tuttavia tale fenomeno è in contrasto con il fatto che grani più grossi riducano la resistenza meccanica, pertanto per ogni catione inserito all'interno della formulazione di partenza, è necessario considerare la percentuale ottimale di seeds da aggiungere per aver la massima tenacità senza perderne le proprietà meccaniche, come indicato nella figura 1.5.

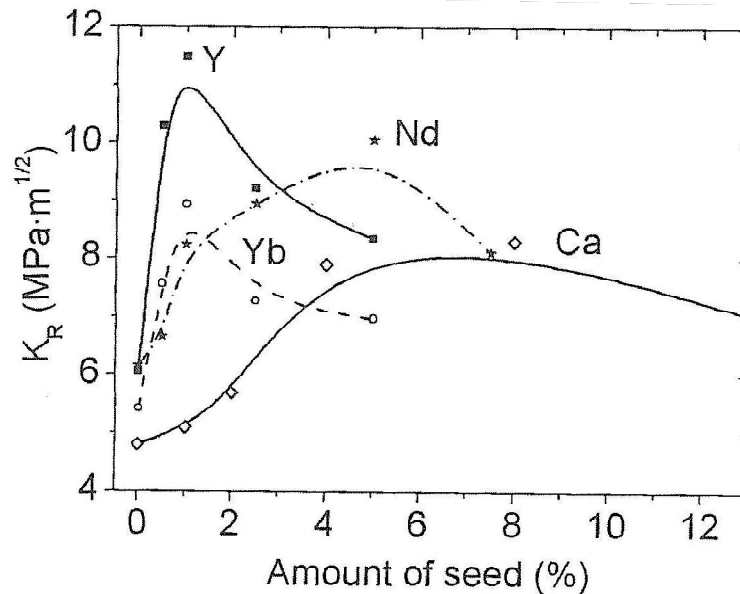


Figura 1.5 Resistenza di picco delle curve R di quattro α -Sialon, caricati con diverse percentuali di semi di nucleazione, dove si osserva come la microstruttura ottimale per la tenacità si raggiunge con una diversa percentuale di germi a seconda dei cationi utilizzati

1.5 Altre fasi Sialon

Benché siano le più studiate e presenti nella letteratura scientifica degli ultimi quarant'anni le fasi α e β non sono le uniche tecnologicamente rilevanti nel diagramma dei Sialon che, pur partendo dai medesimi reagenti chimici, possiedono proprietà fisiche molto diverse tra loro.

1.5.1 O'-Sialon

Accanto alle due fase più indagate, esistono due forme polimorfe chiamate O-Sialon e O'-Sialon. La fase O' si forma con rese elevate a temperature anche inferiori a 1350 °C ma si trasforma rapidamente in O-Sialon a temperature più alte, specie in presenza di una fase liquida alluminio silicatica a bordo grano.

Le due fasi presentano disposizione planari molto simili ma diverso arrangiamento spaziale e rispondono ad una formula stechiometrica di $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ con $x = 0-2$. La struttura dell'O-Sialon consiste in fogli corrugati costituiti da anelli di

Si_3N_3 separati da ponti silossanici (Si-O-Si), con alluminio e ossigeno che sostituiscono i siti di silicio e azoto nel caso in cui il parametro x sia maggiore di zero.

Nella fase O' si osserva una distorsione dei piani di Si_3N_3 e riposizionamento dei legami silossanici che permettono una struttura più compatta: infatti l'O'-Sialon presenta una densità di 2.90 g/cm^3 contro un valore di 2.80 g/cm^3 della fase O.

Le due strutture planari sono ben compatibili; studi su grani di O'-Sialon evidenziano come siano presenti sempre domini corrispondenti alla struttura di O-Sialon. Questo spiega anche come mai non sia possibile realizzare una fase O' con purezza elevata.

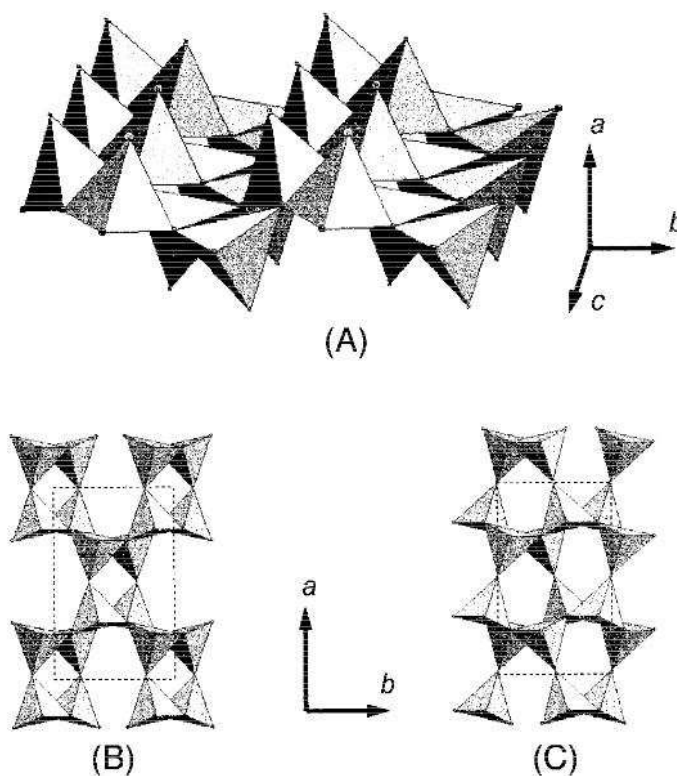


Figura 1.6 Rappresentazione poliedrica (A) di un foglio singolo di O Sialon. (B) Proiezione lungo il piano (001) di O Sialon e (C) di O'Sialon. Ciascun atomo di silicio è tetra-coordinato ad un atomo di ossigeno e tre atomi di azoto (per un valore di x pari a 0.5)

Si è già visto come il polimorfismo delle altre fasi del Sialon possa offrire numerosi benefici dal punto di vista delle proprietà meccaniche, e lo stesso si può dire per la transizione da O' a O-Sialon. Infatti la microstruttura della fase O' non raggiunge mai la piena densificazione, poiché la sua formazione avviene a basse temperature (anche inferiori ai $1350 \text{ }^\circ\text{C}$) e i meccanismi di sinterizzazione sono molto lenti in questi intervalli. Sperimentalmente si osserva tuttavia che aumentando la temperatura di

trattamento a 1450 °C con tecniche SPS (Spark Plasma Sintering) la trasformazione a fase O è completa riuscendo ad ottenere una porosità residua molto bassa. Inoltre la morfologia della microstruttura è aciculare, con tutti i benefici che ne derivano per la tenacità a frattura. Questo tipo di morfologia è esclusivo della transizione O'→O, poiché se si sinterizza la fase O direttamente da temperatura ambiente si ottiene una morfologia equiassica con grani molto fini.

La fase O' risulta molto più resistente all'ossidazione rispetto alle altre fasi SiAlON indagate, in quanto contiene già al suo interno un notevole contenuto di ossigeno che la rende performante anche a temperature superiori ai 1400 °C. Per questo motivo e per la non bagnabilità coi metalli fusi, l'O-Sialon trova applicazione come fase legante in una matrice di carburo di silicio per l'industria dell'alluminio: tale materiale infatti resiste egregiamente all'ambiente fortemente corrosivo dell'alluminio fuso. Tale progetto venne sviluppato dalla Pyrotek Products Ltd (Auckland, New Zealand) in collaborazione con l'Industrial Research di Lower Hutt (NZ) per la realizzazione di manufatti in carburo di silicio RB (Reaction Bonded). Inizialmente venne utilizzata argilla come agente plasticizzante per migliorare la fabbricazione del prodotto; durante il trattamento in atmosfera di azoto si osservò la formazione di O-Sialon già a temperature attorno ai 1500°C.

Successivamente si realizzò, a partire da materie prime più pure, un composito O-Sialon/SiC trattato a 1700 °C senza applicare la tecnica dell'hot press o con aggiunta di agenti di sinterizzazione. Come risultato, si ottiene un materiale dalle caratteristiche fisiche riportate in tabella 1.4.

Tabella 1.4 Proprietà di manufatti commerciali O-Sialon/SiC

Proprietà fisiche	O-Sialon/SiC
Densità	2.49 g/cm ³
Porosità aperta	17 %
Modulo di rottura	111 MPa
Modulo elastico	144 GPa
Coefficiente di espansione termica	3.9·10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conducibilità termica (a 720 °C)	8.9 W/mK

1.5.2 X'-Sialon

La fase X'-Sialon viene normalmente rappresentata con una formula stechiometrica $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{39}\text{N}_8$. È una forma che contiene una molto ossigeno, pertanto spesso è una fase indesiderata nel processo di ottenimento di ceramici ossinitruri. Queste tipologie di Sialon sono isomorfe alla mullite e possono essere viste come una soluzione solida di mullite e nitrato di silicio ($3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$) con un rapporto molare di 3/2. X'-Sialon si forma già a partire da 1400 °C e non è stabile ad alte temperature: infatti a temperature superiori a 1600 °C si decompone in mullite e corindone.

1.5.3 Sialon Polytypoids

Un Polytypoid è definito come una struttura cristallina con difetti dove la periodicità della difettosità dipende dalla composizione di partenza e dal rapporto dimensionale tra catione e anione. Va sottolineato come i polytypoids siano diversi dai polytype, che hanno una struttura la cui difettosità è indipendente dalla composizione di partenza, come si osserva nel carburo di silicio. Nei sistemi Sialon esistono sei fasi polytypoidi comprese tra la fase β' e il nitrato di alluminio, come si evince dal diagramma di figura 1.2. Queste forme possiedono una struttura molto simile al nitrato di alluminio e quindi ricalcano la struttura base della wurtzite. Variazioni nella struttura possono essere determinate dal rapporto atomico M/X tra metallo e non-metallo presenti nel reticolo. Queste fasi hanno composizione M_mX_{m+1} dove m è un numero intero compreso tra 4 e 9 e le strutture sono descritte con i simboli di Ramsdell 8H, 15R, 12H, 21R, 27R e 2H.

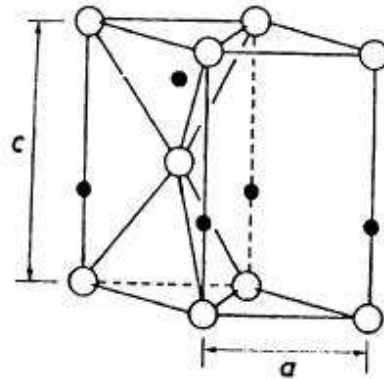


Figura 1.7 Vista tridimensionale della struttura 2H, che ricalca quella della wurtzite. Gli atomi metallici sono rappresentati dai pallini bianchi, mentre gli anioni sono i pallini neri.

Come è osservabile dalla figura 1.7 gli atomi del metallo (Al) formano una struttura esagonale molto compatta mentre gli atomi di azoto riempiono la metà dei siti tetraedrici disponibili dando vita alla composizione stechiometrica conosciuta del nitruro di alluminio (AlN).

Nei sistemi Sialon molto ricchi di nitruro di alluminio, gli atomi in eccesso dei non-metalli sono gestiti creando difetti di impilamento periodici riempiendo un doppio strato di tetraedri per ogni difetto. È chiaro che in questa configurazione più il rapporto M/X devia dall'unità, più piccola sarà la spaziatura del difetto di impilamento.

Questa caratteristica dei polytypoids può essere sfruttata per potenziali applicazioni nella giunzione di ceramici nitruri: il fatto di poter disporre di diverse forme cristalline rende possibile gestire un profilo di coefficienti di dilatazione termiche per minimizzare quelle che sono le tensioni che si possono formare durante la saldatura; considerando anche che queste forme sviluppano fasi vetrose a bordo grano molto limitate.

1.6 I fosfori

Negli ultimi dieci anni, i materiali luminescenti nitruri e ossinitruri hanno ricevuto sempre maggiori attenzioni nel campo dei fosfori inorganici per le loro potenziali applicazioni nel campo dell'elettronica dello stato solido, in particolare per la produzione di Led (Light Emitting Diode) a luce bianca. La struttura di nitruri e ossinitruri a base silicio è in genere costituita da una rete di tetraedri di SiN_4 diversamente collegati. Questa struttura è in grado di ridurre sensibilmente lo stato di eccitazione degli orbitali 5d di cationi di terre rare usate come dopanti, poiché l'elevato impaccamento della struttura e della forza del legame covalente allunga le nuvole elettroniche più esterne dei lantanidi, dando vita a ciò che viene definito "effetto nefelauetico". Questa terminologia, che riprende l'espressione greca dell'espansione delle nuvole, fa riferimento all'allargamento delle nuvole elettroniche degli atomi di transizione quando questi da ioni liberi vanno a formare dei complessi con i ligandi all'interno di una matrice.

Questo fenomeno permette a nitruri e ossinitruri di avere una banda di eccitazione molto ampia che va dall'ultravioletto fino al visibile ed assorbire in modo distinto tutte le componenti del visibile. La versatilità strutturale di questi composti rende possibile ottenere l'emissione di tutti i colori; anche per questo essi sono molto adatti alla produzione di Led bianchi.

1.6.1 Caratteristiche dei Led

Le lampadine convenzionali a incandescenza o fluorescenza utilizzano l'incandescenza o la scarica di un gas. Entrambi i fenomeni sono caratterizzati da notevoli perdite energetiche, poiché vengono utilizzate temperature molto elevate. I Led, invece, sfruttano la tecnologia dei semiconduttori e offrono un metodo alternativo di illuminazione. Il fenomeno fisico alla base riguarda l'emissione spontanea nei semiconduttori dovuto alla ricombinazione di elettroni e buche in eccesso, create attraverso l'applicazione di una corrente esterna con una perdita energetica molto bassa, in grado di garantire una resa quantica vicino al 100%.

Paragonate ai sistemi tradizionali, le luci prodotte con Led garantiscono una durata superiore e maggiore efficienza, che si può tradurre in un minore consumo a parità di potenza installata.

I Led attualmente vengono utilizzati come indicatori nelle automobili, come luci decorative, negli schermi dei cellulari e nei monitor a cristalli liquidi.

La fonte di eccitazione utilizzata per i Led differisce ampiamente da quella usata nei fosfori per l'illuminazione tradizionale: le sorgenti per i Led sono nel vicino UV (360-410 nm) o con luce blu (420-480 nm) mentre i sistemi classici con lampade a fluorescenza fanno riferimento all'eccitazione del mercurio ($\lambda_{em} = 254$ nm). Quindi i fosfori utilizzati per i Led devono avere elevato assorbimento nel UV e nel blu.

Inoltre devono possedere le seguenti caratteristiche:

- Devono avere elevata efficienza di conversione;
- Elevata stabilità contro agenti chimici, ossigeno, anidride carbonica ed umidità;
- Adeguata stabilità termica;
- Particelle piccole ed uniformi (5-20 μm);
- Colore di emissione appropriato;

I led bianchi bicromatici normalmente utilizzati emettono nel giallo e sono composti da granato d'yttrio drogato con Cerio (YAG:Ce). Possono essere usati anche altri tipi di fosfori come orto silicati, alluminati e solfuri.

Tuttavia, la maggior parte dei fosfori basati su ossidi ha uno spettro di assorbimento molto debole nel visibile, che li rende di fatto non accoppiabili con Led di colore blu. Dall'altra parte i fosfori basati sui solfuri sono termicamente instabili e molto sensibili all'umidità e la loro luminescenza degrada notevolmente all'atmosfera se non sono protetti da rivestimenti.

Conseguentemente per risolvere tali problemi e sviluppare fosfori ad alte prestazioni è necessario modificare i fosfori esistenti ed esplorare nuove strutture cristalline come i nitrucci.

È stata dapprima investigata la luminescenza in nitrucci come AlN, GaN, InGaN e AlInGaN drogati con terre rare per la loro potenziale applicazione in dispositivi di microelettronica ed optoelettronica. Inizialmente venne dedicato minor spazio allo studio di ossinitrucci contenenti silicio, principalmente dovuto a:

- Condizioni di sintesi difficoltose (elevata temperatura, pressione di N_2 elevata, degrado delle polveri di partenza se esposte all'aria);
- Mancanza di metodi standard per la preparazione;
- L'idea generale che essi possano essere utilizzati solo come materiali strutturali ad alte temperature;

- Le scarse conoscenze sulla loro struttura cristallina e sulle possibilità di controllare la crescita cristallina.

Solo negli ultimi anni si è iniziato a studiare questi materiali in modo più approfondito, poiché possiedono proprietà di luminescenza notevoli (eccitabilità con la luce blu, elevata resa di conversione, stabilità chimica eccellente); tutte caratteristiche che li rendono appetibili per applicazioni nella produzione di Led bianchi.

1.6.2 Struttura e proprietà

I nitruri covalenti come BN, AlN, GaN, Si₃N₄ e P₃N₅ sono formati combinando l'azoto con metalli tra il terzo e il quinto gruppo. Dal punto di vista dei materiali luminescenti i nitruri covalenti costituiscono un ottimo reticolo per ospitare dei fosfori, in quanto possiedono caratteristiche di semiconduttori o isolanti con ampie band-gap, mentre i nitruri metallici o ionici hanno band gap molto più stretti. Inoltre, il legame covalente nei nitruri permette un *effetto nefelauxetico* molto pronunciato, riducendo l'energia degli stati eccitati degli elettroni 5d delle sostanze droganti (ex. Eu²⁺, Ce³⁺).

La struttura degli ossinitruri contenenti silicio è costituita da una rete molto densa di tetraedri SiX₄ (X = O,N). Il grado di condensazione viene stimato valutando il rapporto tra gli atomi di silicio al centro del tetraedro e gli atomi pontanti X. Negli ossosilicati questo rapporto raggiunge un massimo di 0.5 nella SiO₂ mentre negli ossonitruri esso può variare tra 0.25 e 0.75. Questo indica che i nitruri possiedono un livello di condensazione più elevato dovuto al fatto che le possibilità strutturali negli ossosilicati sono legate ad ossigeni terminali o pontanti mentre gli atomi di azoto possono essere collegati fino a quattro atomi di silicio come nel BaSi₇N₁₀ e MYbSi₄N₇ (M = Sr, Ba). Conseguentemente il reticolo ad alto impaccamento basato sulle strutture elementari SiN₄ e l'elevata stabilità del legame chimico tra i costituenti si traducono nell'eccellente stabilità chimica e termica di questi materiali.

Se paragonati ai fosfori su base ossidi, boruri, solfati o fosfati, gli studi basati su ossinitruri sono ancora agli inizi. La possibilità di realizzare fosfori dalle eccellenti qualità sta ricevendo significative attenzioni sia dagli scienziati che dagli ingegneri. Per gli ioni di terre rare che vedono i loro elettroni 5d non schermati dagli elettroni 5s e 5p quando si trovano nel loro stato eccitato, le proprietà spettrali risultano pesantemente influenzate dall'ambiente circostante (ad esempio simmetria, covalenza del legame,

coordinazione, lunghezza del legame, dimensioni del sito etc). A causa della maggior carica dello ione N^{3-} paragonata a quella dell'anione O^{2-} e l'effetto nefelauetico, lo splitting del livello 5d delle terre rare è più ampio e il centro di gravità degli stati 5d è spostato ad energia più bassa (e quindi a lunghezze d'onda più elevate) che in un ambiente analogo contenente ossigeno. Conseguentemente è prevedibile che i fosfori nitruri ed ossinitruri abbiano lunghezze d'onda di eccitazione e di emissione più elevate rispetto agli ossidi, inoltre un reticolo più rigido e compatto comporta uno Stoke shift molto limitato e quindi un'elevata resa quantica del processo di emissione.

1.6.3 I fosfori realizzati con il β' -SiAlON

Il β' -SiAlON viene drogato con Europio per realizzare fosfori che emettano a lunghezze d'onda attorno ai 530 nm (colore verde). Un fosforo che emette nel verde utilizza come sorgente di eccitazione lunghezze d'onda nel vicino ultravioletto o nel blu.

Il β' -SiAlON deriva strutturalmente dal β - Si_3N_4 sostituendo la coppia Al-O a Si-N ed è possibile scrivere la sua composizione chimica con la formula $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, $0 < z \leq 4.2$. Tale forma possiede una struttura cristallina esagonale con una serie di canali continui paralleli alla direzione c (v. figura 1.8).

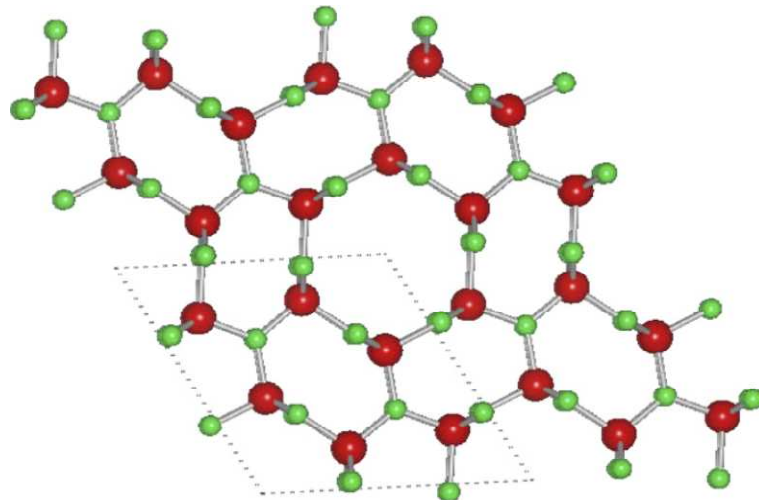


Figura 1.8 Struttura cristallina del β' -Sialon lungo la direzione [0 0 1]. Le sfere rosse e verdi rappresentano rispettivamente gli atomi di Si/Al e O/N.

I fosfori con Eu^{2+} producono un intenso picco di emissione a 538 nm con una larghezza a metà altezza di 55 nm, come è possibile osservare nella figura 1.9. Nello spettro di eccitazione sono distinguibili due ampie bande centrate a 303 nm e 400 nm. Questo ampio spettro di eccitazione permette al $\beta\text{-Sialon:Eu}^{2+}$ di emettere sia se eccitato con luce UV che nel visibile blu. Sperimentalmente si osserva che i campioni con il valore di z inferiore a 1 mostrano una maggior purezza della fase ed uniforme dimensione dei grani; questo si traduce in una maggiore resa di conversione. La concentrazione ottimale di Eu^{2+} è circa lo 0.3% mol, inoltre la resa quantica non si abbassa molto con l'aumentare della temperatura: l'intensità di emissione a 150 °C è l'86% di quella misurata a temperatura ambiente.

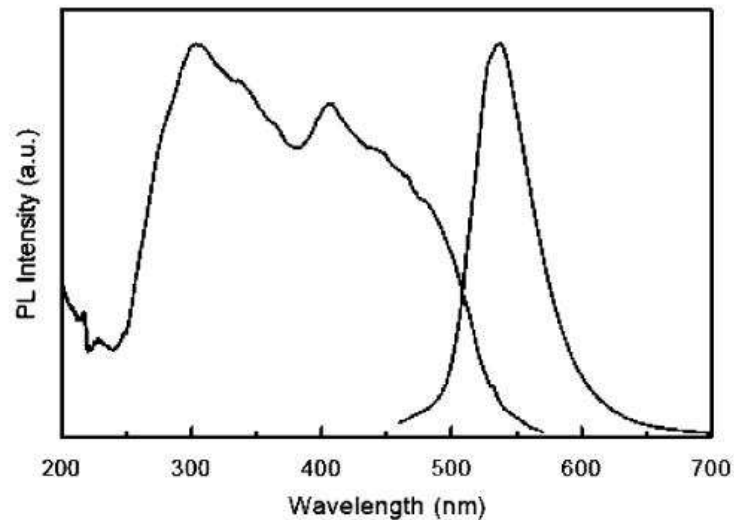


Figura 1.9 Spettri di eccitazione ed emissione di un $\beta\text{-Sialon}$ con composizione $\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.5}$

2. I Polimeri Preceramici

I polimeri preceramici furono proposti circa 30 anni fa come precursori per la fabbricazione di ceramici avanzati contenenti silicio, generalmente definiti come ceramici derivati dai polimeri, o PDCs (polymer-derived ceramics). Il processo di trasformazione dal polimero al materiale ceramico fu una rivoluzione tecnologica notevole nella scienza e tecnologia dei materiali ceramici e permise lo sviluppo di fibre ceramiche o rivestimenti o ancora manufatti massivi stabili ad altissime temperature (oltre i 2000 °C) ottimizzando proprietà come la resistenza al creep. Negli ultimi anni sono stati fatti enormi progressi nella scoperta di proprietà funzionali associate ai PDCs. Inoltre, le tecniche di caratterizzazione che oggi si spingono fino a scala nanometrica hanno permesso di capire le numerose e uniche caratteristiche dei PDCs correlati alla loro resistenza chimica e al creep o al loro comportamento da semiconduttori. Dal punto di vista delle tecnologie di processo, i polimeri preceramici sono stati utilizzati come leganti chimicamente attivi per la produzione di ceramici tecnici, sono stati modificati per permettere la formazione di mesopori ordinati, sono stati testati per la giunzione di ceramici avanzati con impieghi strutturali e sono stati sinterizzati in componenti massivi o macroporosi. Molti campi strategici dell'ingegneria sono adatti per l'applicazione di PDCs, tra i quali materiali resistenti alle alte temperature (materiali per l'energia, per l'automotive, applicazioni aerospaziali), materiali con elevata durezza, nel campo dell'ingegneria chimica (come supporti di catalizzatori, nel settore alimentare e delle nanotecnologie), o come materiali funzionali nell'energia elettrica e nella micro e nano elettronica. La scienza e tecnologia dei polimeri preceramici è interdisciplinare, ove all'avanguardia si trovano la nanoscienza e la nanotecnologia ma coinvolge anche chimici, fisici, scienziati dei materiali ed ingegneri. Inoltre numerose industrie hanno iniziato a commercializzare componenti basati sui PDCs e la produzione e la disponibilità di precursori è aumentata in modo esponenziale negli ultimi cinque anni.

2.1 Metodologie di sintesi dei polimeri preceramici

Fin dagli anni '60 del secolo scorso, i polimeri preceramici contenenti silicio sono stati sintetizzati dalla pirolisi diretta di organosiliconi. Risale ai primi anni '70 il primo lavoro dove si analizza in dettaglio la trasformazione da polimero in ceramico di polisilazani, polisilossani e policarbosilani per produrre fibre ceramiche di $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ di diametro ridotto per applicazioni ad alte temperature e in contemporanea si riuscirono ad ottenere materiali ceramici composti prevalentemente da carburo di silicio dal trattamento termico di policarbosilani.

I precursori polimerici rappresentano un sistema inorganico/organometallico che provvede alla formazione di un ceramico con una composizione chimica molto precisa e una struttura cristallina strettamente definita da un trattamento termico ottimale in atmosfera controllata. Il campo dei polimeri preceramici può aprire la strada a sviluppi industriali dei PDCs per produrre componenti strutturali "near net-shape" in un modo impossibile ad altre tecniche di produzione. Inoltre i polimeri preceramici non fanno uso di additivi in sinterizzazione e quindi resistono in modo ottimale ad alte temperature e al creep. Le classi più importanti di polimeri preceramici sono i sistemi binari Si_3N_4 , SiC, BN e AlN, quelli ternari SiCN, SiCO e BCN e anche sistemi quaternari più complessi come SiCN o, SiBCN, SiBCO, SiAlCN e SiAlCO.

I metodi tradizionali di produzione dei materiali ceramici coinvolgono la tecnologia delle polveri, che richiede comunque la presenza di agenti di sinterizzazione e numerosi vincoli tecnologici. Nel caso dei PDCs il processo parte dai polimeri preceramici ed è possibile produrre fibre, rivestimenti e materiali compositi che sarebbe estremamente complesso produrre con le tecnologie tradizionali. Inizialmente i polimeri preceramici possono essere processati e formati con le tecnologie tradizionali dei polimeri come la PIP (polymer infiltration pyrolysis), injection moulding, deposizione da un solvente, estrusione o resin transfer moulding (RTM). Una volta formato, si ottiene il componente finale scaldandolo a temperatura sufficientemente elevata da formare la microstruttura ceramica desiderata.

Le sostanze preceramiche di natura covalente dimostrano di possedere maggiori proprietà termo meccaniche rispetto al creep, all'ossidazione e separazione di fase oltre i 1500 °C. Studi recenti hanno evidenziato come in alcuni casi particolari, cioè in ceramici a base Boro contenenti SiCN, la decomposizione non avviene se non a temperatura

superiore ai 2200 °C. Le temperature di sintesi dei polimeri preceramici sono relativamente basse (1100-1300°C) e questo permette un notevole risparmio economico se paragonati ai metodi tradizionali dell'industria ceramica, che prevede trattamenti tra i 1700 e i 2000 °C. Inoltre sistemi quaternari come il SiCN o il SiCO possono essere ottenuti solo con questa metodologia, in quanto non è pensabile di sciogliere azoto o ossigeno in una matrice di SiC.

Grazie alle loro proprietà, i PDCs sono stati studiati a lungo negli ultimi anni per realizzare ceramici strutturali per impieghi ad alta temperatura; ad esempio materiali carbonitruri con boro e silicio (SiBCN) derivati dai PDCs esibiscono una straordinaria stabilità meccanica e chimica a temperature superiori ai 2000 °C in atmosfere inerti. Si pensa che tale stabilità sia dovuta più a fattori cinetici che termodinamici: infatti la stabilità di questi materiali ad altissime temperature va ricercata nel disordine strutturale dei ceramici SiBCN, che si traduce in una maggiore energia di attivazione sia per la cristallizzazione che per la reazione allo stato solido del legame Si-N con il carbonio.

La struttura del precursore e il tipo di polimero preceramico influenza non solo la composizione ma anche il numero e la distribuzione delle fasi e la microstruttura del componente ceramico finale. Le proprietà chimico-fisiche dei PDCs possono essere modificate su un ampio intervallo modificando la composizione dei precursori organici: sintetizzare i polimeri preceramici è quindi una chiave nel campo dei PDCs.

Il successo di riuscire a sintetizzare PDCs contenenti silicio come carbonitruri e ossinitruri (SiCN e SiCO) può essere attribuito alla forza di legame tra silicio e carbonio nelle catene polimeriche che previene l'eventuale volatilizzazione sotto forma di idrocarburi a catena corta durante la pirolisi in atmosfera controllata. Questi polimeri possono essere pirolizzati con successo anche a temperature inferiori ai 1100 °C.

Una formula generale di un organo silicone adatto come precursore per la sintesi di un materiale ceramico viene presentata in figura 2.1.

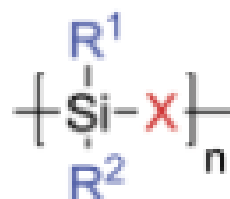


Figura 2.1 Rappresentazione semplificata di una struttura molecolare di un composto preceramico organosiliconico.

Esistono due parametri importanti per modificare le proprietà del polimero a livello molecolare: prima di tutto il gruppo (X) attaccato alla catena principale e successivamente i sostituenti R¹ ed R² attaccati all'atomo di silicio. La variazione di (X) si traduce in diversi polimeri a base silicio come i poliorganosilani con X = Si, poliorganocarbosilani con X = CH₂, poliorganosilossani con X = O, poliorganosilazani con X = NH e poliorganosililcarbodiimmidi con X = [N=C=N] (vedi figura 2.2).

Modificando i gruppi funzionali attaccati all'atomo di silicio è possibile modificare proprietà ottiche, elettroniche e reologiche del polimero. Normalmente i gruppi R attaccati all'atomo di silicio sono l'idrogeno, gruppi alifatici o aromatici. In particolare la solubilità, la stabilità termica e la viscosità sono funzione della temperatura e sono caratteristiche importanti per la processabilità del polimero. Inoltre in base ai sostituenti è possibile prevedere il contenuto di carbonio nel ceramico derivato.

Per essere competitivi con le tecniche tradizionali, i polimeri preceramici devono essere poco costosi e la loro sintesi dev'essere in grado di garantire le proprietà ricercate. Le classi principali dei polimeri preceramici a base silicio sono riportate in figura 2.2.

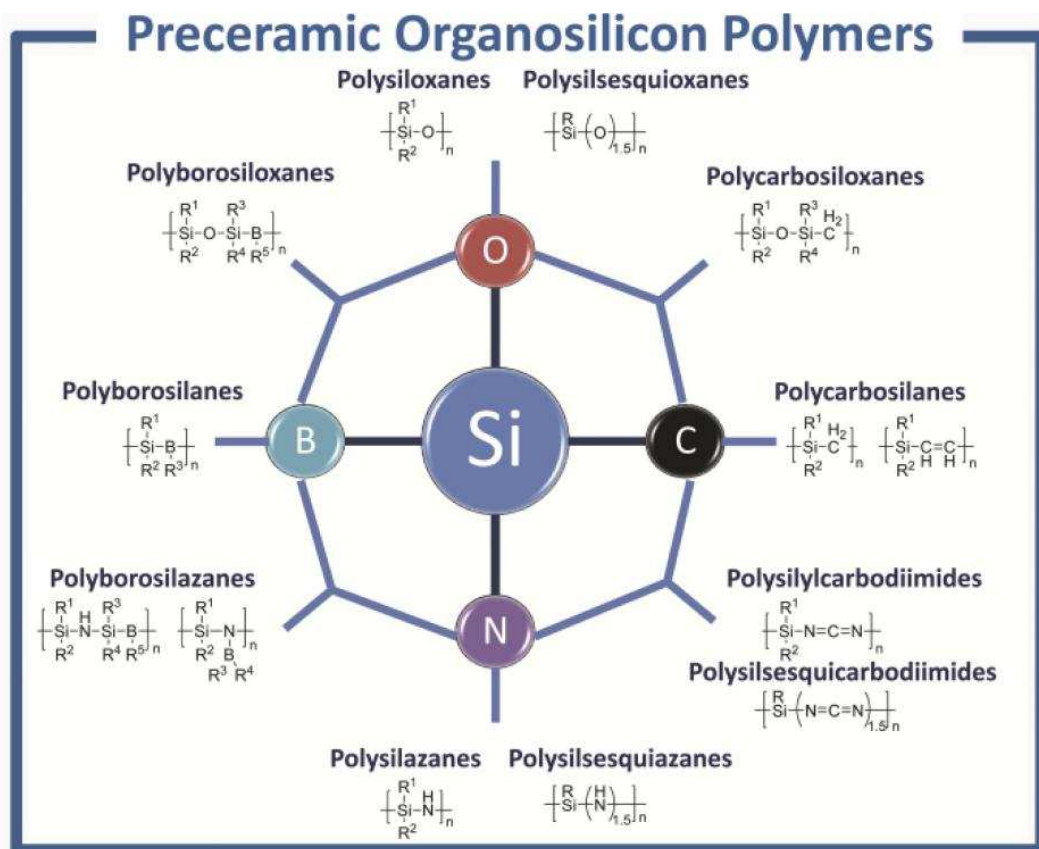


Figura 2.2 Classi principali di precursori ceramici contenenti Silicio

La produzione di organosiliconi è facilitata dalle conoscenze sulle loro proprietà chimico-fisiche e spesso vengono ottenuti a partire dai clorosilani, con formula generale R_xSiCl_{4-x} ($x = 0-3$); R = gruppo laterale organico), poiché sono ampiamente disponibili sul mercato a basso costo.

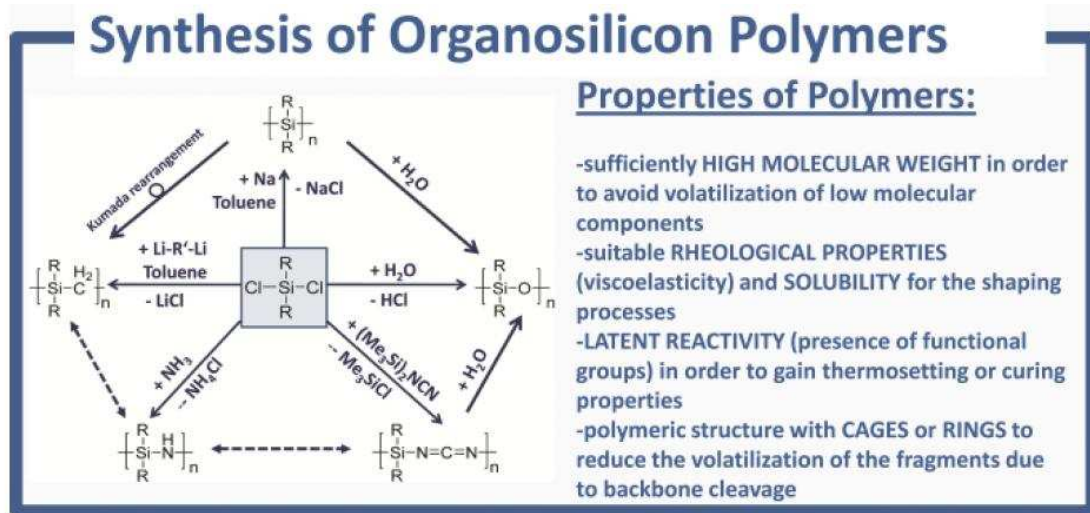


Figura 2.3 Proprietà richieste ai polimeri preceramici

Nella figura 2.3 si riportano alcuni requisiti che i polimeri preceramici devono avere per un'efficace decomposizione termica. I polimeri devono possedere un elevato peso molecolare per evitare la volatilizzazione di componenti a basso peso molecolare; devono avere proprietà reologiche adeguate per la solubilità e la formabilità mentre una reattività (data principalmente dai gruppi funzionali) in grado di garantire sia un buon curing che cross-linking.

Una caratteristica precisa dei precursori preceramici è che si presentano come materiali polimerici alla temperatura in cui vengono formati come componenti. Successivamente possono essere trattati con vari metodi di formatura, molti di essi più facilmente applicabili per polimeri che polveri o barbotine, metodi tipici dell'industria ceramica tradizionale. Questo tipo di tecnologia è concorrente con quella del sol-gel; rispetto alla quale non hanno problemi di essiccazione che limitano la fabbricazione di componenti massivi, non hanno la necessità di tempi lunghi per la gelificazione e l'essiccazione, non richiedono l'utilizzo di solventi infiammabili, formano soluzioni stabili nel tempo ed è possibile trovare precursori economici che non richiedano l'utilizzo di manodopera specializzata.

Un ulteriore esempio del vantaggio dei polimeri preceramici si osserva quando si parla di giunzione di materiali ceramici: il precursore già unisce i due componenti con una resistenza meccanica sufficiente per poterlo maneggiare con sicurezza prima di effettuare il trattamento termico. Le tecnologie delle materie plastiche possono essere applicate anche ai polimeri preceramici e le caratteristiche reologiche del precursore possono essere modificate per cercare di adattarlo al meglio al processo produttivo desiderato. Tali sostanze possono essere solide o liquide, a seconda della loro struttura molecolare e del loro peso; nel caso in cui siano solide possono essere sciolte facilmente in numerosi solventi organici a basse temperature (normalmente inferiori a 150 °C).

Tipicamente si utilizza un liquido che possa reticolare dopo aver effettuato un trattamento termico; infatti una delle caratteristiche fondamentali dei precursori, è mantenere la geometria impressa con la formatura durante la reticolazione, esattamente come nei polimeri termoindurenti. La presenza di gruppi funzionali adatti (come Si-H o Si-OH) permette la formazione di catene interconnesse con un meccanismo di condensazione od addizione che avviene spontaneamente a temperature inferiori ai 200 °C. Per abbassare tale limite è possibile usare dei catalizzatori, che hanno il vantaggio aggiuntivo di evitare l'evaporazione degli oligomeri con formazione di bolle ed aumentare così la resa ceramica.

Inizialmente il trattamento di cura del componente veniva effettuato in aria; in questo modo tuttavia si aveva una contaminazione di ossigeno all'interno del manufatto che poteva arrivare anche al 15% in peso e questo determinava un calo della stabilità del materiale ceramico alle alte temperature. Si cercarono così strade diverse, come effettuare un bombardamento elettronico in alto vuoto, con cui si otteneva un componente privo di ossigeno ma la profondità di penetrazione del fascio era molto ridotta, relegando questa tecnologia solo per manufatti con spessori molto sottili, o ancora effettuare il trattamento in atmosfera inerte o con gas reattivi con il polimero come ammoniaca o idrocarburi alogenati.

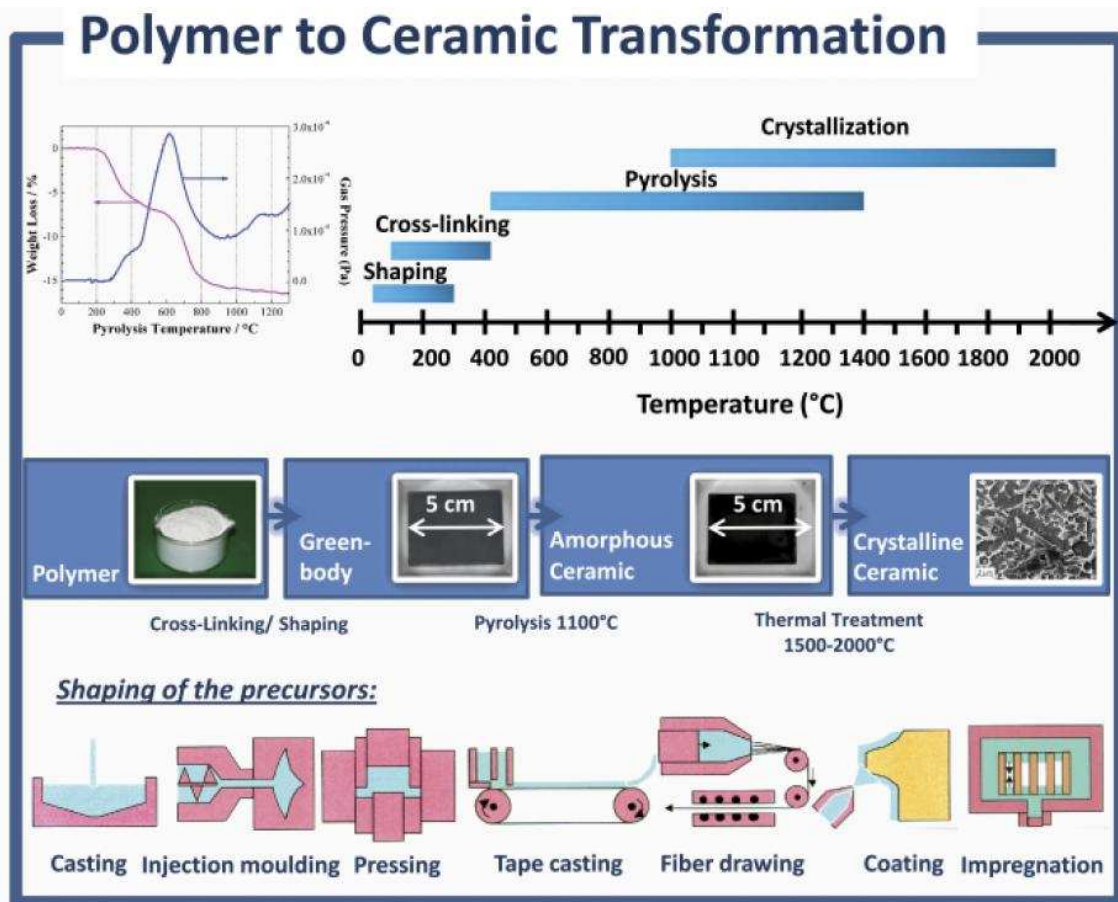


Figura 2.4 Analisi termogravimetrica della decomposizione del polimero (in alto), evoluzione microstrutturale con la temperatura di pirolisi (al centro) e formatura dei PDCs per la realizzazione di componenti ceramici (in basso).

2.1.1 Poliorganosilossani

I poliorganosilossani sono importanti materiali da costruzione e vengono ampiamente utilizzati nell'industria cantieristica e navale; sono generalmente conosciuti come "siliconi", sono poco costosi e disponibili sul mercato in numerose varianti, presentano eccellenti proprietà fisiche, chimiche ed elettriche. Come descritto nella figura 2.3, i metodi generali di preparazione prevedono la presenza di Cloroorganosilani come reagenti di partenza che vengono successivamente addizionati con acqua. Negli ultimi

anni si sono sviluppati altre tipologie di precursori, come la polimerizzazione per apertura di anello di polisilaeteri. (v. fig. 2.5).

Recentemente numerosi studi su ceramici SiCO ottenuti da poliorganosilossani hanno mostrato che questi materiali hanno elevata stabilità chimica e resistenza anche ad alte temperature.

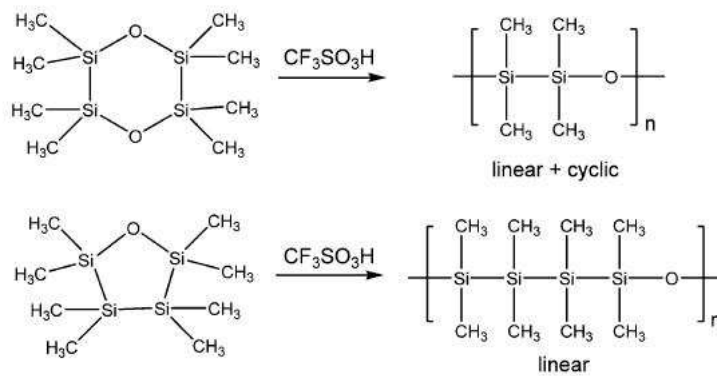


Figura 2.5 Sintesi di polisilaeteri per polimerizzazione con apertura di anello

In alternativa il metodo sol-gel può essere utilizzato per ottenere un controllo più preciso sulla stechiometria del polimero, partendo da precursori alcossidi dalla formula generica $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ che, dopo gelificazione, conducono alla resina silconica corrispondente con formula $\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}$. Con questo metodo tuttavia non si riesce ad ottenere un controllo stretto sulla viscosità, che non permette di utilizzare il polimero in tecnologie come l'estrusione o che non rende possibile il mantenimento della geometria dopo formatura, poiché interviene un sensibile ritiro durante l'essiccazione che lascia il componente con numerose cricche al suo interno.

2.1.2 Poliorganosilazani

La prima preparazione, classificazione e caratterizzazione dei silazani e dei polisilazani venne riportata nel 1885 anche se il primo utilizzo industriale iniziò a partire dagli anni cinquanta del secolo scorso. Parallelamente si iniziò a studiare questa classe di polimeri come potenziali precursori di ceramici silico-nitruri ottenibili tramite pirolisi sia dallo stato liquido che solido e gassoso. I polimeri di partenza influenzano pesantemente

il processo da poter utilizzare: silazani ad elevata volatilità possono essere utilizzati per sintesi CVD o CVI per produrre compositi a partire da preforme porose, polimeri allo stato liquido o solubili sono adatti alla produzione di fibre e rivestimenti, solo i polimeri che garantiscono un elevato grado di reticolazione sono adatti per la sintesi di polveri ceramiche o manufatti ceramici massivi.

I metodi di sintesi dei silazani sono molteplici; tra i più utilizzati si ricorda la reazione di amminolisi di clorosilani con ammoniaca o ammine primarie; in entrambi i casi tuttavia è piuttosto complesso separare il polimero dai prodotti secondari di reazione come NH_4Cl o H_3NRCl . Per ottenere una resa ceramica più elevata possibile, è necessario avere come precursori polimeri ad elevato peso molecolare; per ottenere questo sono possibili diverse strade, tra le quali miscelare gli oligomeri del polimero con composti contenenti urea ed isocianati, che garantiscono un prodotto finale con migliori proprietà fisico-chimiche.

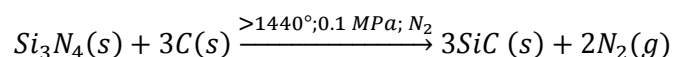
Attualmente sono presenti sul mercato numerosi silazani commerciali; i loro utilizzi principali sono come precursori per dielettrici a base SiN_x , come rivestimenti antigraffiti e come precursori di ceramici del sistema SiCN resistenti ad alte temperature. Fin dagli anni settanta vi fu una ricerca approfondita per investigare numerosi sistemi ceramici utilizzando i silazani come precursori nella sintesi; alcuni risultati vengono riportati nella tabella 2.1.

Ad esempio nel sistema binario Si-N è possibile utilizzare una specie ad elevato peso molecolare chiamata perhydropolisilazano, $(\text{H}_2\text{SiNH})_x$, ottenibile sotto forma di un olio a bassa viscosità dall'amminolisi di H_2SiCl_2 . La pirolisi del polimero in atmosfera di azoto è in grado di garantire una resa ceramica in Si_3N_4 dell'70-80 % a temperature di trattamento superiori ai 1150 °C.

Tabella 2.1 Elenco in ordine cronologico di alcuni polisilazani e poliborosilazani utilizzati per produrre ceramici nei sistemi Si/(B)/C/N e Si₃N₄-SiC

Precursors	Ceramics	Year
Polycarbosilazane	Si/C/N fibres	1974
Polycarbosilazane	Si ₃ N ₄ -SiC fibres	1975
Poly(silsesqui- <i>N</i> -methylsilazane)	Si/C/N fibres	1982
Polyvinylsilazane	Si/C/N	1982
Poly(<i>N</i> -methylsilazane)	Si ₃ N ₄ -SiC fibres	1984
Polymethylsilazane	Si ₃ N ₄ -SiC fibres	1986
Polymethylsilazane	Si ₃ N ₄ +C	1986
Polysilazane	Si/C/N fibres	1987
Polyhydridodisilazane	Si ₃ N ₄ -SiC fibres	1987
Polyethylenesilazanes	Si/C/N	1988
Polymethyldisilazane	Si ₃ N ₄ -SiC fibres	1988
Polysiladiazanes	Si/C/N powders	1989
Polysilacyclobutasilazane	Si/C/N powders	1990
Octamethylcyclotetrasilazane	Si/C/N	1990
Polyborsilazane	Si/B/C/N	1990
Polyvinylsilazane	Si/C/N powders	1991
Polydihydrosilazane	Si/C/N bulk	1992
Polymethylsilazane	Si ₃ N ₄ -SiC	1992
Cyclodisilazane	Si/C/N	1992
Polyborosilazane	Si/B/C/N	1992
Polysilacyclobutasilazane	Si/C/N(O)	1992
Polycarbosilazane	Si/C/N	1993
Polyvinylmethylsilazane	Si/C/N powders	1993
Poly(hydrazinomethylsilane)	Si/N(C _{0.5} H _{0.5})	1995
Poly(ureidosilazanes)	Si/C/N	1995
Polyvinylsilazane	Si/C/N bulk	1996
Polyborosilazane	Si/B/C/N bulk	1996
Poly(disilazane)	Si/C/N	1998

Nello studio di sistemi ternari Si/C/N bisogna prestare molta attenzione alle caratteristiche del polimero di partenza per poter gestire con precisione il rapporto stechiometrico tra silicio, carbonio ed azoto. Infatti la maggior parte dei silazani presenta una quantità di carbonio superiore a quella stechiometrica richiesta nel sistema Si₃N₄-SiC. Il carbonio in eccesso tende a reagire con Si₃N₄ per dare ulteriore carburo di silicio secondo la reazione:



Contemporaneamente il carbonio in eccesso che non reagisce può essere stabilizzato a bordo grano dall'idrogeno residuo non eliminato dalla pirolisi e tende a cristallizzare come grafite, indebolendo le proprietà meccaniche del manufatto ceramico realizzato.

2.2 I polimeri preceramici con filler

La conversione da polimero a ceramico (come riportato in figura 2.4) si realizza con notevole rilascio di gas, un ritiro volumetrico superiore al 30% e la formazione di porosità (micro e macro). Questi fenomeni si traducono nella presenza all'interno del componente di numerose cricche e difetti ed implicano la trasformazione da polimero preceramico ad un manufatto ceramico completamente densificato virtualmente irraggiungibile, se non in casi in cui le dimensioni siano inferiori a qualche centinaio di micrometri, come nel caso di fibre e rivestimenti.

L'introduzione di filler (riempitivi) è da lungo tempo la soluzione migliore per ottenere componenti massivi con una porosità residua ridotta. I filler possono essere di diversa natura (polimerica, metallica, ceramica) e di dimensioni e forma disparata (polveri micro o nanometriche, fogli, nanotubi, nanofibre, fibre lunghe e corte). I filler possono essere attivi o passivi.

I filler passivi sono inerti e quindi non reagiscono con il polimero preceramico in nessuna fase del trattamento termico. Esempi tipici sono polveri di SiC e di Si₃N₄, utilizzate con lo scopo di diminuire il ritiro globale durante la ceramizzazione ed eliminare la presenza di macrodifetti come cricche o pori di dimensioni elevate provvedendo a generare una via di uscita per il gas generato durante la pirolisi.

Inoltre, se si utilizza un silazano miscelato con polveri di nitruro di silicio si ottiene, con un trattamento di hot press ad alta temperatura, la formazione di un nano composito con particelle di SiC sia inter che intragranulari. Le polveri ceramiche aggiunte possono costituire la frazione volumetrica preponderante; in tal caso il polimero preceramico costituisce una fase legante attiva che permette una miglior densificazione rispetto ai leganti polimerici tradizionali. In alcuni casi la presenza di un PDC come fase intergranulare aiuta il miglioramento di alcune proprietà, come la resistenza al creep ad alte temperature, la resistenza alla corrosione e alcune proprietà meccaniche, dovute alla ridotta crescita della grana cristallina in trattamenti termici ad elevata temperatura.

Filler metallici o intermetallici vengono definiti "attivi" perché sono in grado di reagire con i residui gassosi, l'atmosfera e il residuo ceramico generati durante il trattamento termico per dare vita a carburi, nitruri, ossidi o siliciuri. Esistono in letteratura numerosi lavori che testimoniano gli studi per realizzare componenti "near net-shape" accoppiando filler metallici attivi in grado di generare composti ceramici con un aumento

di volume anche del 50%, in grado di compensare il ritiro generato dal polimero, anche se generalmente rimane sempre una bassa percentuale di porosità residua nel manufatto.

In figura 2.6 si riportano i principi base della pirolisi dei polimeri controllata da filler attivi.

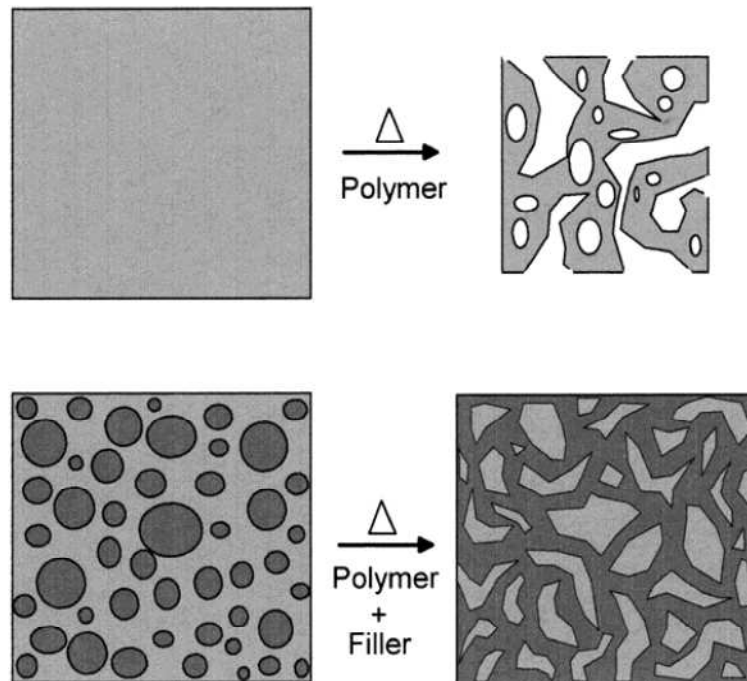


Figura 2.6 Principi della pirolisi di PDC utilizzando filler attivi in grado di realizzare componenti “near net-shape”.

I filler costituiti da ossidi possono esibire comportamento attivo o passivo, a seconda dell’atmosfera in cui vengono condotti i trattamenti, dalla temperatura di cottura e dalla dimensione delle particelle stesse. In atmosfera inerte si assiste normalmente alla trasformazione in particelle metalliche, carburi o nitruri, poiché avvengono reazioni di riduzione con il carbonio presente all’interno del polimero. Se il trattamento viene effettuato in aria si osserva la formazione di ossidi: se si miscela γ -allumina nanometrica con polisilossano si nota la presenza di mullite già a temperature inferiori a 1250 °C con grani cristallini di circa 300 nm. Con tecniche simili si possono produrre anche altri sistemi ceramici come i SiAlON, wollastonite e cordierite, garantendo un eccellente controllo sulla microstruttura finale del componente.

È possibile aggiungere anche filler polimerici; in questo caso essi agiscono come filler “sacrificali”, poiché decompongono durante il trattamento di pirolisi, lasciando dei pori il cui numero e dimensione dipende dal tipo di polimero utilizzato.

La combinazione di diversi polimeri di partenza con filler attivi o passivi come fibre e particelle offre la possibilità di creare materiali molto diversi con numerose microstrutture realizzabili, come si osserva in figura 2.7.

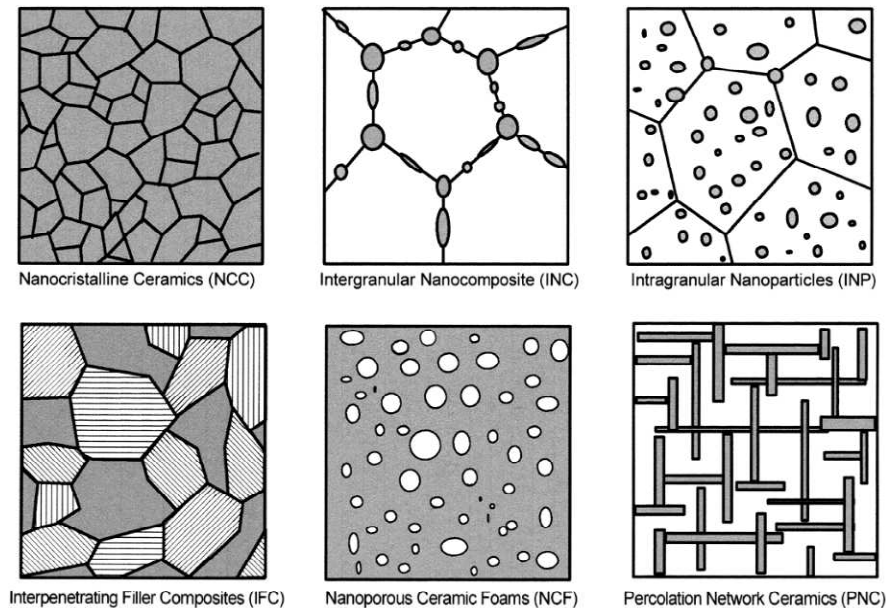


Figura 2.7 Microstrutture ottenibili dai PDC

Queste strutture sono caratterizzate da un reticolo tridimensionale interconnesso del filler reagito con la matrice del polimero ceramizzato. Le proprietà meccaniche del componente dipendono in primo luogo dalla porosità residua che questo possiede; la tenacità a frattura, il modulo di Young e la resistenza allo shock termico vengono migliorati con l’inserimento di un filler in percentuali massime attorno al 50%, dopodiché si osserva un rapido calo delle proprietà dovuto all’ulteriore presenza di porosità che non risulta eliminabile se non effettuando il trattamento a temperature sensibilmente più elevate.

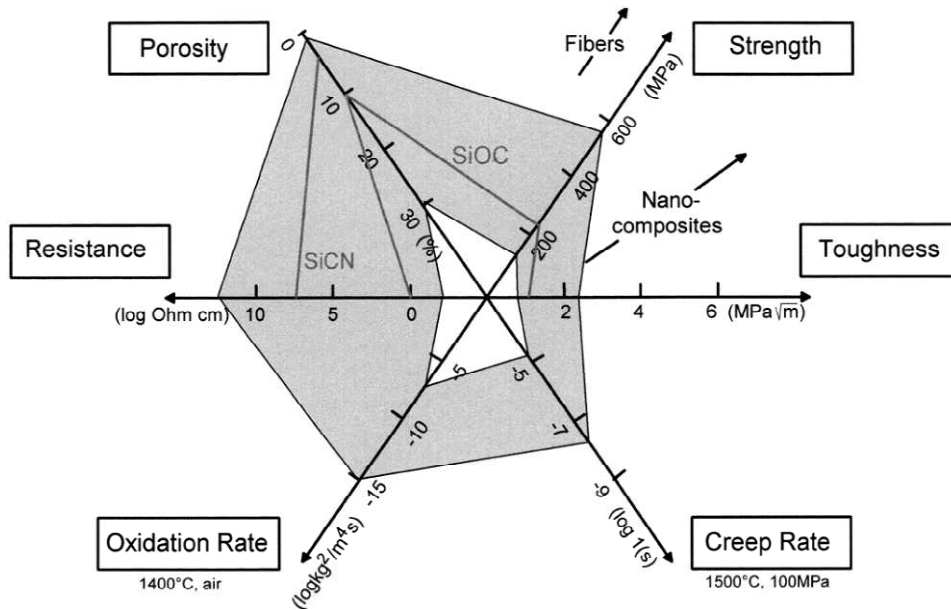


Figura 2.8 Variazione di proprietà dei PDC

2.2.2 Gli studi sui polimeri preceramici all'Università di Padova

Gli studi più recenti sui polimeri preceramici effettuati nell'ateneo patavino ad opera del professor Colombo e dell'ingegner Bernardo si sono focalizzati sulla realizzazione di ceramici avanzati a partire da resine siliconiche e polisilazani.

Le resine siliconiche utilizzate possiedono una formula generale del tipo $[R_nSiO_{(2-0.5n)}]_m$ con una struttura molecolare complessa, dove non vi sono catene singole bensì strutture "a gabbia" tridimensionali e con la presenza nella catena di un carbonio (*backbone*) che collega quattro atomi di silicio e gruppi ossidrilici liberi che garantiscono una reticolazione per condensazione. La resina siliconica contiene quindi tetraedri di SiO_4 disordinati, il che suggerisce una possibile formazione di un vetro di silice se si effettua un processo termico a temperatura elevata. Effettivamente, se si realizza un trattamento in aria, si osserva la formazione di un residuo di silice amorfa mentre in azoto rimane un residuo di vetro ossicarburo (SiOC), dove gli atomi di carbonio legati a quelli di Silicio rimangono intrappolati all'interno del reticolo come nano cluster di SiC, come riportato in figura 2.9. Una frazione di carbonio rimane non legata e rimane così un residuo grafittico di dimensioni nanometriche.

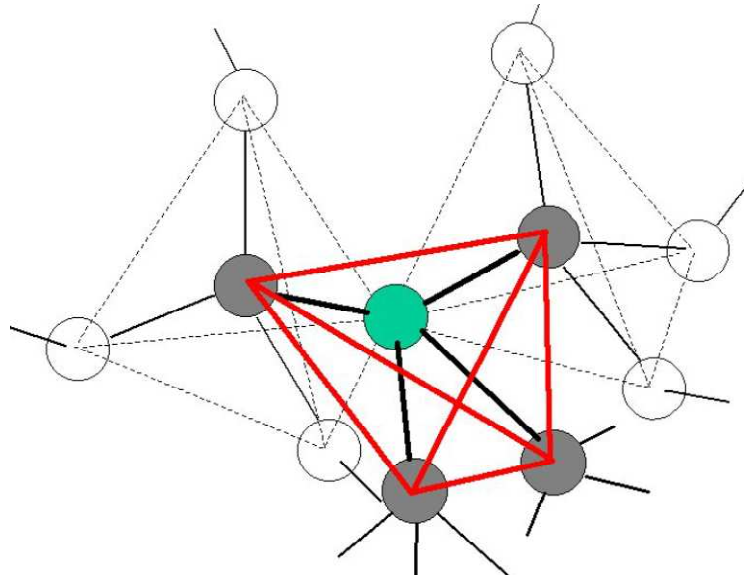


Figura 2.9 Struttura del polimero preceramizzato: sono visibili i tetraedri di silice (tratteggiati, dove l'atomo di ossigeno viene indicato con sfere bianche mentre il Silicio con sfere grigie) che incastrano i tetraedri di SiC (indicato in rosso, con l'atomo di Carbonio rappresentato in verde)

Inoltre le resine siliciche sono generalmente solubili in acetone e alcoli ed è quindi facile inserirvi degli additivi che possano reagire con i residui ceramici per realizzare la microstruttura desiderata e limitare il ritiro provocato dalla pirolisi del polimero.

I primi trattamenti termici sono stati condotti in aria aggiungendo alla resina silicica nano polveri di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con dimensioni medie di 15 nm e superficie specifica di 100 m²/g, in proporzioni stechiometriche. Questo nano filler era già stato utilizzato in formulazioni sol-gel dove si era provata la sua efficacia e la grande reattività delle polveri a causa delle dimensioni nanometriche del filler che permette una miscelazione “quasi molecolare” tra silice (proveniente dal residuo ceramico del polimero) e l'allumina a partire da un sistema semplice come una soluzione di un polimero, molto meno complesso di un gel.

Le analisi termiche differenziali mostrano la prima trasformazione in mullite già a partire da 1250 °C con una trasformazione pressoché completa a 1350 °C, come confermato anche con i grafici di diffrazione riportati in fig. 2.10 che riportano l'evoluzione delle fasi cristalline a temperature comprese tra i 1200 °C e 1550 °C.

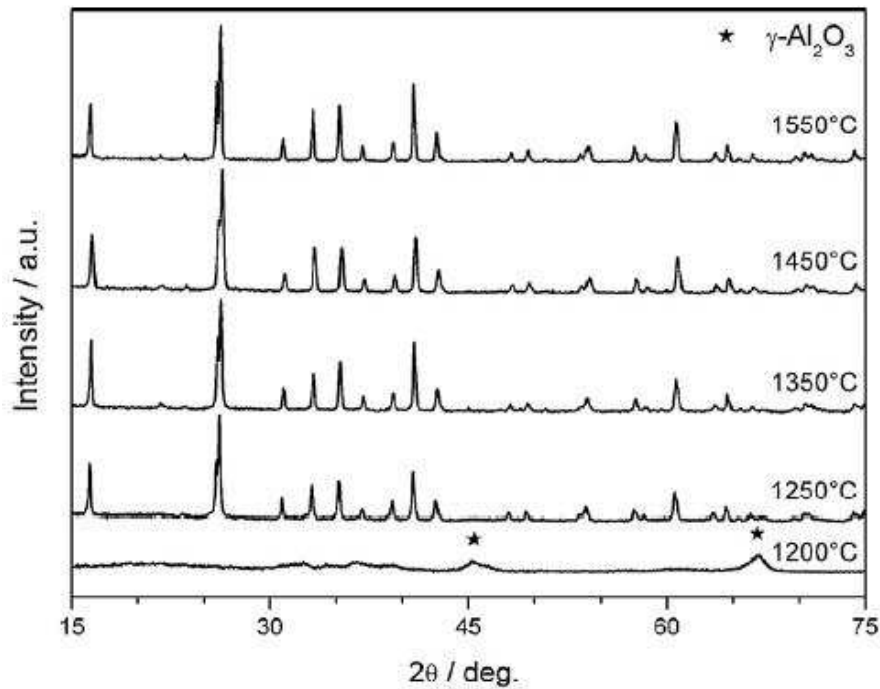


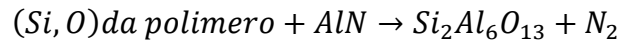
Figura 2.10 Evoluzione delle fasi cristalline al variare della temperatura, i picchi non evidenziati sono riconducibili alla mullite

La dimensione della grana cristallina si mantiene stabile attorno ai 150 nm ed è osservabile un ingrossamento solo alle temperature più elevate. La bassa porosità residua (in genere inferiore al 2%) testimonia la realizzazione di campioni molto densi e privi di cricche dotati di notevole purezza.

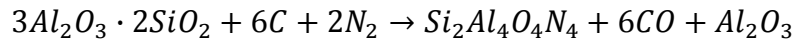
Parallelamente si sono studiati gli effetti di un trattamento in atmosfera di azoto a partire da diversi reagenti di partenza: l'utilizzo di due diversi siliconi (che si caratterizzano per un diverso contenuto di carbonio residuo dopo la preceramizzazione) con aggiunta di nano polveri di allumina e micro polveri di nitrato di alluminio, per promuovere l'aumento di azoto all'interno del materiale finale. Il vetro ossicarburo ottenuto dalla pirolisi e il carbonio residuo sono preziosi per la reazione di riduzione/nitrurazione che avviene a temperature più alte con la parziale sostituzione di atomi di ossigeno con atomi di azoto all'interno del residuo ceramico.

L'evoluzione delle fasi in questo caso è più complessa da descrivere e vede come risultato a 1550 °C la formazione di β -SiAlON con $z = 3$ con aggiunta di fasi di X-SiAlON e mullite o allumina residua, a testimonianza di come vi sia all'interno del manufatto un contenuto di ossigeno troppo elevato. In alcuni campioni infatti si osserva la formazione di mullite e alluminio silicati come fasi intermedie: questo trend tuttavia non si osserva nei siliconi caricati con allumina nanometrica ma nei campioni in cui è stato

aggiunto nitrato di alluminio garantendo la formazione di mullite proprio da AlN secondo la reazione:



dove lo sviluppo di azoto è causa di campioni con porosità elevata. Successivamente, mantenendo il campione in atmosfera di azoto, si verifica la formazione di β' -SiAlON a partire da mullite con la presenza di corindone come sottoprodotto (come confermato dalle analisi diffrattometriche) ipotizzando il meccanismo di reazione:



Contemporaneamente bisogna considerare il ruolo del carburo di silicio, dovuto alla decomposizione del SiOC con formazione di SiO gassoso, testimoniato dai whiskers di SiC visibili al microscopio elettronico. Questo sottoprodotto ha in genere effetto negativo sulla microstruttura dei campioni: se da un lato infatti fa aumentare il valore di $z = 3$ a $z = 4$ dall'altro riduce il contenuto di carbonio libero provocando la stabilizzazione degli ossidi presenti.

Nel tentativo di ridurre il contenuto di ossigeno presente all'interno del manufatto si è scelto di utilizzare allora dei silazani, polimeri preceramici ricchi di azoto in grado di trasformarsi in ceramici nitruri senza la contaminazione di ossidi. Inizialmente le composizioni con i nuovi polimeri erano preparati con stessi solventi e tecniche visti per i siliceni e i primi risultati esibirono una microstruttura molto simile alle esperienze precedenti: formazione di β' -SiAlON come fase principale con presenza di una fase secondaria di corindone. La contaminazione di ossigeno era dovuta soprattutto ad una perdita di silicio durante il trattamento di ceramizzazione (evaporato come SiO) ed un calo della resa ceramica del polimero dovuto al suo degrado per contatto con l'acqua e con l'atmosfera. Per questo motivo si decise di operare in solventi anidri (come l'esano) ed inserire un trattamento termico intermedio di reticolazione, per poter poi maneggiare il materiale in atmosfera senza il rischio che questo degradasse. Il cross-linking è stato quindi condotto in atmosfera di azoto, portando il materiale a 350 °C per cinque ore.

Con questa nuova tecnica è possibile osservare la presenza di β' -SiAlON senza la contaminazione di ossidi già da 1430 °C, utilizzando un rapporto polimero/filler di 1.8. L'interessante cambiamento strutturale viene riportato in figura 2.11.

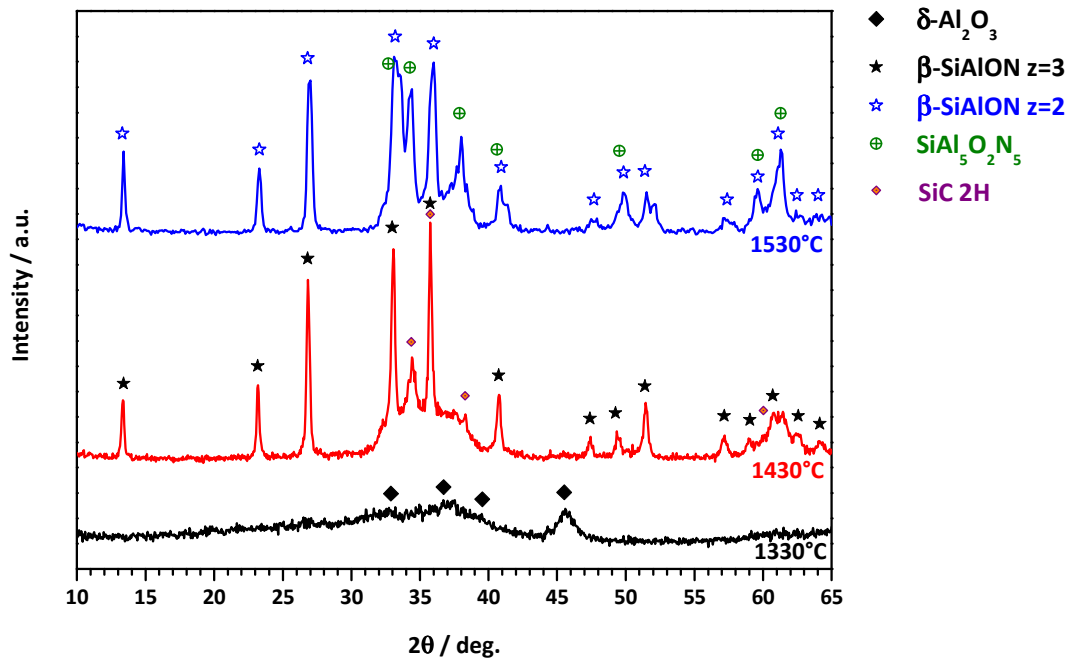
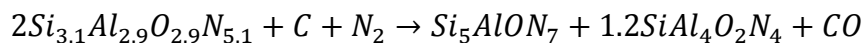


Figura 2.11 Evoluzione strutturale di un campione contenente polisilazano caricato con nano Al_2O_3 , con un rapporto ponderale polimero/filler di 1.8

Il passaggio a temperature superiori ai 1500 °C evidenzia la formazione di β' -SiAlON con $z = 2$ e una fase polytipoide, a diverso contenuto di ossigeno. Una possibile spiegazione si può trovare considerando la presenza di una quantità esigua di carbonio libero che può dare una reazione del tipo:



O con la formazione di polytipoidi o con fasi X-SiAlON, particolarmente ricche in ossigeno.

L'utilizzo dei silazani come polimeri preceramici dimostra tutte le sue potenzialità nella sintesi di ceramici a base SiAlON, anche se rimane difficoltosa la ripetibilità dei risultati, a causa della loro sensibilità all'ambiente esterno e alle condizioni operative.

3. Procedura sperimentale

3.1 Preparazione dei materiali

3.1.1 Ricette con il polimero MK per O'SiAlON e compositi con SiC

Le prime analisi effettuate si sono concentrate sulla realizzazione di un composito ceramico con carburo di silicio e una fase legante composta da O'Sialon (in proporzioni 65% e 35% rispettivamente), in grado di ottimizzare sia la sinterizzazione del manufatto con un meccanismo per flusso viscoso a temperature superiori ai 1500 °C ma allo stesso tempo garantire una maggior tenacità rispetto alle fasi vetrose tradizionali utilizzati per i manufatti in carburo di silicio. Inoltre questa fase Sialon possiede all'interno del reticolo un'elevata quantità di ossigeno, che la rendono particolarmente adatta a lavorare anche in ambienti ossidanti e chimicamente aggressivi anche a temperature elevate, oltre a compensare la scarsa resistenza all'ossidazione della matrice di SiC.

Il composito si presenta quindi con eccellente inerzia chimica, non viene bagnato da molti metalli fusi e possiede elevata resistenza all'ossidazione e agli shock termici ed è stato brevettato alla fine del secolo scorso dall'industria neozelandese Pyrotek™ applicandolo poi in componenti per l'industria e la fonderia dell'alluminio, nella produzione di tubi di dosaggio, per materozze o come tubi di protezione dei riscaldatori e delle termocoppie.

Il prodotto che ne deriva è caratterizzato quindi da elevata resistenza sia a temperatura ambiente che alle temperature di esercizio. Inoltre, avendo durata maggiore rispetto ai materiali tradizionali, rende necessaria minor manodopera per la sostituzione riducendo i tempi di inattività e non va rivestito prima dell'esercizio, poiché non è bagnabile dall'alluminio e dalle sue leghe. Le proprietà dei componenti dichiarate dall'azienda vengono riportate nella tabella 3.1.



Figura 3.1 Tubo di dosaggio utilizzato nella pressofusione dell'alluminio realizzato in composito O'Sialon e carburo di silicio

Tabella 3.1 Proprietà fisiche del composito O'Sialon-SiC (35-65)

Massa volumica apparente	2.62 g/cm ³
Porosità apparente	13-20%
M.O.R. a 25 °C	90 MPa
Coefficiente di espansione termica	3.9*10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conducibilità termica a 720 °C	8.9 W/m·K
Temperatura max di utilizzo in continuo	1500 °C

3.1.1.1 Materie prime

Per le prime formulazioni si è utilizzato come polimero preceramico la resina siliconica Silres MK™ prodotto dalla ditta tedesca Wacker. Questo è il silicone a più alto contenuto di silice prodotto dall'azienda e viene commercializzato come polvere pura. Esso viene normalmente utilizzato per giuntare qualunque tipologia di laminati o di componenti polimerici ed è solubile in numerosi tipi di solventi, quali esteri, chetoni, paraffine o idrocarburi clorurati. Inoltre questo silicone si segnala anche per l'eccellente stabilità termica fino a temperature superiori a 300 °C e per sviluppare una limitata

quantità di gas quando questo si decompone. È utilizzato con successo nella cantieristica e per la realizzazione di pre-preg come semilavorato oltre che per possibile ceramizzazione accoppiata con filler, visto l'ingente quantità di silice che sviluppa se trattato termicamente in aria. Si riportano alcune proprietà fisiche del polimero indicate nella scheda di sicurezza fornita dalla ditta.

Tabella 3.2 Proprietà chimico-fisiche del polimero Silres MK™

Proprietà	Valore
Stato fisico/forma	Solido-polvere
Colore	Bianco
Odore	Inodore
Punto/intervallo di fusione	35-55 °C
Temperatura di ignizione	445 °C
Tensione di vapore	0.001 hPa a 50 °C
Densità apparente	500 kg/m ³
Solubilità in acqua	Praticamente insolubile a 20 °C
Decomposizione termica	≥ 250 °C

Il filler principale utilizzato nelle attività di laboratorio è stato Aeroxide® ALU C 805, nano particelle di allumina trattate in superficie con octossilano. Tale funzionalizzazione le permette di essere debolmente idrofobiche e quindi ben disperdibili in solventi anidri o contenenti acqua solo in tracce. Queste polveri vengono utilizzati normalmente in rivestimenti per ottimizzare la viscosità della dispersione da depositare e nell'industria delle materie plastiche per prevenire l'agglomerazione e l'adesione delle polveri e proteggerli dall'umidità, in quanto le nano particelle assorbono l'umidità in modo efficace vista l'elevata area superficiale da cui sono caratterizzate.

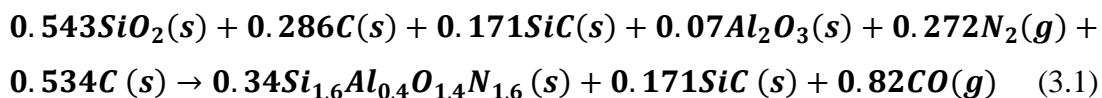
Tabella 3.3 Proprietà chimico-fisiche delle particelle di Aeroxide® ALU C 805

Proprietà	Valore
Area specifica superficiale	100±15 m ² /g
Dimensione media delle particelle	13 nm
Densità del pressato	ca 50 g/l
Umidità contenuta (2h a 105 °C)	≤ 2% wt %
Ignition loss (2h a 1000 °C, dopo aver lasciato le polveri 2h a 105 °C)	3.5-7.5 wt %
pH (in dispersione al 4%)	3.0-5.0
Carica elettrostatica	Debolmente negativa
Contenuto di carbonio	3.0-4.5 wt%

Oltre ai due reagenti principali è stata aggiunta una quantità calcolata su base della stechiometria della reazione di carbonio amorfo sotto forma di nero fumo per favorire l'eliminazione dell'ossigeno nel polimero durante il trattamento di ceramizzazione e favorire così la nitrurazione di questo.

Dopo un trattamento di pre-ceramizzazione ad una temperatura compresa tra gli 800 e i 1000 °C in atmosfera di azoto il residuo solido si presenta come un vetro ossicarburo di formula $Si_{0.714}O_{1.086}C_{0.457}$. Per descrivere l'andamento della reazione sarebbe tuttavia un errore considerare il materiale da trattare come omogeneo; in realtà la formula stechiometrica che si sviluppa è un risultato di interazione tra Silice, Carbonio libero e Carburo di silicio, come già precedentemente descritto in figura 2.9. Per i fini del calcolo della reazione si considereranno quindi contributi separati delle tre speci che costituiscono il residuo pre-ceramico, dove si ipotizza che il carburo di silicio non sia reattivo nella reazione sviluppata. La formula scritta per il polimero può essere convertita quindi in $Si_{0.714}O_{1.086}C_{0.457} \Rightarrow 0.543SiO_2 + 0.286C + 0.171SiC$ che testimoniano come il residuo sia costituito principalmente da silice, che costituisce il 76% del peso molecolare del composto.

La reazione ipotizzata per la formazione di O'SiAlON risulta quindi:



Dalla conversione dei pesi molecolari e dalla stima della resa ceramica del polimero (valutata con l'84%) è possibile ricavare la prima formulazione investigata, denominata come "Ricetta O1".

Tabella 3.4 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta O1

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	1.4 g
Carbonio (nerofumo)	1.255 g

Per realizzare i compositi a base SiC, non è necessario scrivere una reazione diversa ma aggiungere il Carburo di silicio per raggiungere le proporzioni richieste, in quanto esso si presenta come filler passivo e non partecipa alla reazione chimica con il polimero. In questo passaggio bisogna considerare che nella decomposizione del polimero si forma già una quantità residua (pari a 1.34 g se si parte da 10 g di silicone) di SiC dalla decomposizione del polimero. Da queste analisi si ricava la prima formulazione per i materiali compositi, denominata Ricetta C1.

Tabella 3.5 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta C1

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	1.4 g
Azoto (gas)	1.492 g
Carbonio (nerofumo)	1.255 g
Carburo di Silicio	11.08 g

In alternativa a questa composizione si è studiata l'introduzione di resina fenolica in sostituzione al carbonio come nerofumo, poiché questa è in grado di fornire un residuo carbonioso ad alte temperature estremamente reattivo e in grado di rimuovere efficacemente l'ossigeno presente nel polimero e contemporaneamente essa è solubile nei solventi organici utilizzati nell'esperienza, assicurando una miscelazione ottimale con il silicone.

La resina fenolica utilizzata è prodotto dalla FosecoTM e viene utilizzata da fine anni '80 con il marchio Fenotec® come legante nella colata in stampo di grossi getti di lega leggera, garantendo elevate qualità superficiali del manufatto realizzato.

Lo studio dell'interazione del silicone con la resina fenolica si è sviluppato su due piani: il primo studio di 5 diverse formulazioni per capire l'effetto della temperatura e della quantità di resina fenolica utilizzata sui prodotti di reazione, mentre in un secondo tempo con le composizioni più promettenti si sono realizzati dei compositi su base carburo di silicio con lo stesso rapporto di fasi visto per la ricetta C1.

Il primo passo nella trattazione è valutare quale sia la quantità di carbonio disponibile per la reazione di riduzione carbotermica, cioè stimare quale sia il residuo carbonioso che la resina fenolica lascia dopo il trattamento termico a temperature alle quali il polimero si decompone. Per capire tale valore si è effettuato un trattamento termico su 1 g di polvere fenolica portandola a 1000 °C in atmosfera di Argon. In tal modo si può considerare che a questa temperatura il polimero si sia decomposto in modo definitivo in atmosfera inerte (non si è utilizzato l'azoto per evitare qualunque formazione di prodotti intermedi che potessero falsare il risultato). Sperimentalmente si osserva come rimanga il 42% di residuo carbonioso dopo il trattamento termico.

La prima formulazione, che di seguito denomineremo F1, è stata realizzata mantenendo la reazione chimica 3.1, sostituendo la quantità di carbonio con quella di resina fenolica, opportunamente moltiplicata per il fattore numerico che considera la resa in carbonio ottenibile (0.42^{-1}).

Tabella 3.6 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta F1

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	1.4 g
Resina fenolica Foseco TM	2.98 g

Successivamente si sono sviluppate due formulazioni parallele, inserendo rispettivamente il 33% e il 66% di resina fenolica in meno rispetto al caso di F1, chiamate F2 ed F3.

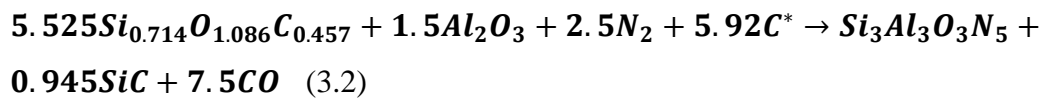
Tabella 3.7 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta F2

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	1.4 g
Resina fenolica Foseco™	1.99 g

Tabella 3.8 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta F3

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	1.4 g
Resina fenolica Foseco™	0.99 g

Per la ricetta F4 si è sviluppata un'altra reazione, considerando la possibile formazione di β' -SiAlON a partire dai reagenti sopra menzionati. Il meccanismo proposto risulta:

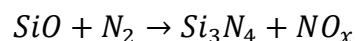


(si è utilizzato il simbolo C^* per indicare l'utilizzo del residuo carbonioso della resina fenolica dopo pirolisi)

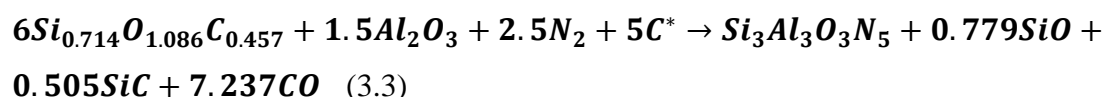
Tabella 3.9 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta F4

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	5.46 g
Resina fenolica Foseco™	6 g

Per l'ultima formulazione si è modificata la reazione 3.2, che contempla la formazione di SiO. È possibile infatti nei trattamenti condotti ad alta temperatura che il residuo carbonioso della resina fenolica non solo sia in grado di rimuovere l'ossigeno presente ma sia in grado di rompere le catene del polimero preceramico provocando la formazione di SiO gassoso, che successivamente si trasforma in Si_3N_4 che precipita come nanowires sulle superfici più fredde del forno secondo la reazione (non bilanciata):



La reazione ipotizzata risulta dunque



Che si traduce nelle proporzioni ponderali riportate nella tabella 3.10.

Tabella 3.10 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta F5

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	5.02 g
Resina fenolica Foseco™	4.586 g

Della formulazione F1, ipotizzata come più promettente, è stata realizzata anche la variante pensata per i compositi con matrice di carburo di silicio, denominata C2.

Tabella 3.11 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta C2

Reagente	Quantità
Silicone Mk	10 g
Aeroxide® ALU C 805	1.4 g
Azoto (gas)	1.492 g
Resina fenolica Foseco™	2.98 g
Carburo di Silicio	11.08 g

3.1.1.2 Miscelazione

Per la preparazione delle dispersioni si sono utilizzati dei bicchieri in vetro borosilicato di dimensioni comprese tra i 50 e i 100 ml. È stato utilizzato come solvente alcool isopropilico, in quanto permette una facile dispersione delle polveri selezionate ed è in grado di evaporare a temperature superiori ai 60 °C. Per non avere dispersioni troppo concentrati si è scelto di diluire ogni grammo di polveri introdotte in 10 ml di solvente, mantenendo il sistema sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente. Per garantire una soluzione omogenea dopo aver messo ogni reagente si è proceduto a sonicare per cinque minuti la dispersione, ricoprendo il bicchiere con del parafilm per isolare il

sistema dall'ambiente circostante. Dopo aver miscelato tutti i reagenti richiesti, si è proceduto a versare la soluzione in un cristallizzatore, lasciando evaporare il solvente in aria per dodici ore all'interno di una stufa a 60 °C.

Il residuo estratto dopo l'evaporazione è stato macinato manualmente fino ad ottenere una dimensione media dei frammenti di 200 µm; tutti i trattamenti termici preliminari sono stati effettuati su polveri, per garantire la massima superficie di reazione di carbo-nitrurazione. Le polveri sono state poi stoccate in contenitori di plastica, in quanto non viene ritenuta rilevante la presenza di eventuale umidità assorbita prima del trattamento termico.

3.1.1.3 Trattamenti termici

Le miscele destinate alla realizzazione di materiali compositi sono state pressate in uno stampo cilindrico ad una pressione di 30 MPa realizzando dischi del diametro di 20 millimetri e del peso di circa 0,6 grammi. La pressione richiesta per la pressatura a secco è inferiore ai metodi tradizionali perché la presenza del silicone all'interno delle polveri aiuta la compattazione di queste garantendo un'elevata resistenza del verde, che risulta così facilmente maneggiabile dall'operatore.



Figura 3.2 Il forno a tubo utilizzato per i trattamenti termici. Lo strumento è dotato di due teste in alluminio raffreddate ad acqua.

I trattamenti termici per questi provini sono stati condotti in un forno a tubo Lindberg®, a temperature comprese tra i 1300 °C e 1550 °C, in atmosfera di azoto, che è stato immesso ad una pressione di 0.1 MPa. Per i trattamenti effettuati sulle polveri si è scelto una rampa di salita di 10 °C/min, mentre per i dischi pressati destinati alle prove meccaniche si è preferito optare per una rampa di 5 °C/min e un raffreddamento controllato con discesa di 10 °C/min fino a 1000 °C per evitare possibili cricature dovute a tensioni termiche.

3.1.2 Miscela con silazani per β' -SiAlON drogato con Eu_2O_3

Un'altra parte dell'esperienza è stata dedicata alla preparazione di β' -SiAlON con l'aggiunta di una modesta quantità di Eu_2O_3 , per la realizzazione di fosfori a partire da polimeri preceramici in grado di emettere nel verde, ad una lunghezza d'onda di 538 nm. Come già indicato nel paragrafo 1.6, la struttura del β' -SiAlON è costituito da un reticolo tridimensionale con di tetraedri collegati per i vertici e con canali paralleli lungo la direzione [0 0 1]. Recentemente analisi con il microscopio elettronico ad alta risoluzione hanno dimostrato come gli ioni Eu^{2+} si coordinino nei siti vuoti proprio lungo la direzione sopra indicata. Il punto interessante da citare è che la resa di emissione è strettamente collegata alla concentrazione di ioni Al^{3+} presenti nel reticolo, ossia al valore del parametro di sostituzione z . La presenza di una quantità elevata di ioni Al^{3+} e di O^{2-} è in grado di introdurre distorsioni all'interno del reticolo e modificare il campo dei ligandi attorno agli ioni delle terre rare.

Variando la concentrazione dell'alluminio si altera anche la morfologia della microstruttura del materiale: per valori di $z = 0.1$ i cristalli si presentano come sottili e molto allungati mentre per $z > 0.5$ la grana cristallina tende ad essere più equiassica. Questo effetto è attribuito alla presenza più massiccia di una fase liquida transiente che favorisce fenomeni di dissoluzione, diffusione e precipitazione per la crescita dei cristalli. Per valori di $z > 1$ la morfologia cambia in modo radicale: si osserva la formazione di una morfologia disordinata, composta da alcuni grani allungati e alcuni più tondeggianti, dovuto anche alla contaminazione di SiAlON polytypoidi che si formano come fasi secondarie. Dal punto di vista applicativo quindi, per realizzare led bianchi è conveniente utilizzare β' -SiAlON con valori di z inferiori a 0.5 poiché questi possiedono una maggior purezza di fase, dimensioni delle particelle più fini e maggior uniformità.

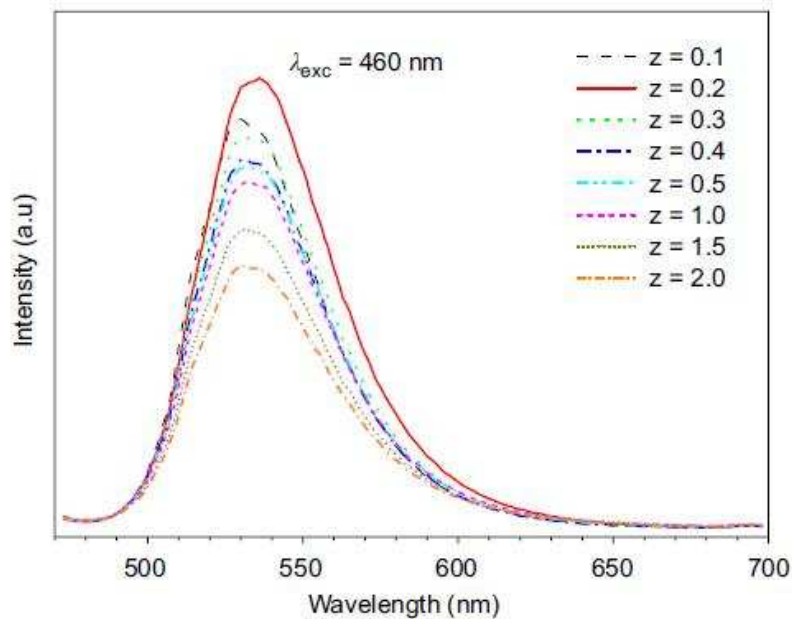


Figura 3.3 Spettri di emissione a temperatura ambiente di campioni di $\text{Eu}_x\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ ($x=0.016$) al variare della concentrazione di Al^{3+} introdotta

Gli spettri di emissione evidenziano la presenza di un picco a lunghezze d'onda comprese tra i 528 e i 536 nm, corrispondente alla transizione degli orbitali $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ dello ione Eu^{2+} . L'intensità di emissione cala con il valore di z poiché durante la sinterizzazione si osserva la formazione di grani cristallini ingrossati e di dimensioni non più omogenee: questo porta a una minor densità di impaccamento ed effetti di scattering più pronunciati, che determina un calo della resa. Per giustificare invece l'aumento della larghezza metà altezza della curva, bisogna investigare la materia su scala atomica: l'introduzione di una quantità elevata di Al_2O_3 all'interno del reticolo che vanno a sostituire il legame Si-N causa un minore rigidità della struttura e quindi un ampliamento della banda di emissione.

3.1.2.1 Materie prime

Per tali motivi per produrre con efficacia fosfori per applicazioni sui LED è necessario preparare β' -SiAlON con valori di z compresi tra 0.1 e 0.5. Per produrre un SiAlON contenente poco ossigeno è preferibile partire da un silazano, polimero

preceramico ad elevato contenuto di azoto. Per le attività di laboratorio sono state utilizzate due diverse tipologie di silazani: il Ceraset PSZ 20 e NN120-20 entrambi prodotti dalla Clariant™.

Il Ceraset PSZ 20 è un polisilazano liquido progettato in modo specifico per la produzione di ceramici derivati dai polimeri (PDC, polymer-derived ceramic). Esso possiede un peso molecolare elevato che gli permette una resa ceramica particolarmente alta. Esso inoltre possiede una viscosità e una bagnabilità adeguata per trattamenti come la CVI o la RTM, potendo fungere sia da matrice ceramica, che fase legante o semplice strato di interfaccia all'interno di un componente.

Se trattato da solo in atmosfera inerte il polimero si trasforma in un residuo amorfo di SiCN a temperature prossime ai 1000 °C mentre a temperature superiori ai 1400 °C il materiale cristallizza diventando un composito SiC/Si₃N₄/C e rimane stabile fino a circa 1800 °C. Nella tabella 3.11 sono riportati i dati tecnici relativi al polimero.

Tabella 3.12 Proprietà chimico-fisiche del Ceraset PSZ 20

Proprietà	Valore
Aspetto	Liquido, Giallo Chiaro
Densità	1.1 g/cm ³
Viscosità	180-750 mPa·s (20 °C)
Frazione di polimero contenuta	100 %
Temperatura di innesco	63.5 °C
Condizioni di stoccaggio	Max 12 mesi a 4°C
Note	Il polimero può rilasciare ammoniaca durante l'utilizzo, inoltre è molto sensibile all'umidità atmosferica

Il polimero NN-120 20 è una soluzione al 20% di Peridropolisilazano (PHPS) in di-n-butiletere e viene utilizzato prevalentemente come rivestimento su superfici metalliche e polimeriche, poiché dopo un curing adeguato è in grado di garantire ricoprimenti densi e resistenti all'usura e alla corrosione atmosferica. Se trattato a temperatura più elevata è in grado di formare rivestimenti silicei con stechiometria SiO_x.

Tabella 3.13 Proprietà chimico-fisiche di NN-120 20

Proprietà	Valore
Aspetto	Liquido trasparente, odore etereo
Densità	0.82 g/cm ³
Viscosità	< 5 mPa·s (20 °C)
Frazione di polimero contenuta	20 %
Temperatura di ignizione	175 °C
Condizioni di stoccaggio	Max 12 mesi a 10 °C
Note	Il polimero reagisce violentemente se mescolato con acqua, pericolo di auto ignizione per rilascio di silani e idrogeno

Gli altri reagenti utilizzati in questa sintesi sono stati nanoparticelle di allumina Aeroxide® ALU C 805, i cui dati sono stati descritti in tabella 3.2, e nano polveri di Eu₂O₃ da utilizzare come drogante per la produzione di fosfori.

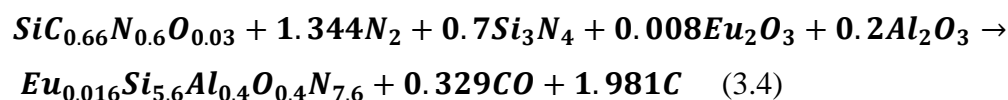
Oltre ai due filler sopra elencati si è utilizzato nano Si₃N₄ amorfo prodotto dalla ABO Swiss Co. Ltd. Nella tecnologia dei polimeri preceramici il nitruro di silicio viene impiegato generalmente come filler passivo unicamente per compensare il ritiro causato dalla pirolisi del polimero stesso. Nell'esperienza realizzata si è cercato invece di utilizzarlo come filler attivo in grado di interagire sia col polimero (che in atmosfera nitrurante cristallizza proprio come Si₃N₄) che con gli altri filler, grazie alle dimensioni nanometriche e allo stato amorfo che lo rendono particolarmente reattivo. Le caratteristiche più importanti del reagente sono riportate in tabella 3.13.

La prima reazione è stata sviluppata con il polimero PSZ 20, ipotizzando una resa ceramica del 70 %. Il residuo ceramico che si ottiene è composto di un vetro SiCN contaminato con ossigeno con stechiometria $SiC_{0.66}N_{0.6}O_{0.03}$.

Tabella 3.14 Proprietà del Si₃N₄ amorfo prodotto dalla ABO Swiss Co. Ltd.

Proprietà	Valore
Purezza	97.5-99%
Quantità di ossigeno	0.7-1%
Silicio libero	< 0.4%
Dimensioni medie	20 nm
Area specifica superficiale	115 m ² /g
Densità apparente	0.05 g/cm ³
Colore	Bianco

Da questa è possibile sviluppare la seguente reazione chimica, che considera come prodotto principale β'-SiAlON con z = 0.4 e garantisce un rapporto 1:2 tra polveri e polimero. Nel considerare la quantità di Eu₂O₃ da introdurre si è utilizzato il modello sviluppato da J.H. Ryu et al.¹⁷ Il parametro ottimale per l'emissione dei fosfori sarebbe z = 0.2; tuttavia non è possibile inserire una quantità di allumina troppo bassa poiché si rischia di rimanere con Si₃N₄ non reagito dopo il trattamento termico.



Che si traduce nei rapporti ponderali espressi nella ricetta E1.

Tabella 3.15 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta E1

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	5 g
Aeroxide® ALU C 805	0.455 g
Si ₃ N ₄ amorfo	2.188 g
Nano Eu ₂ O ₃	0.0629 g

A partire dalla reazione 3.4 si sono sviluppate altre due ricette parallele: nella prima, chiamata Y1, il nano Eu₂O₃ è stato sostituito con nano polveri di Y₂O₃ per studiare gli effetti di un sintering aid nei processi di sinterizzazione, in quanto l'Yttria ad alte temperature forma una film vetroso a bordo grano che promuove la reazione di

sinterizzazione per flusso viscoso. Nella seconda variante, denominata E2, si è preferito utilizzare una miscela (50-50) dei due silazani per avere un minor residuo carbonioso dopo il trattamento termico. Avere troppo carbonio libero, infatti, è dannoso perché abbassa la resa di conversione dei fosfori a causa delle impurezze presenti nel reticolo. Per questo motivo si è preferito aggiungere un certo contributo di NN-120 20, che non presenta carbonio nella catena polimerica.

Tabella 3.16 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta Y1

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	5 g
Aeroxide® ALU C 805	0.455 g
Si ₃ N ₄ amorfo	2.188 g
Nano Y ₂ O ₃	0.185 g

Tabella 3.17 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta E2

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	2.5 g
NN-120 20	12.5 g
Aeroxide® ALU C 805	0.455 g
Si ₃ N ₄ amorfo	2.188 g
Nano Eu ₂ O ₃	0.0629 g

Parallelamente, i silazani sono stati utilizzati miscelati a carburo di silicio nanometrico per la realizzazione di compositi a matrice ceramica con una fase legante a base SiAlON e in seguito caratterizzati meccanicamente, osservando le possibili differenze microstrutturali utilizzando due polimeri preceramici e ottenendo le stesse fasi cristalline. Accanto alle miscele descritte in 3.5 e 3.11 sono state realizzate due diverse formulazioni a partire dai silazani: una per realizzare una fase legante β' -SiAlON ricca di alluminio e utilizzando γ -Al₂O₃ come filler nanometrico, mentre una seconda che prende spunto dalla ricetta di tabella 3.16 per aver un β' -SiAlON con un valore inferiore del parametro di sostituzione. I dettagli delle quantità utilizzate sono riportate nella tabelle 3.18 e 3.19.

Tabella 3.18 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta C3

Reagente	Quantità
Carburo di silicio (300 nm)	10.3 g
Ceraset PSZ 20	3 g
Aeroxide® ALU C 805	1.5 g

Tabella 3.19 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta C4

Reagente	Quantità
Carburo di silicio (300 nm)	17.5 g
Ceraset PSZ 20	5 g
Aeroxide® ALU C 805	0.455 g
Si ₃ N ₄ amorfo	2.188 g
Nano Y ₂ O ₃	0.185 g

3.1.2.2 Miscelazione

I silazani sono polimeri estremamente sensibili all'umidità atmosferica: infatti l'acqua intacca le catene polimeriche strappando gli atomi di azoto, con conseguente sviluppo di ammoniaca. Per questo motivo il loro utilizzo è estremamente delicato e necessita di una procedura standardizzata per garantire la migliore ripetibilità sui risultati sperimentali ottenibili.

Il primo passaggio è quello di inserire tutte le polveri necessarie all'esperimento all'interno di un palloncino di vetro e poi chiudere il tutto all'interno di una stufa, a 200 °C per dodici ore. Questa operazione si rende necessaria perché le nano particelle, avendo un'elevata superficie specifica, possono contenere acqua assorbita dall'umidità atmosferica che quindi dev'essere rimossa. Dopo il periodo di pre trattamento, il palloncino viene chiuso con il proprio tappo e rubinetto (opportunamente ingrassati per permettere poi al gas di fluire all'esterno del contenitore) mentre è ancora all'interno della stufa, per evitare qualsiasi contaminazione con l'ambiente esterno. Mentre si porta la temperatura all'interno della stufa a 120 °C, per evitare che il vetro possa subire shock

termici una volta estratto, si prepara una soluzione in un bicchiere da 40 ml da collocare sull'agitatore magnetico con composizione riportata nella tabella 3.20.

Tabella 3.20 Composizione della soluzione di partenza nel trattamento con i silazani

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	1 g
Esano (o Toluene)	15 cc
Oleilamina	15 gocce
Note	Le quantità descritte da Y1, E1 ed E2 vanno ricalcolate opportunamente secondo la quantità di polimero utilizzato

Per evitare un degrado del polimero il solvente utilizzato dev'essere anidro e ad elevata purezza: la scelta ricade quindi sull'esano (con temperatura di ebollizione a 69 °C) o sul toluene, che garantisce una miglior dispersione delle polveri a fronte di una temperatura di ebollizione più elevata (110 °C). Le polveri di Si_3N_4 amorfo risultano le più critiche da disperdere in modo omogeneo: per questo motivo si aggiunge alla soluzione una quantità esigua di oleilamina, in grado di cappare con i suoi gruppi amminici le particelle di nitrato impedendo la formazione di aggregati all'interno della dispersione. A questo punto si lascia sonicare il tutto alcuni minuti finché il polimero non si scioglie completamente nel solvente. Si estrae quindi il palloncino dalla stufa con il rubinetto chiuso e lo si collega ad un flusso vigoroso di argon, come rappresentato nella figura 3.4.

L'immissione di gas inerte permette la rimozione dell'aria presente nel recipiente e mantenere questo in sovrappressione per evitare l'ingresso di aria e umidità dall'esterno. Dopo aver gasato le polveri quando queste sono ancora calde, le si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si versa la soluzione precedentemente preparata all'interno del palloncino. Si mantiene il tutto in agitazione magnetica per alcuni minuti, alternandolo con intervalli al sonicatore, per garantire una dispersione omogenea e priva di aggregati. Dopo circa quindici minuti di agitazione la barbotina ottenuta viene versata all'interno di ciotole di alluminio, pronta per il trattamento termico.



Figura 3.4 Palloncino contenente le polveri collegato ad un flusso di argon. È importante che il tappo non venga chiuso totalmente per permettere una fuoriuscita al gas immesso

3.1.2.3 Trattamenti termici

Mentre si effettua la preparazione della dispersione il forno dev'essere già acceso e mantenuto per un'ora alla temperatura di 200 °C mantenendolo in flusso di azoto per permettere la rimozione di umidità residua e rimuovere tutto l'ossigeno all'interno della fornace. I campioni vengono quindi inseriti all'interno del tubo per il trattamento di cross-linking, portandoli a 350 °C in venti minuti con un tempo di permanenza di un'ora. In questo modo il polimero reticola completamente e si ha la possibilità di macinare manualmente il residuo per poi effettuare il trattamento termico vero e proprio sulle polveri. È importante controllare periodicamente nel circuito di uscita del gas la presenza di solvente che condensa nelle parti fredde del forno. Questo può ostacolare il regolare flusso del gas e quindi è necessario staccare provvisoriamente il tubo e rimuovere il liquido in eccesso.

Per il materiale destinato alla pressatura questo curing è eccessivo poiché le polveri non hanno la fluidità necessaria ad essere stampate. In alternativa si è sviluppato quindi un trattamento con una rampa di salita a 10 °C/min fino a 250 °C e trenta minuti di permanenza. In questo modo il polimero non è reticolato completamente e può essere pressato con maggior facilità, presentando una viscosità minore rispetto al caso

precedente. Anche in questo caso si sono realizzati dischi del diametro di 20 mm del peso di 0.5 e di spessore di circa 1 mm. Si è cercato di non realizzare campioni troppo spessi per avere una nitrurazione uniforme lungo lo spessore e non aver differenze microstrutturali. Con questa modalità di trattamento le polveri vanno pressate e infornate nel minor tempo possibile, poiché il polimero risulta ancora reattivo, liberando ammoniaca al contatto con l'atmosfera e degradando le proprie caratteristiche.

Per rendere stabile in atmosfera il polimero caricato con filler è necessario dopo la reticolazione effettuare un trattamento di pre-ceramizzazione, che consiste nel portarlo ad una temperatura di 850 °C (10 °C/min) per un'ora di mantenimento in atmosfera di N₂. In questa fase il materiale si trasforma in un residuo amorfo SiCN con carbonio grafítico libero, come riportato nel diffrattogramma di figura 3.5.

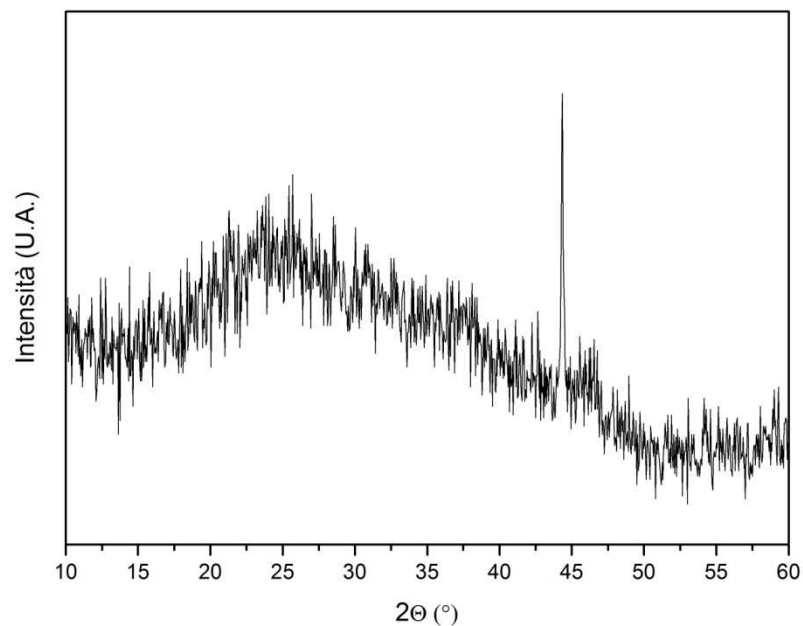


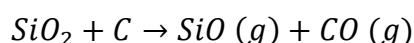
Figura 3.5 Spettro di E1 dopo un trattamento di 850 °C per un'ora. Si osserva la caratteristica gobba amorfa del vetro SiCN e la presenza di carbonio libero, come testimoniato dal picco presente a 44°

A questo punto è possibile effettuare i trattamenti termici ad alta temperatura per favorire la cristallizzazione del materiale, che nell'esperienza condotta sono stati effettuati a temperature comprese tra i 1400 °C e i 1600 °C con rampa termica di 10

°C/min, mentre per favorire i meccanismi di sinterizzazione i dischi pressati hanno subito una rampa di 5 °C/min.

3.1.3 Effetto del rapporto polimero/filler su miscele con silazani per β' -SiAlON

Nell'ultima parte dell'esperienza di laboratorio, sono state condotte delle analisi su diverse composizioni di β' -SiAlON, atte ad identificare il ruolo del rapporto tra polimero e filler sulle fasi cristalline formatesi dopo trattamenti termici in un range di temperatura compreso tra 1300 e 1600°C, osservando come sia decisivo il ruolo del carbonio residuo all'interno della struttura. Esso infatti è responsabile della reazione



che provoca l'alterazione del contenuto di silice e quindi modifica le fasi cristalline altrimenti previste.

3.1.3.1 Materie prime

Per lo sviluppo delle miscele si è utilizzato il silazano Ceraset PSZ 20® e nano particelle di Aeroxide® ALU C 805, per le cui caratteristiche è possibile far riferimento ai paragrafi precedenti. Per comprendere l'interazione tra polimero e filler si sono analizzate tre composizioni diverse, con un rapporto tra polimero e filler di 1.6, 2 e 3 rispettivamente, denominate S1, S2 ed S3, che dovrebbero sviluppare tre diverse fasi Sialon con diverso valore di z. Si riportano di seguito le composizioni delle fasi cristalline previste e delle miscele da realizzare.

Tabella 3.21 Composizioni di β' -SiAlON previste per le tre miscele investigate

Ricetta	Residuo preceramico	Filler	Fase Sialon Prevista
S1	$SiC_{0.66}N_{0.6}O_{0.03}$	Nano Al_2O_3	$Si_{3.33}Al_{2.67}O_{2.67}N_{5.33}$ (z=2.67)
S2	$SiC_{0.66}N_{0.6}O_{0.03}$	Nano Al_2O_3	$Si_{3.75}Al_{2.25}O_{2.25}N_{5.75}$ (z=2.25)
S3	$SiC_{0.66}N_{0.6}O_{0.03}$	Nano Al_2O_3	$Si_{4.29}Al_{1.71}O_{1.71}N_{6.29}$ (z=1.71)

Tabella 3.22 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta S1

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	3 g
Aeroxide® ALU C 805	1.875 g

Tabella 3.23 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta S2

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	3 g
Aeroxide® ALU C 805	1.5 g

Tabella 3.24 Quantità di reagenti necessari per la Ricetta S3

Reagente	Quantità
Ceraset PSZ 20	3 g
Aeroxide® ALU C 805	1 g

3.1.3.2 Miscelazione

Le tecniche utilizzate per la miscelazione sono le stesse riportate nella sezione 3.1.2.2, poiché in entrambi i casi si sono utilizzati gli stessi reagenti. Per aver una miglior ripetibilità sui risultati è possibile gestire l'utilizzo di più palloncini contemporaneamente utilizzando uno sdoppiatore per il flusso di gas come riportato in figura 3.6.

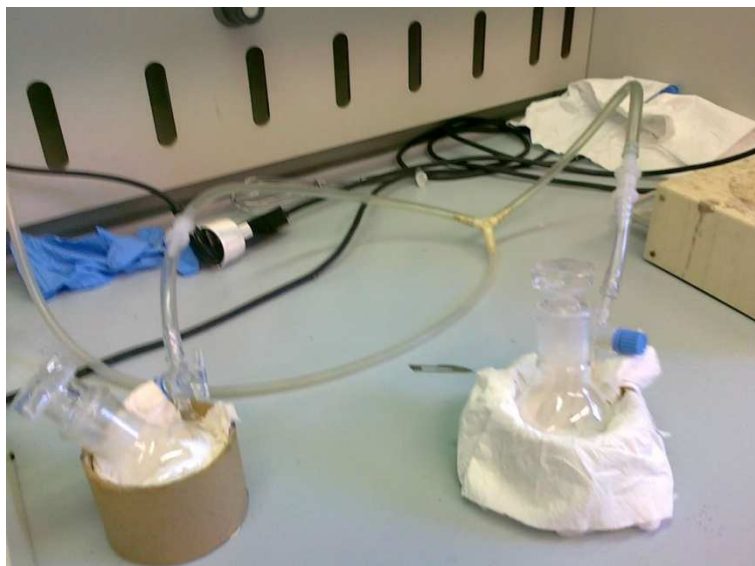


Figura 3.6 Utilizzo di due palloncini per il trattamento di silazani, impiegando due linee parallele di gas Argon

3.1.3.3 Trattamenti termici

I trattamenti termici preliminari di reticolazione per le dispersioni sono gli stessi indicati nel paragrafo 3.1.2.3, mentre i trattamenti ad alta temperatura hanno interessato un range compreso tra i 1300 e i 1600 °C, per poter meglio comprendere l'evoluzione strutturale del materiale.

3.2 Caratterizzazione dei materiali

3.2.1 Analisi Difrattometriche

La diffrazione di raggi X è attualmente una delle tecniche più importanti per lo studio dei materiali cristallini. Essa sfrutta le interazioni tra radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, quali sono i raggi X, e il reticolo atomico del materiale in esame.

I raggi X sono onde elettromagnetiche della stessa natura della luce visibile, ma con lunghezza d'onda molto più piccola: 0.5-2.5 Å contro i circa 6000 Å della luce visibile.

Essi vengono prodotti in un tubo radiogeno sotto vuoto, in seguito al passaggio di corrente in un filamento di tungsteno che per effetto termoionico emette elettroni. Il filamento è posto tra due elettrodi ad alta differenza di potenziale, di conseguenza gli elettroni prodotti subiscono una netta accelerazione dall'elettrodo catodo verso l'anodo bersaglio. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia cinetica e al punto d'impatto vengono prodotti raggi X che si irradiano in tutte le direzioni. Quasi tutta l'energia cinetica viene convertita in calore, soltanto meno dell'1% viene trasformata in radiazione che consiste in un insieme di diverse lunghezze d'onda.

Per bassi valori di tensione applicata la radiazione X viene prodotta in uno spettro di frequenze continuo, ed è chiamata radiazione *continua* o *bianca*. Per tensioni maggiori di un certo valore critico (tipico dell'elemento bersaglio) a certi valori della lunghezza d'onda, appaiono dei picchi stretti sovrapposti allo spettro continuo detti *linee caratteristiche* del materiale usato come bersaglio. L'origine di queste linee sta negli atomi del bersaglio: se uno degli elettroni bombardanti ha energia sufficiente per espellere un elettrone K, uno degli elettroni più esterni cade immediatamente nello spazio rimasto disponibile e l'atomo emette un quanto, di lunghezza d'onda definita. In base al materiale usato come bersaglio, quindi, si avrà un fascio di raggi X con un certa lunghezza d'onda.

I raggi X possono interagire con la materia in due modi:

- La materia può assorbire i raggi X in seguito all'interazione di questi con gli atomi, che determineranno transizioni allo stato eccitato ed un aumento di temperatura del materiale. Nel caso dei raggi X, l'elevata energia con cui colpiscono la materia provoca l'espulsione di un elettrone per effetto fotoelettrico da parte dell'atomo con cui interagiscono;
- Diffusione (scattering): la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde ad essa associate variano la loro direzione di propagazione. Tale variazione può avvenire con uno scambio di energia tra fotoni e materia (scattering anelastico) o senza scambio di energia (scattering elastico).

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente, in quanto la diffusione nasce dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano su vari piani atomici. Per manifestarsi, ovviamente, richiede la presenza di un ordine a lungo raggio nella struttura del materiale analizzato.

Quando il fascio di raggi X incontra il reticolo cristallino, le onde diffratte o secondarie possiedono un'intensità che è variabile a seconda dell'interferenza che avviene lungo la

direzione percorsa dal fascio. L'interferenza è un fenomeno legato alla natura ondulatoria delle onde che vengono a coincidere nel tempo e nello spazio, e può essere di tre tipi:

- Interferenza costruttiva: l'onda risultante avrà un'intensità doppia grazie all'assenza di sfasatura che porta a sommare l'intensità delle due onde;
- Interferenza intermedia: la sfasatura è compresa tra 0 e $\lambda/2$ e da questa dipenderà il calo di intensità
- Interferenza distruttiva: le onde si trovano in opposizione di fase e l'onda risultante sarà nulla.

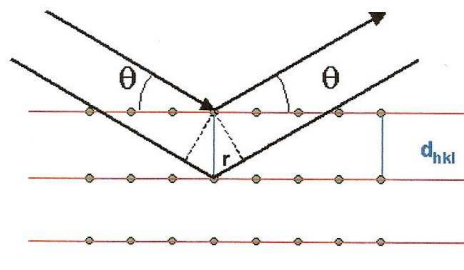


Figura 3.7 Riflessione alla Bragg dei raggi incidenti

Nel reticolo cristallino, gli atomi fungono da sorgenti secondarie di radiazione, che darà interferenza costruttiva se si verificherà la relazione

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

nota come *Legge di Bragg*. Una famiglia di piani reticolari, quindi, sarà in grado di produrre una riflessione costruttiva dei raggi X lungo le direzioni dettate da tale legge.

Nell'esperienza in laboratorio si è utilizzato un diffrattometro Bruker AXS D8 Advance (Bruker, Germania). La geometria del dispositivo utilizzato non è quella classica di Bragg-Brentano, nota anche come configurazione $\theta/2\theta$, nella quale ad ogni spostamento del portacampioni di uno step angolare $\Delta\theta$ corrisponde sempre uno step angolare del contatore di $2\Delta\theta$.



Figura 3.8 Strumento utilizzato per la diffrattometria a raggi x

Nel caso in esame si è utilizzata invece un' apparecchiatura con una configurazione θ/θ , nella quale il portacampioni con la polvere rimane fisso al centro mentre il tubo radiogeno e il rivelatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare $\Delta\theta$ rispetto all'orizzonte.

La radiazione utilizzata è la $\text{CuK}\alpha$, ovvero quella relativa alla transizione $\text{K}\alpha$ del rame, di lunghezza d'onda $\lambda=1,541874 \text{ \AA}$. La tensione viene impostata ad un valore di 40 kV, con un'intensità di corrente elettrica di 40 mA. Questo tipo di sorgente, con l'anodo in rame, è una delle più comunemente utilizzate in diffrattometria.

Per effettuare le analisi le polveri, dopo aver effettuato il trattamento termico, sono state distribuite su un porta campioni in alluminio, facendo attenzione a rendere la superficie omogenea e priva di rilievi; se così non fosse infatti i raggi X risulterebbero riflessi secondo un angolo impreciso portando quindi alla costruzione di un diffrattogramma errato.

Nell'esperienza di laboratorio si sono effettuate misurazioni nell'intervallo 2θ compreso tra i 15° e 60° con un incremento di 0.05° ogni tre secondi.

Il primo scopo delle analisi con i raggi x è individuare le fasi cristalline all'interno del provino mettendo a confronto il diffrattogramma ottenuto con un database cristallografico (Powder Diffraction File-2, ICDD, Newtown Square, PA, USA) grazie al programma open-source "Match!" (Crystal Impact GmbH, Bonn, Germany), che permette di confrontare la corretta sovrapposizione dei picchi tra il dato sperimentale e spettri disponibili in letteratura, valutando anche in prima istanza la percentuale delle diverse

fasi cristalline presenti. La ricerca dei dati in letteratura si è svolta filtrando tutti le informazioni presenti e mantenendo solo le composizioni mineralogiche che contenevano gli elementi presenti nella miscela di partenza. Il software è in grado di convertire l'output dello strumento, che restituisce l'angolo di incidenza a cui viene rilevato il picco, in spaziatura tra i piani atomici (espressi in nanometri) utilizzando la legge di Bragg. Per riprodurre l'evoluzione strutturale delle fasi cristalline i file immagine (.raw) sono stati convertiti in tabelle di dati (.dat) con il programma "ConvX" e successivamente importati e analizzati con il software Origin 8.1 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

3.2.2 *Misure di Densità*

Sui campioni destinati alle prove meccaniche sono stati effettuati dei test per la misura della densità e della porosità aperta e chiusa con il principio di Archimede secondo la norma ASTM C 373. Per le misurazioni si è utilizzato un apparecchio simile a quello riportato in figura 3.9.

Per avere un'indicazione con una certa attendibilità statistica sulla densità apparente del materiale da investigare, è necessario effettuare il test su almeno cinque campioni, che vanno opportunamente numerati in ordine progressivo prima di iniziare le misurazioni. I provini vengono quindi immersi in acqua distillata bollente per circa un'ora in modo che assorbano per capillarità l'acqua nella porosità presente.

Successivamente si lascia raffreddare il bicchiere che li contiene, aggiungendo acqua a temperatura ambiente e senza rimuoverli dal bicchiere, per evitare possibili danneggiamenti dei campioni stessi. È bene selezionare provini che non possiedano crepe o irregolarità evidenti. Dopo aver lasciato raffreddare il bicchiere per circa un'ora si può procedere con le analisi.

All'interno del bicchiere è importante avere acqua distillata priva di bolle, che possono disturbare la misura, e che devono essere rimosse collocando il recipiente nel sonicatore prima di iniziare i rilevamenti.

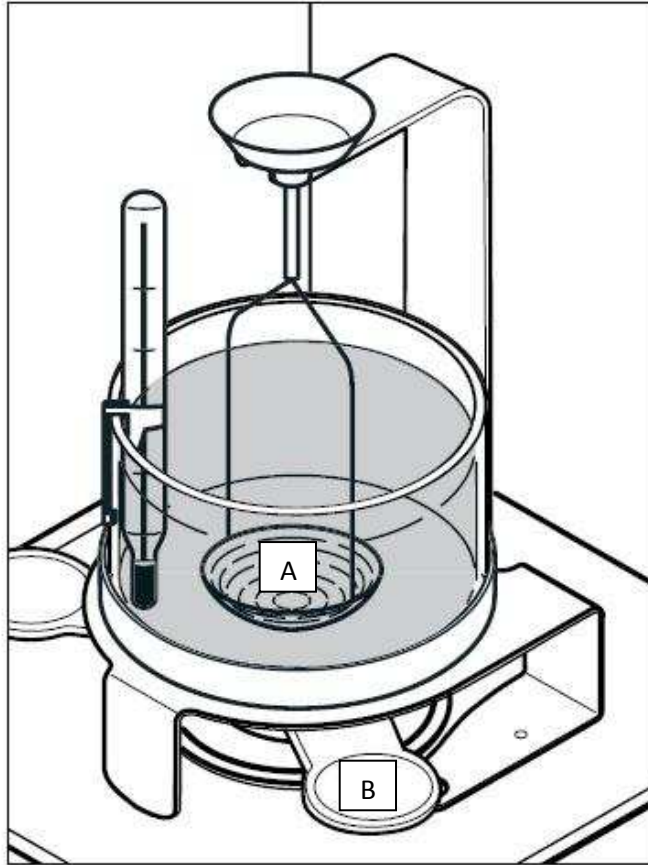


Figura 3.9 Bilancia utilizzata per le misure di densità: in (A) è indicata la zona per determinare il peso in acqua del componente mentre in (B) dove individuare il peso a secco.

La prima misura che si effettua è il peso in acqua del provino saturo (indicato in seguito con S) che si effettua ponendo il campione nel punto A e aspettando che la bilancia si stabilizzi su un valore preciso. Successivamente si esegue la tara della bilancia e si ripete la misura anche per gli altri campioni.

Il secondo livello è pesare i provini per valutare il peso saturo d'acqua (indicato con M), dove i frammenti del materiale vengono collocati nel punto B indicato in figura. Per fare questo si prelevano i campioni dal bicchiere e se ne asciuga la superficie con un panno umido; infatti una superficie asciutta potrebbe assorbire acqua per capillarità dall'interno del provino falsando così il risultato della misura. Dopo aver effettuato anche questa serie di misure, tutti i campioni vengono inseriti all'interno di una stufa e lasciati a 200 °C per un'ora, in modo che tutta l'acqua presente possa essere eliminata. L'ultimo stadio è quello di determinare il peso a secco (rappresentato con D) dei frammenti, determinato pesando i provini nel punto (B) della bilancia dopo averli estratti dalla stufa.

Una volta ricavati i tre valori è possibile ricavare numerose indicazioni sulla porosità del materiale, alcune delle quali vengono riportate nella tabella 3.25.

Tabella 3.25 Proprietà determinabili dalla misura di densità con il metodo di Archimede

<i>Volume</i>	<i>Porosità apparente</i>	<i>Densità apparente</i>	<i>Assorbimento d'acqua</i>	<i>Densità specifica apparente</i>
$V=M-S$	$(M-D)/V$	D/V	$(M-D)/D$	$D/(D-S)$

3.2.3 Analisi termica differenziale

Le analisi termiche comprendono un gruppo di tecniche dove una proprietà fisica di una sostanza viene misurata come una funzione della temperatura, mentre il materiale da investigare viene sottoposto ad una rampa termica controllata. Nell'analisi termica differenziale si misura la differenza di temperatura che si sviluppa fra il campione un riferimento che si considera inerte nell'intervallo di temperatura utilizzato, mentre vengono sottoposti al medesimo trattamento termico.

L'analisi termica differenziale (in inglese "differential thermal analysis" da cui l'acronimo DTA) coinvolge quindi un provino e uno standard scaldati o raffreddati nelle stesse condizioni e registra qualunque tipo di variazione riportandola in funzione della temperatura o del tempo. Prima dell'utilizzo del sistema con un campione, è necessario effettuare una baseline dello standard e successivamente procedere con la misura.

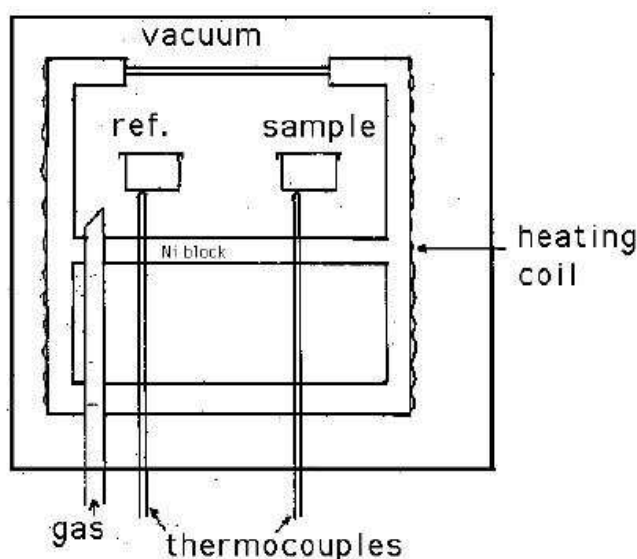


Figura 3.10 Illustrazione schematica di una cella per la DTA

Un sistema per l'analisi termica differenziale è composto (vedi schema di figura 3.10) da:

1. Un contenitore per il campione e per lo standard, normalmente in allumina, che poggiano sulle termocoppie, il cui compito è quello di rilevare differenze di temperatura durante il programma di trattamento;
2. Gli elementi riscaldanti;
3. Un sistema per il controllo della temperatura;
4. Un sistema per la registrazione dei dati, che converte il segnale elettrico inviato dalle termocoppie in un foglio dati che viene poi registrato in un database.

È importante che gli elementi riscaldanti siano in grado di mantenere la temperatura omogenea in tutta la camera, in modo che i due crogioli siano effettivamente alla stessa temperatura e inoltre siano rapidi a modificare la propria temperatura seguendo le indicazioni fornite dal programma di controllo. Dall'altra parte il sistema di registrazione dei dati deve avere un livello di acquisizione molto elevato (nell'ordine dei KHz) per riprodurre variazioni rapide del set-up.

Le termocoppie non devono essere poste in contatto diretto con il campione per evitare possibili contaminazioni o degrado del sensore che determinano la compromissione dell'acquisizione del segnale.

I dati ricavati da un'analisi DTA forniscono dei valori indicativi sulle temperature di trasformazione indicati con picchi endo- o esotermici ma non devono essere presi come riferimenti assoluti. Infatti i trattamenti effettuati su polveri normalmente non sono rappresentativi per campioni massivi. Ad esempio, l'ambiente esterno, la composizione e la superficie specifica delle polveri sono tutti parametri che influenzano la temperatura a cui avvengono le transizioni osservabili in una curva DTA. Anche la velocità di riscaldamento ha un peso importante nel risultato perché da questa dipendono le trasformazioni durante il riscaldamento del campione.

Normalmente una curva DTA è composta da una serie di picchi esotermici o endotermici a seconda che si osservino delle emissioni o assorbimenti di calore diversi rispetto allo standard utilizzato. Poiché la termocoppia non è posta in contatto con il provino, bisogna considerare un certo ritardo tra la temperatura a cui si osserva il picco e il valore reale a cui la trasformazione avviene.

Nell'attività di laboratorio sono state fatte analisi in azoto fino ad una temperatura di 1500 °C con un strumento DTA/TGA, STA409 (Netzsch GmbH, Selb, Germany).

3.2.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione, comunemente indicato con l'acronimo SEM dall'inglese Scanning Electron Microscope, è un tipo di microscopio elettronico.

Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il provino. Dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il fascio non è fisso ma viene fatto *scandire*: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere. La struttura schematica di un microscopio elettronico a scansione viene riportata in figura 3.11.

La struttura del microscopio dimostra una certa complessità dello strumento composto da una serie di elementi fondamentali:

- Una sorgente (o cannone elettronico) dove il fascio elettronico viene accelerato attraverso la colonna;
- Una serie di lenti elettroniche (lenti a condensatore) che regolano il diametro del fascio per mettere a fuoco il campione;
- Una serie di aperture, costituiti da microfori su un film metallico, attraverso le quali passa il fascio alterando le proprie proprietà;
- Controllo sulla posizione del campione, lungo i tre assi principali e con la possibilità di ruotare il provino lungo il proprio asse;
- Un'area di interazione tra fascio e campione che genera numerosi tipi di segnale e che può essere processata per restituire immagini o spettri;
- Tutte le strutture sopra citate devono essere sempre mantenute in alto vuoto.

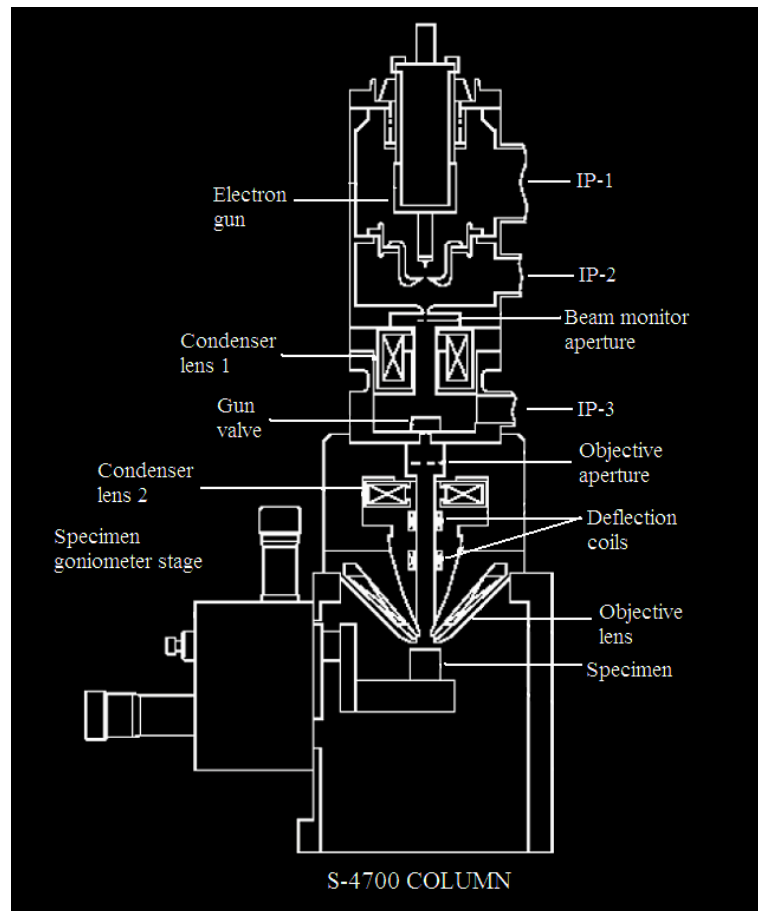


Figura 3.11 Schematizzazione di una colonna di un microscopio a scansione elettronica

I microscopi possono avere diverse tipologie di cannone elettronico, il cui requisito è quello di garantire un fascio stabile con energia regolabile. Esistono tre sorgenti principali: le sorgenti in tungsteno, in esaboruro di lantanio (LaB_6) o quelle ad emissione di campo FEG (Field emission gun).

Nell'esperienza di laboratorio è stato utilizzato uno strumento con sorgente FEG (FEI Quanta 200 FEG, FEI Company, The Netherlands). Questo tipo di cannone sfrutta il fenomeno quantistico dell'effetto tunnel, scoperto nel 1920 dagli scienziati Fowler e Nordheim. La struttura di una sorgente FEG viene riportata in figura 3.12.

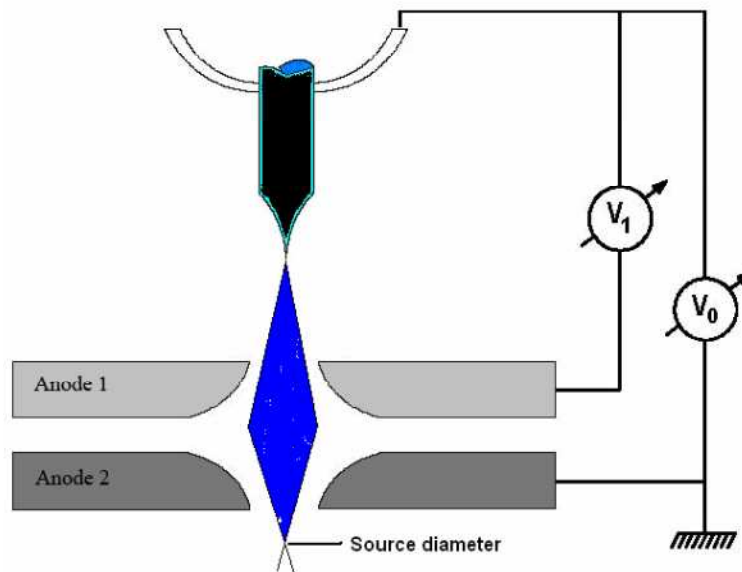


Figura 3.12 Schematizzazione di un catodo FEG

Un catodo FEG consiste di una punta in tungsteno con un diametro inferiore ai 100 nm. Si instaura una prima differenza di potenziale tra la punta e il primo anodo che sviluppa un campo elettrico, concentrato sulla punta metallica, che permette l'estrazione di elettroni generando una corrente. La differenza di potenziale tra la punta e il secondo anodo determina l'accelerazione degli elettroni. Più velocemente gli elettroni vengono accelerati lungo la colonna, maggior energia cinetica possiedono e più elevato è il loro potere penetrante nella materia.

Le immagini ottenute con una sorgente FEG sono di qualità superiore rispetto agli strumenti tradizionali, poiché riescono a garantire un segnale con meno rumore e maggior luminosità, come evidenziato nel confronto riportato in tabella 3.23.

Tabella 3.23 Confronto tra le diverse sorgenti disponibili per un SEM

	Tungsten	LaB ₆	Thermal FEG	Cold FEG
Brightness (A/cm ² str)	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸	10 ⁸
Lifetime (hrs)	40-100	200-1000	>1000	>1000
Source Size	30-100 um	5-50 um	<5 nm	<5 nm
Energy Spread (eV)	1-3	1-2	1	0.3
Current Stability (%hr)	1	1	5	5
Vacuum (Torr)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹¹

3.2.5 Prove meccaniche per valutare la resistenza a flessione

I materiali ceramici sono generalmente fragili; pertanto non è possibile ottenere parametri attendibili riguardo la loro resistenza a trazione come nel caso dei metalli. Per avere quindi un'idea della resistenza del materiale è opportuno operare una serie di test su diversi campioni della medesima formulazione per avere dei dati statistici da poter interpretare. In maniera rigorosa bisogna quindi ricordare che nei materiali fragili, dove la deformazione plastica non è possibile, ad una lunghezza di difetto si associa un carico critico: se i difetti possono variare in un certo intervallo, anche la resistenza non è definita da un singolo valore, ma da un intervallo, più o meno ampio. Ecco che poter determinare in maniera probabilistica la resistenza di un materiale ceramico bisogna ricorrere alla statistica di Weibull, che identifica la probabilità di sopravvivenza come la frazione di campioni uguali di volume V_0 che sopravvivono ad un dato carico σ .

Per i materiali fragili, inoltre, non è possibile effettuare una comune prova a trazione come su un provino metallico: infatti durante l'operazione di fissaggio del campione le ganasce con cui lo si afferra produrrebbero delle scalfiture sulla superficie del provino che influenzerebbero poi il valore di resistenza ottenuto. Per superare allora tali problematiche si ricorre alla prova a flessione, dove il materiale viene appoggiato su dei supporti, evitando così qualsiasi tipo di organo di presa. Durante questo test il provino viene deformato in modo che una parte della superficie sia posta in trazione.

Esistono diverse modalità per testare un materiale ceramico a flessione; i campioni sviluppati in laboratorio sono stati sottoposti al test flessionale delle quattro sfere, in inglese "Ball on three Ball test" (con acronimo B3B) in collaborazione con l'università di Brema.

I test biassiali sui materiali fragili possiedono degli innegabili vantaggi rispetto ai test uniassiali tradizionali a tre e a quattro punti. Ad esempio è più facile la preparazione dei campioni, si evitano eventuali carichi di punta e lo stato tensionale che si genera è molto simile a quello che può verificarsi anche in esercizio, ad esempio per shock termico. Negli ultimi anni si sono sviluppati numerose metodologie per test biassiali; tra questi sicuramente il "ball on three ball test" è il più semplice: il disco da testare viene appoggiato su tre palle e caricato assialmente dalla parte opposta con una quarta sfera. In questo sistema sono tollerati anche una non perfetta planarità delle facce del disco e la finitura superficiale non incide in modo evidente sui risultati. D'altra parte tuttavia risulta

più complesso definire una modellazione matematica esatta dello stato tensionale agente sul pezzo. Questo tipo di test quindi risulta molto rapido ed è ideale anche per fare il controllo qualità nella produzione industriale.

Esistono numerose approssimazioni analitiche per stimare il campo di tensione che si genera sul provino ma risultano inadeguate per alcune ragioni. In primis tutte le teorie si basano sulle approssimazioni di piastre simmetriche in parete sottile che prevedono un'ampiezza infinita della tensione di trazione opposta al punto di applicazione del carico, che viene modellata come una forza puntuale. Con la tecnica degli elementi finiti è possibile dimostrare che tutte le teorie sbagliano la dipendenza dello sforzo in relazione al raggio di contatto tra il disco e la sfera che applica il carico.

Per descrivere al meglio lo stato tensionale generato è bene strutturare un'analisi agli elementi finiti, dove si considera l'evoluzione delle tensioni meridiane e circonferenziale in un sistema di coordinate polari e lungo lo spessore del disco. Per semplificare il problema è opportuno fare alcune ipotesi semplificative:

- Il centro delle sfere inferiori è fisso nelle posizioni di partenza;
- Le sfere inferiori possiedono lo stesso raggio della sfera superiore e sono realizzate con lo stesso materiale;
- Il centro della sfera superiore è libero di muoversi solo lungo la direzione y del piano del disco per variare il punto di applicazione del carico;
- Le sfere inferiori toccano il disco in tre punti, unendo i quali si ottiene un triangolo rettangolo.

La situazione simulata viene riportata nella figura 3.13.

Da una prima analisi con la simulazione numerica, si osserva come il massimo stato di trazione sia presente solo al centro del disco, mentre grazie alla presenza delle tre sfere il campo tensionale presenta una certa simmetria di distribuzione. Alle estremità del disco, dove il provino tocca i supporti inferiori, si assiste alla presenza di uno stato tensionale di compressione.

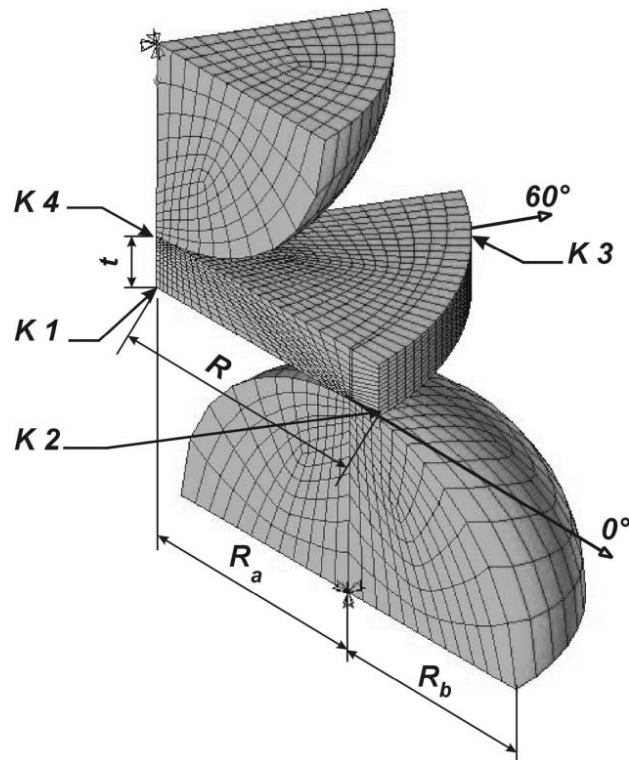


Figura 3.13 Il modello del test B3B riportato agli elementi finiti; sfruttando la simmetria del sistema è possibile rappresentare solo un sesto della struttura totale. I punti determinati con K indicano le direzioni lungo le quali si è investigato l'andamento delle tensioni principali

Lungo la direzione a 0° tra il punto K1 e K2 (figura 3.14a) la componente di tensione tangenziale $\sigma_{\varphi\varphi}$ è numericamente uguale alla componente radiale σ_{rr} in un ampio intervallo lungo il raggio del disco, tendendo ad un stato biassiale asimmetrico a metà del disco stesso. Il contributo assiale σ_{zz} rimane nullo in questa regione, finchè si considera la superficie libera. Quando si osserva il contatto tra il provino e la sfera di supporto inferiore (at $r/R = 0.87$, per la geometria della prova analizzata), nascono componenti di sforzi compressivi di valore elevato. Come noto dalla teoria del contatto di Hertz, nell'area di contatto si sviluppano anche tensioni radiali e tangenziali. Se le sfere di supporto hanno raggio piccolo, queste tensioni possono essere anche più elevate rispetto a quelle rilevabili nel centro del disco.

Nei diagrammi riportati in figura 3.14 viene descritto l'andamento delle tre tensioni lungo le tre direzioni principali del sistema.

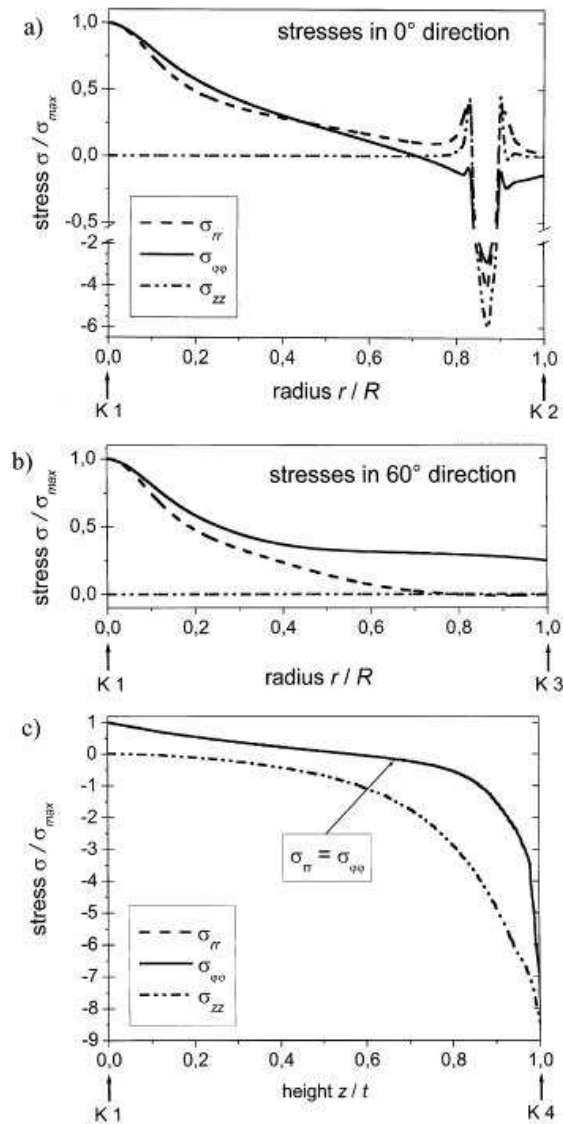


Figura 3.14 Componenti tensionali normalizzate in direzione radiale, tangenziale ed assiale. (a) Lungo la direzione la direzione a 0° (K1-K2) (b) Lungo la direzione a 60° nel piano del disco (K1-K3) (c) Lungo l'asse del disco (K1-K4), le lettere K fanno riferimento alla figura 3.13

Nella direzione a 60° sulla superficie superiore del disco (figura 3.14b) la componente tangenziale è più elevata di quella radiale, fatta eccezione per il centro dove le due componenti assumono nuovamente lo stesso valore, mentre la componente assiale rimane nulla lungo tutto la distanza analizzata.

Nella figura 3.14c sono riportati gli stati tensionali lungo l'asse verticale del disco tra il punto K1 e K4. È possibile osservare come tensioni radiali e tangenziali siano identiche e costituiscano uno stato di tensione simmetrico. Va riconosciuto che i valori della tensione di compressione risultano molto più elevati di quelli di trazione e possono essere ridotti aumentando il raggio delle sfere di supporto. La presenza quindi di tensioni compressive così alte rende questo tipo di test adatto solo per quei materiali che possiedono un valore di rottura a compressione molto più elevato rispetto ai dati in trazione, proprio come i materiali ceramici.

Va sottolineato inoltre come nei punti K2 e K3 lo stato rappresentato dalla simulazione non risulti attendibile e questo è giustificabile con errori sulle equazioni di continuità al bordo del dominio investigato dall'analisi: infatti in tutti i bordi liberi per avere l'equilibrio locale delle forze è lecito aspettarsi che le tensioni localmente convergano a zero.

Per valutare le differenze tra i valori ottenuti da questo tipo di prova e un test di flessione a quattro punti è necessario applicare concetti della meccanica della frattura probabilistica. Bisogna considerare che esistono due fenomeni con effetti rilevanti sulla resistenza del materiale: le prove multiassiali mostrano una maggior sensibilità alla difettosità del materiale rispetto alle prove monoassiali e in campioni con volume più ampio è molto probabile trovare difetti critici rispetto a provini più piccoli, come quelli utilizzati nelle prove a flessione tradizionali.

Il primo effetto può essere considerato valutando criteri di resistenza per carichi multi assiali mentre il secondo problema viene preso in considerazione utilizzando lo sforzo equivalente ricavato dal modello di Weibull, che prevede valori di resistenza inferiori per campioni con volume maggiore.

3.2.6 Misure di luminescenza con lo spettrofluorimetro

I materiali destinati alla produzione di fosfori sono stati caratterizzati con lo spettrofluorimetro per ricavare spettri di emissione. La preparazione dei campioni è piuttosto delicata, perché si lavora con polveri di granulometria piuttosto elevata e non disperdibili con efficacia in alcun solvente, se non per un tempo ridotto.

Le possibilità sono quindi due: nel primo caso si utilizza il set-up standard, disperdendo circa 0.5 g di polvere in 10 cc di acqua in una provetta di plastica.

Capitolo 3

Successivamente si agita la sospensione per evitare che la polvere precipiti. Se ne prelevano circa 10 μl che vengono diluiti in 3cc di acqua distillata e si disperde il tutto in una cuvetta di quarzo, visto che si utilizzano nello strumento anche lunghezze d'onda di eccitazione nell'ultravioletto. La diluizione così elevata permette di minimizzare fenomeni di scattering, in quanto le particelle riflettono la luce inviata dalla sorgente e poi rilevata dal sensore.

Il secondo metodo prevede sempre una prima dispersione di polveri in acqua, formando una soluzione concentrata; si preleva poi una piccola quantità con una pipetta e la si deposita su un vetrino. Il tutto viene poi messo a scaldare su una piastra per far evaporare il solvente, il vetrino viene poi fissato ad un supporto metallico e inserito all'interno della camera dello strumento. È importante posizionare il supporto in modo che la luce riflessa sul vetrino non entri nel rivelatore per non alterare l'effettivo segnale di emissione.



Figura 3.15 Spettrofluorimetro utilizzato per le misure di emissione dei fosfori

Lo strumento utilizza un monocromatore per selezionare la lunghezza d'onda (a partire dal lontano ultravioletto) per eccitare il campione e registra l'emissione in funzione della lunghezza d'onda, isolando la lunghezza d'onda selezionata e suoi multipli (700 nm e così via). È necessario utilizzare quindi un filtro “passa-alto” per impedire che il campione venga colpito anche dai multipli della λ selezionata, che nel caso sperimentale impediva il passaggio a lunghezze d'onda maggiori di 410 nm.

Nell'esperienza condotta in laboratorio si sono utilizzate lunghezze d'onda di eccitazione corrispondenti a 303 e 460 nm e si è registrato lo spettro di emissione a lunghezze d'onda comprese tra i 500 e i 700 nm. Questi valori sono stati ricavati

effettuando uno spettro di eccitazione utilizzando come lunghezza di emissione $\lambda=535$ nm, a cui si dovrebbero osservare fenomeni di luminescenza dei fosfori investigati.

4. Risultati e discussione

4.1 Preparazione di O'SiAlON e compositi con Carburo di Silicio

Nella prima parte dell'attività sperimentale l'attenzione si è concentrata sulla realizzazione di compositi SiC-SiAlON bonded. I primi campioni realizzati contengono una miscela di nano filler e silicone, con un approfondimento dedicato al ruolo della resina fenolica utilizzata come agente riducente. Successivamente si è cercato di riprodurre la medesima microstruttura ottenuta partendo da una miscela contenente silazani e polveri di SiC quale filler passivo.

4.1.1 Ricette contenenti il polimero Mk

Le prime analisi svolte in laboratorio sono state realizzate sulla miscela denominata "O1" per la produzione di materiali compositi a base di carburo di silicio e O'SiAlON. Nella fase preliminare si è cercato di studiare la fase legante ottimale da unire al SiC, garantendo la migliore qualità micro strutturale rimanendo quanto più vicino alla composizione di partenza. Partendo dalla ricetta indicata nella tabella 3.4, la polvere ottenuta è stata trattata termicamente per due ore alla temperatura di 1450 °C, mantenendo un flusso di azoto pari ad un'atmosfera.

Per capire la temperatura necessaria a cui effettuare il trattamento, è stata fatta un'analisi DTA fino a 1550 °C con un flusso di azoto all'interno della camera di misura. Dal grafico riportato in figura 4.1 si osserva l'andamento della curva ottenuta.

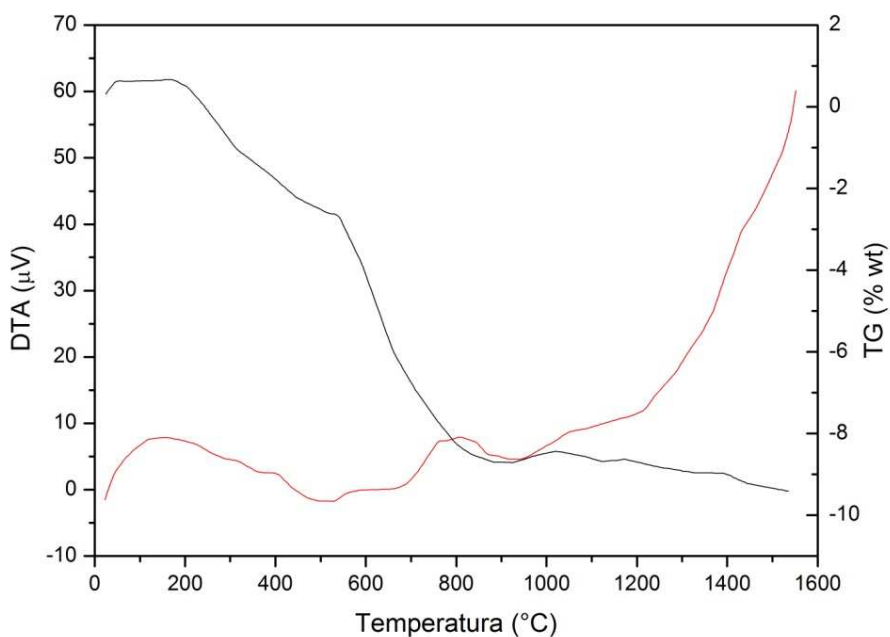


Figura 4.1 Analisi DTA (curva in rosso) e Termogravimetrica (curva in nero) per la miscela O1

L'analisi della curva DTA sottolinea come in una prima fase la miscela non subisca trasformazioni notevoli, poiché non sono apprezzabili picchi eso- o endotermici. La situazione si modifica dopo i 1200 °C, dove si osserva una parte di picco endotermico che determina l'inizio della trasformazione del residuo preceramizzato, prima in mullite e successivamente in O'SiAlON. È significativo osservare come anche a 1550 °C la trasformazione non sia completa, segno che l'evoluzione prosegue anche a temperature più elevate, ove si osserva la conversione della mullite in SiAlON con la prosecuzione della reazione di nitrurazione. Questo comportamento può essere giustificato pensando che il carbonio micrometrico aggiunto come agente riducente non promuova con efficacia la reazione di carbonitrurazione.

Dall'altra parte la contemporanea analisi termo gravimetrica conferma come vi sia una prima parziale perdita di peso dopo i 200 °C, dovuta alla decomposizione del polimero seguita da una più marcata a circa 800 °C, dove si osserva la formazione del residuo amorfo ossicarburo. A temperature più elevate non si registrano ulteriori cambiamenti di peso, segno che non si completa con efficacia la reazione di nitrurazione: l'assorbimento di azoto per la trasformazione in SiAlON dovrebbe comportare un lieve aumento di peso rispetto al residuo preceramizzato.

Il campione ottenuto è stato poi caratterizzato con la diffrazione ai raggi x per comprendere l'evoluzione micro strutturale. I risultati sperimentali vengono riportati in figura 4.2.

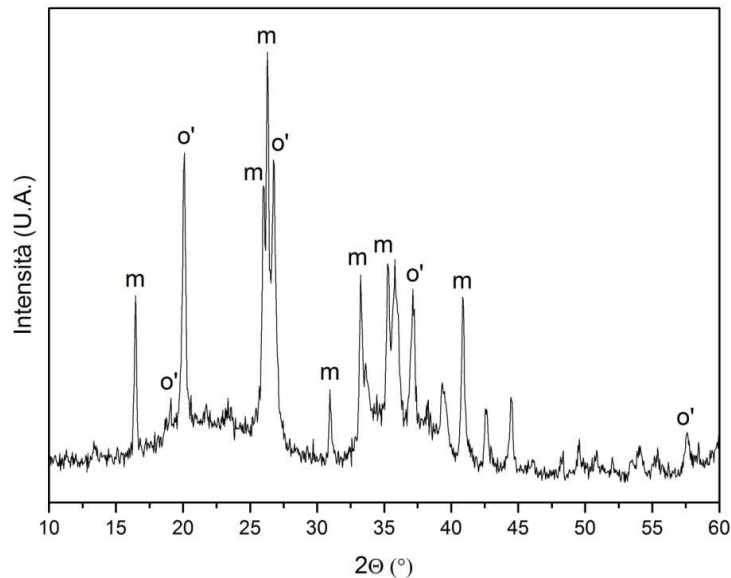
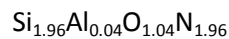


Figura 4.2 Spettro di diffrazione x del campione O1, m=mullite , o'= O'-SiAlON con composizione



Dall'analisi del grafico con il software "Match", si evince come nel campione si osservi la formazione di un composto bifasico con presenza di mullite e O'Sialon con un valore del parametro x pari a 0.04.

Questo risultato può essere motivato ricordando che il polimero di partenza risulta molto ricco di ossigeno e l'utilizzo del carbonio nerofumo non è sufficiente per promuovere la reazione di carbonitrurazione e la trasformazione totale delle polveri in SiAlON. La reazione principale che si osserva pertanto è la formazione di mullite, per interazione del residuo del polimero con la nano-allumina utilizzata come filler.

Per giustificare il risultato sperimentale non bisogna pensare il residuo ceramico come un vetro ossicarburo con formula SiOC, bensì come una struttura più complessa composta da silice, carburo di silicio e carbonio libero (come rappresentato nella figura 2.9) e di cui la silice costituisce la maggior frazione ponderale. Pertanto, una certa quantità della silice presente si è legata all'allumina inserita come filler dando vita a

mullite, mentre la parte rimanente ha subito la reazione di carbonitrurazione dando vita ad una fase O'SiAlON molto ricca di ossigeno. Il valore del parametro di sostituzione estremamente basso ($x=0.04$) testimonia come la maggior parte dell'allumina sia stata impiegata per la formazione della mullite.

4.1.2 Approfondimento del ruolo della resina fenolica

Il risultato ottenuto dalla miscela O1 è positivo perché presenta la formazione della fase desiderata ma, come già sviluppato anche in lavori precedenti riguardanti i polisilossani^{11,13}, non si riesce ad ottenere una purezza micro strutturale presentando sempre fasi secondarie contenenti elevate quantità di ossigeno. Per cercare di migliorare questo punto di partenza, si è deciso di studiare l'interazione della resina fenolica con gli altri componenti della reazione, cercando di capire se sia possibile la rimozione dell'ossigeno in eccesso all'interno del residuo preceramizzato.

La resina fenolica è stata quindi aggiunta agli altri reagenti in sostituzione del nerofumo, poiché essa è completamente solubile nel solvente utilizzato, garantendo quindi una miscelazione "molecolare" con il polimero preceramico e formando un residuo carbonioso molto reattivo alle alte temperature, in grado di rimuovere una elevata quantità di ossigeno dal silossano.

Per studiare il comportamento della resina in atmosfera inerte si è effettuata un'analisi DTA i cui risultati vengono riportati in figura 4.3. La curva DTA presenta un ampio picco esotermico che parte a 650 °C, segno tangibile che a tali temperature si completa la decomposizione del polimero per lasciare solo il residuo carbonioso stabile alle alte temperature. Alla luce di questo risultato si è scelto di inserire un mantenimento di un'ora a 650 °C per i campioni di SiC-SiAlON bonded per la caratterizzazione meccanica, per permettere ai residui volatili di fuoriuscire dal provino senza ingrossare troppo la porosità presente.

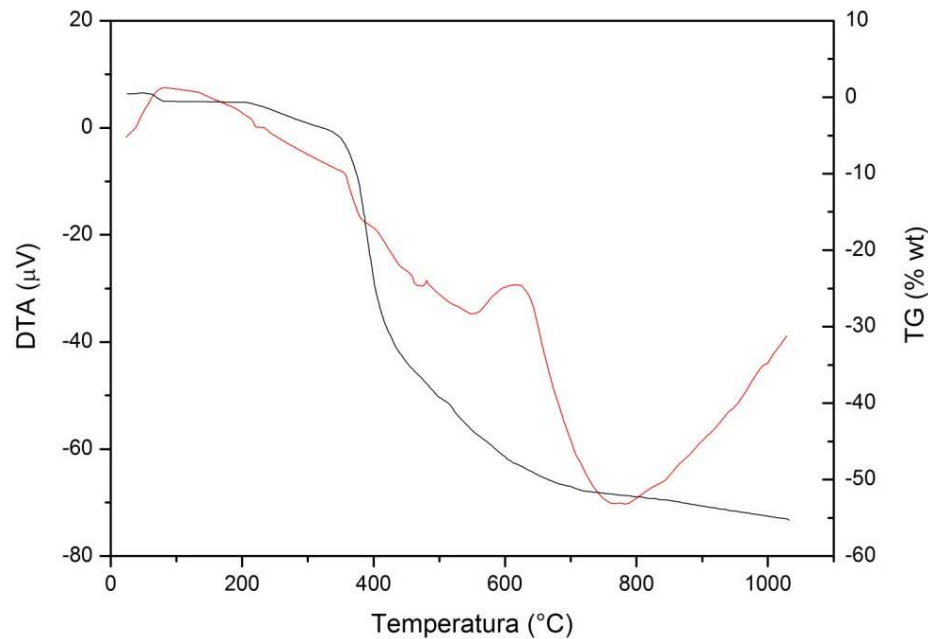


Figura 4.3 Analisi DTA (curva in rosso) e Termogravimetria (curva in nero) effettuata su un campione di resina fenolica in atmosfera di azoto

La curva dell'analisi termogravimetrica registra un marcato calo del peso delle polveri con l'aumentare della temperatura, che inizia a 300 °C e prosegue fino a 700 °C, temperatura a cui rimane solo carbonio amorfo e grafite. La perdita in peso registrata (circa 55%) è comparabile con quanto verificato anche dai trattamenti termici effettuati sulla resina pura (condotti in atmosfera di argon).

La prima parte dell'esperienza si è concentrata su un confronto delle diverse ricette sviluppate per studiare la fattibilità delle reazioni chimiche previste. In questa fase si è scelto di operare ad una temperatura più elevata, effettuando tutti i trattamenti a 1500 °C per tre ore, con una rampa di salita di 10 °C/min. Il confronto dei risultati viene riportato negli spettri di diffrazione in figura 4.4.

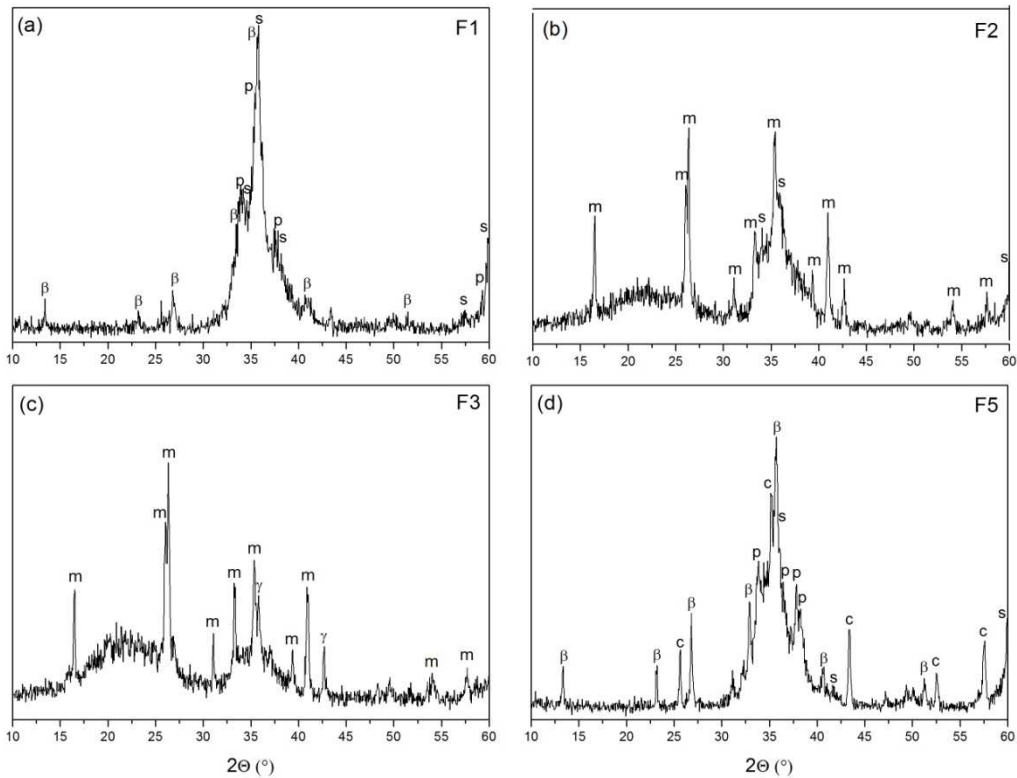
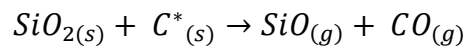


Figura 4.4 Spettri di diffrazione di quattro diverse composizioni contenenti resina fenolica: β = β' -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), p = Polytypoid ($\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$), s = Carburo di Silicio, m = mullite, γ = γ - Al_2O_3 , c = corindone

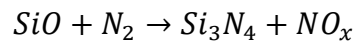
Lo spettro presentato in figura 4.4(a) fa riferimento alla ricetta denominata con F1, con composizione riportata in tabella 3.6. Dall'analisi dei dati si osserva nel campione la formazione di un fase preponderante di carburo di silicio e due fasi secondarie con politypoidi e β' -SiAlON (con parametro $z = 3$). La miscela pensata per realizzare la fase legante nel composito a matrice ceramica si rivela già composta in partenza con le proporzioni desiderate nel materiale finale, dove il SiC è presente in circa il 60%, mentre le fasi Sialon costituiscono il rimanente 40%. Da questi primi risultati si osserva come la resina fenolica sia in grado di rimuovere tutto l'ossigeno contenuto nel polimero convertendo il residuo di silice in due diverse fasi Sialon: una parte costituita da beta con un valore del parametro di sostituzione $z = 3$, mentre una parte costituita da politypoide povero in ossigeno, di stechiometria $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$, che corrisponde a $(\text{SiO}_2 \cdot 6\text{AlN})$. La presenza di questa tipologia di fase può essere spiegata pensando ad una nucleazione

eterogenea accanto ai tetraedri di SiC presenti nel residuo ceramico. È possibile osservare che le due fasi sono isomorfe, motivo per cui la fase Sialon che si forma in queste composizioni siano proprio i politypoidi, sia perché sono fasi relativamente povere di ossigeno sia a causa dell'isomorfismo con il carburo di silicio.

La mancata formazione delle fasi desiderate va ricercata nell'elevata reattività del residuo carbonioso della resina fenolica. Infatti è possibile prevedere la presenza di reazioni competitive rispetto a quella prevista nel meccanismo indicato in (3.1) che alterano la composizione dei prodotti finali. La miscelazione molecolare garantita tra resina fenolica e polisilossano permette la rottura del reticolo vetroso SiOC da parte del carbonio con la formazione di SiO già a temperature inferiori ai 1400 °C secondo il meccanismo di reazione:



Dove con C* si indica il carbonio ricavato dalla pirolisi della resina fenolica come riportato nella convenzione descritta nel capitolo 3. Successivamente SiO reagisce con l'azoto gassoso formando nanowires di Si₃N₄ che si depositano sulle superfici più fredde del forno secondo la reazione (non bilanciata):



I residui si presentano come una schiuma bluastra a celle aperte, come riportato in figura 4.5.



Figura 4.5 Schiuma di nanowires di Si₃N₄ estratta dal forno dopo il trattamento termico dei campioni contenenti resina fenolica

La resina fenolica promuove la reazione carbotermica permettendo la formazione di un residuo di SiC disponibile per la nitrurazione e la trasformazione in SiAlON; questo

fenomeno tuttavia non si completa con efficacia probabilmente perché la reazione viene condotta a temperature troppo basse o con un flusso di azoto non sufficientemente elevato. Il carburo di silicio quindi proviene sia dal residuo ceramico del polimero che dalla probabile combinazione del silicio con il carbonio proveniente dalla resina fenolica.

La presenza di una notevole quantità di carburo di silicio favorisce la formazione di fasi politypoidi (tra loro isomorfe) a discapito di quelle previste. Le fasi SiAlON che si riscontrano sono povere in silicio, perché una quantità rilevante viene espulsa come SiO gassosa.

In questa fase si osserva quindi come la resina fenolica introdotta eserciti una reazione carbotermica troppo vigorosa per la realizzazione di O'SiAlON; è utile quindi ripetere la stessa esperienza riducendo il quantitativo introdotto del 33% e del 66% ponderale (ricette F2 ed F3) i cui risultati sono diagrammati in figura 4.4(b) e 4.4(c) rispettivamente.

Inserendo una minor quantità di resina fenolica i risultati si discostano maggiormente da quelli previsti; infatti in entrambi i casi non sono presenti fasi SiAlON, a testimonianza del fatto che non sia avvenuta la reazione di nitrurazione. Nel primo caso si osserva la presenza di mullite come fase principale con un basso contenuto di carburo di silicio, prodotto dalla riduzione carbotermica di fenolica e presente già come residuo preceramico, mentre nello spettro di figura 4.4(c) è presente mullite e allumina non reagita, a conferma che l'agente riducente introdotto è insufficiente a completare la reazione.

La figura 4.4(d) considera invece una diversa miscela di partenza, considerando il meccanismo proposto in (3.3) ed inserendo una quantità superiore di allumina e resina fenolica rispetto alla miscela precedente. Il diffrattogramma testimonia la presenza di numerose fasi all'interno del campione, osservando come il carburo di silicio rappresenti il composto principale presente all'interno del composto, mentre le fasi secondarie sono β' -SiAlON, fasi Politypoidi e corindone. La presenza di quest'ultimo conferma come alla temperatura voluta non sia possibile far reagire con efficacia tutta l'allumina inserita, così una parte cristallizza come corindone (la α -Al₂O₃ risulta più stabile rispetto alla forma γ introdotta come reagente) mentre la rimanente partecipa alla reazione di carbonitrurazione per la formazione di fasi Sialon.

Per le formulazioni da cui si è ottenuto la formazione di fasi Sialon, si è deciso di svolgere un'attività di indagine più approfondita, per studiare come vari lo sviluppo delle fasi cristalline con la temperatura. Le miscele denominate con "F1" ed "F5" risultano

inoltre quelle in cui il residuo preceramico del silossano ha reagito completamente, come testimoniato dall'assenza del picco molto largo dato dal vetro a base silice centrato a $2\theta=22.5^\circ$, presente invece nelle altre formulazioni.

La prima miscela investigata è stata la ricetta "F1" di cui si riporta lo sviluppo dei diffrattogrammi nella figura 4.6.

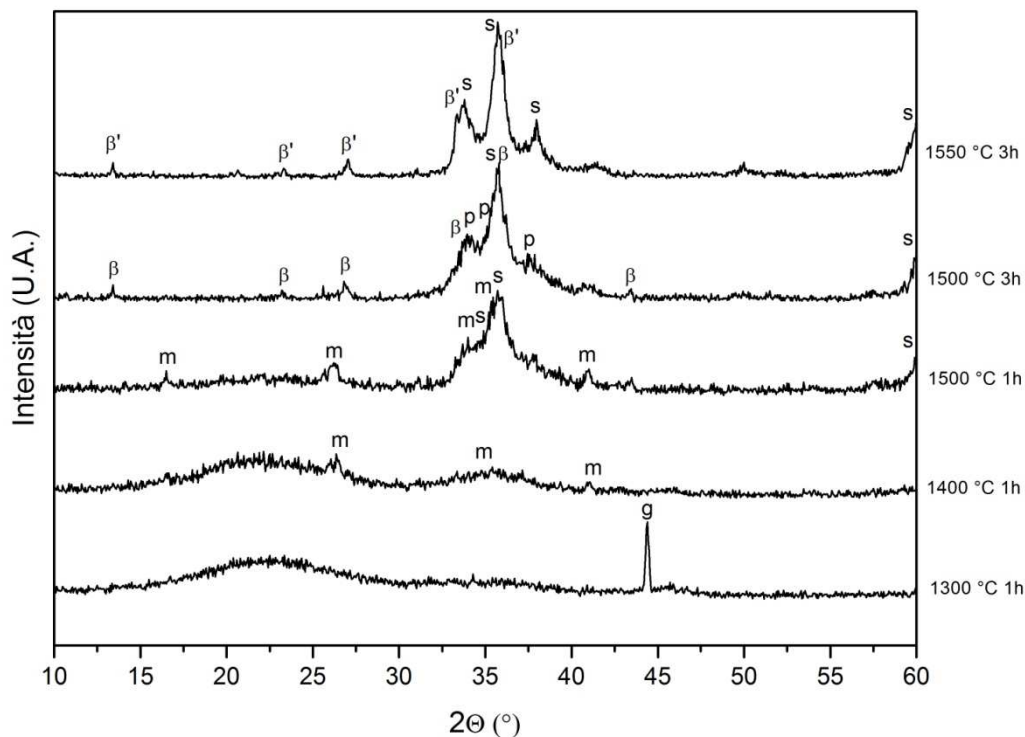


Figura 4.6 Spettri di diffrazione della ricetta "F1" al variare della temperatura: $\beta = \beta'$ -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), p = Polytypoid ($\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$), s = Carburo di Silicio, m = mullite, g = grafite, $\beta' = \beta'$ -SiAlON (Si_5AlON_7)

Il primo spettro sul campione trattato a 1300 °C per un'ora mostra come la miscela risulti ancora caratterizzata da un residuo ceramico amorfo a base di silice, con la presenza di un picco di grafite, cioè carbonio libero necessario per la reazione carbotermica proveniente dalla decomposizione della resina fenolica. Aumentando la temperatura a 1400 °C il picco di grafite non è più presente, poiché impiegato per la reazione di riduzione, mentre si ha una prima formazione di piccoli cristalli di mullite, che nucleano accanto alla fase vetrosa, con picchi appena pronunciati. La situazione già a 1500 °C viene a modificarsi radicalmente: in primis non c'è più la presenza del picco

ampio dovuto al vetro di silice, segno che il residuo del polimero è reagito con l'atmosfera e con i filler. A questa temperatura la resina fenolica ha svolto la reazione di riduzione trasformando il residuo ceramico in nuclei di SiC molto piccoli, come dimostra la larghezza del picco principale a 36° (proporzionale alla dimensione dei cristalliti tramite la formula di Scherrer). Come fase secondaria è possibile apprezzare la crescita della frazione di mullite, a partire da quella formata già a temperature inferiori.

Per osservare la comparsa di fasi SiAlON è necessario aumentare il tempo di trattamento da una a tre ore, segno che la reazione di nitrurazione può avvenire solo se il campione viene mantenuto a temperature elevate per un tempo maggiore probabilmente a causa del flusso e della pressione non particolarmente elevati a cui l'azoto viene inserito all'interno della fornace. Le fasi formatesi sono già state trattate nella figura 4.4(a).

Aumentando la temperatura a 1550°C e mantenendovi il provino per tre ore si osserva come il materiale si presenti come bifasico composto da una fase principale di carburo di silicio e una parte di β' -SiAlON, diverso da quelli individuati a temperature inferiori; presentandosi con $z = 1$ anziché $z = 3$ presente a 1500°C . La ragione di questa variazione va ricercata da un lato in fattori sperimentali, sottolineando come sia possibile la formazione di una minor frazione di nanowires di nitruro di silicio e quindi prevedere che il materiale finale sia più ricco in silicio rispetto a quello caratterizzato a temperature più basse. Non bisogna dimenticare però che è possibile spiegare la variazione del parametro di sostituzione ricordando la maggior velocità della reazione di nitrurazione, che rende possibile la formazione di un composto più ricco di azoto a discapito dell'ossigeno, mentre l'alluminio in eccesso si combina con altro azoto per formare fasi politypoidi, presenti in misura ridotta all'interno del campione anche se non indicate nel grafico.

Alla luce di quanto descritto con la prima miscela, per la ricetta denominata F5 si è scelto di caratterizzare i provini solo a temperature superiori ai 1400°C , come riportato in figura 4.7.

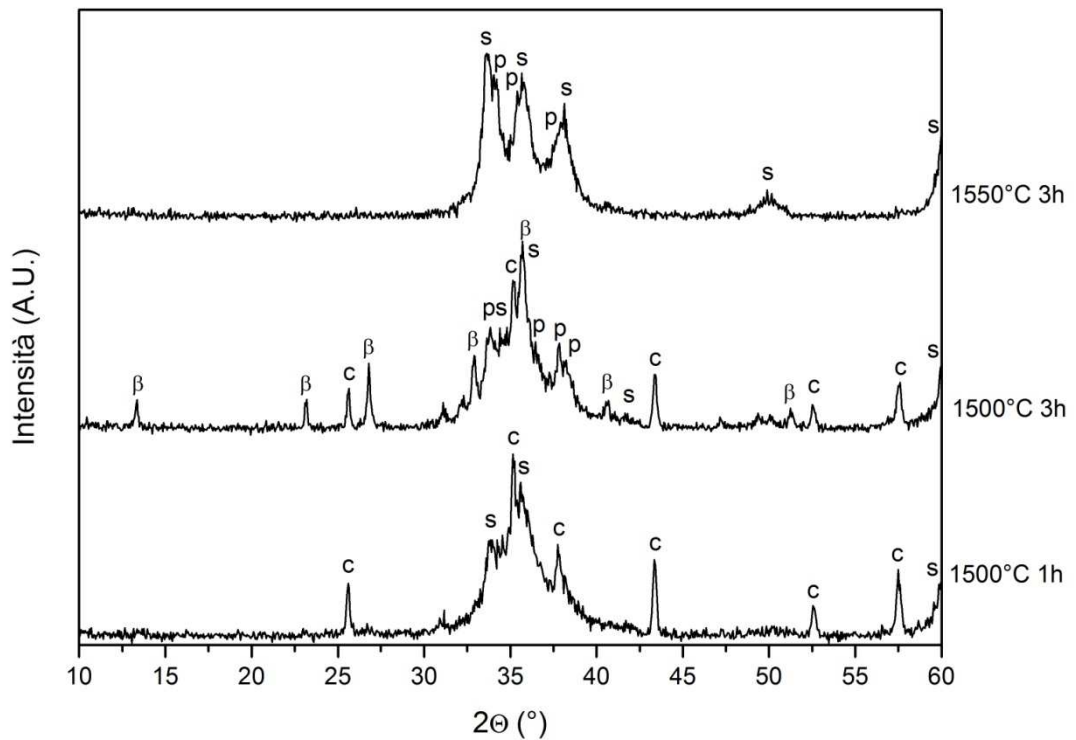


Figura 4.7 Spettri di diffrazione della ricetta "F5" al variare della temperatura: $\beta = \beta'$ -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), p = Polytypoid ($\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$), s = Carburo di Silicio, c = corindone

La miscela denominata con F5 presenta una quantità superiore di resina fenolica e di allumina introdotta rispetto alla miscela precedente. Con questa premessa è possibile costruire un parallelismo con quanto descritto in precedenza: mantenendo il campione un'ora a 1500 °C si osserva la presenza di carburo di silicio e corindone; infatti in questo caso la presenza massiccia di allumina non consente la reazione con il polimero per formare mullite ma cristallizza a parte come corindone e costituisce la frazione principale del materiale mentre parallelamente si sviluppa carburo di silicio dal residuo polimerico.

Aumentando il tempo di mantenimento a tre ore, la reazione di carbonitrurazione prosegue trasformando parte dell'allumina in Sialon beta e politypoidi e combinandosi con il residuo a base di silicio presente nel reticolo della struttura. Rimane inalterata la frazione di carburo di silicio mentre è presente ancora una piccola percentuale di corindone non ancora reagito. La situazione si modifica radicalmente nel provino trattato a 1550°C per tre ore. In questo caso il materiale si riduce ad una miscela bifasica di carburo di silicio e fase politypoide mentre scompare radicalmente la fase beta. In questa

circostanza si apprezza quindi l'azione riducente compiuta dalla resina fenolica, in grado di spezzare il reticolo cristallino e produrre SiO gassoso. La parte rimanente povera di silicio cristallizza come fase politypoide mentre la frazione composta da carburo di silicio rimane inalterata.

4.1.3 Caratterizzazione meccanica dei compositi a base di carburo di silicio

Dopo una trattazione preliminare sulla resina fenolica si è passato quindi a sintetizzare le 4 miscele per la produzione di compositi, utilizzando polvere nanometrica di carburo di silicio come filler passivo. Prima delle caratterizzazione meccanica si è effettuato uno studio preliminare sulle ricette C1 e C2 per capire la temperatura ottimale a cui effettuare i dischi da sottoporre alle prove a flessione.

I grafici di figura 4.8 mostrano l'evoluzione della microstruttura con la temperatura e con il tempo di trattamento sulla miscela C2 contenente resina fenolica.

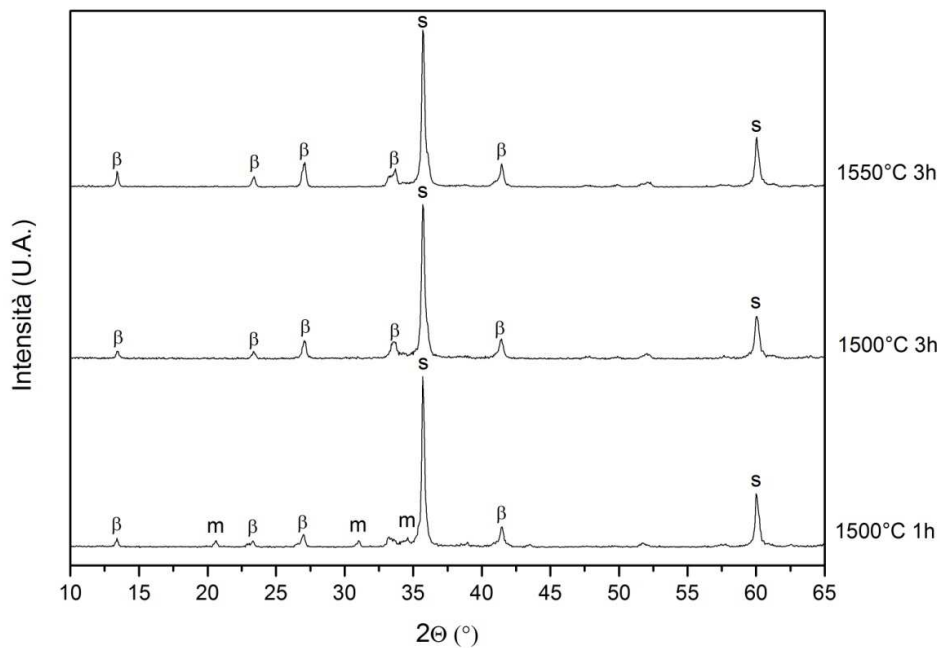


Figura 4.8 Spettri di diffrazione della ricetta "C2" al variare della temperatura e del tempo di trattamento: β = β' -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), s = Carburo di Silicio, m = mullite

L'evoluzione micro strutturale dei campioni contenenti resina fenolica, evidenzia come a 1500 °C la situazione sia molto simile a quanto riportato nella figura 4.6, ove si osserva la coesistenza di mullite e sialon se il provino viene mantenuto alla temperatura stabilita per un'ora, mentre se il tempo di permanenza viene triplicato si ha la trasformazione di tutta la mullite in sialon, con la formazione di un composito bifasico. Aumentando la temperatura a 1550 °C non si apprezza alcuna variazione nei diffrattogrammi; la struttura del materiale rimane quindi inalterata, osservando unicamente come i picchi della fase secondaria siano più alti rispetto al campione cotto a temperatura più bassa, segno di una miglior cristallizzazione dell'ossinitruro.

Non avendo variazioni notevoli con la temperatura, si è scelto di studiare la miscela contenente carbonio solo alla temperatura di 1500 °C. I risultati vengono riportati negli spettri di figura 4.9.

Il campione che utilizza il carbonio come agente riducente esibisce una situazione differente rispetto a quanto visto con la resina fenolica; infatti con un tempo di mantenimento di un'ora il campione non risulta ancora ben cristallizzato, con la presenza di picchi molto bassi di mullite. È possibile ipotizzare che in questo caso la fase legante si presenti ancora come vetrosa, testimoniato anche da uno spettro con un elevato rapporto segnale/rumore. Questo perché il carbonio amorfo è un agente riducente meno efficace del residuo carbonioso generato dalla resina fenolica e quindi ha bisogno di un tempo maggiore per effettuare il proprio ruolo. Se, tuttavia il tempo di mantenimento viene portato a tre ore, anche il nerofumo svolge l'efficace azione riducente ed il campione presenta uno spettro analogo a quello riportato con la resina fenolica. È possibile stimare dal rapporto fra i picchi che in questo caso la percentuale di β' -SiAlON sia maggiore rispetto a quella vista per la resina fenolica, poiché come riportato dal diagramma di figura 4.2 la fase legante non sviluppa ulteriore carburo di silicio oltre a quello già inserito come filler passivo.

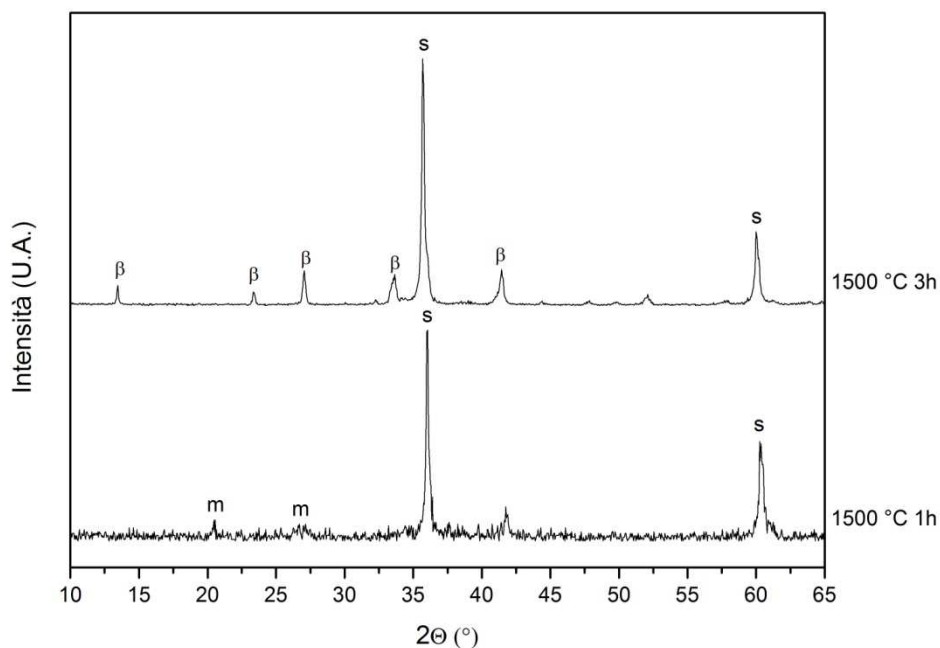


Figura 4.9 Spettri di diffrazione della ricetta "C1" al variare del tempo di trattamento: $\beta = \beta'$ -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), s = Carburo di Silicio, m = mullite

Per la caratterizzazione si è scelto il trattamento di 1500 °C e un tempo di mantenimento di tre ore, con una rampa di salita controllata di 5 °C/min per evitare tensioni termiche. Per il campione contenente resina fenolica si è reso necessario un mantenimento intermedio a 650 °C per permettere la corretta fuoriuscita del gas prodotta dalla decomposizione della resina stessa senza formare un'eccessiva porosità.

4.1.3.1 Miscele contenenti silazani

Per le miscele realizzate con i silazani non si è fatto un'analisi preliminare della fase legante, poiché essa è stata già caratterizzata per la realizzazione di fosfori e applicazioni per la giunzione (come riportato nel paragrafo 4.2 e 4.3). Lo studio di queste composizioni permette un confronto controllato sulla composizione della fase legante e restituisce un diffrattogramma molto simile a quelli già osservati con le altre miscele.

4.1.3.2 Prove di flessione con il “ball on three balls test” (B3B)

Per ogni composizione selezionata sono stati realizzati dieci dischi sottoposti alle prove a flessione presso il Dipartimento di Ingegneria dei Materiali dell’Università di Brema. Dal carico rilevato è stata ricavata la tensione a rottura secondo la relazione proposta in²¹:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 \cdot F \cdot (1 + \nu)}{4 \cdot \pi \cdot t^2} \times \left[1 + 2 \cdot \ln\left(\frac{r_a}{b}\right) + \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \cdot \left(1 - \frac{b^2}{2 \cdot r_a^2}\right) \cdot \frac{r_a^2}{r^2} \right]$$

dove F è il carico (espresso in Newton) di rottura del campione, ν il modulo di Poisson del materiale, t è lo spessore al centro del disco, b è la lunghezza di contatto della sfera di carico, assunto pari a un terzo dello spessore del provino, r è il raggio del campione mentre r_a è il raggio delle sfere di supporto.

I risultati dei test meccanici vengono riportati nella tabella 4.1.

Tabella 4.1 Resistenza meccanica dei provini sottoposti ai test flessionali biassiali

Ricetta	Resistenza flessionale biassiale (MPa)	Deviazione standard (Mpa)
C1 (polimero MK)	19.91	7.25
C2 (Mk+Fenolica)	26.41	6.77
C3 (Silazano)	16.96	3.63

Una prima analisi dei dati permette di capire come i campioni prodotti siano molto lontani dai valori di resistenza del materiale prodotto dalla Pyrotek® per la produzione di refrattari nell’industria dell’alluminio. È possibile quindi ipotizzare che la porosità sia superiore al 20 %, anche se non bisogna dimenticare che i provini sono stati cotti a 200 °C in meno rispetto al processo industriale brevettato dall’azienda neozelandese e quindi non è possibile fare un’analisi comparativa sulla resistenza a flessione.

Un altro punto importante da osservare è che i campioni testati non possiedono la stessa microstruttura del materiale commerciale, poiché la fase β' presenta una resistenza differente rispetto ai campioni costituiti da O’-SiAlON. Per confrontare con maggior chiarezza quanto realizzato è utile osservare un composito a base SiC con una fase legante composta da β' -SiAlON²² che subisce un trattamento di sinterizzazione molto

simile a quello trattato in laboratorio, con una cottura a 1500 °C. I valori di resistenza dichiarati non sono molto lontani da quelli ottenuti nell'esperienza, anche se in letteratura non viene riportata la dispersione statistica dei dati. Inoltre, pur mantenendo il campione alla temperatura prestabilita per cinque ore, si osservano ancora impurezze di mullite (formatasi dalla bauxite utilizzata come materia prima), mentre con i polimeri preceramici questa viene eliminata completamente in un tempo inferiore, dimostrando ancora una volta le potenzialità di tali precursori.

I motivi di una resistenza ridotta sono da ricercare in primis in una non completa sinterizzazione del manufatto; infatti sicuramente il carburo di silicio non sinterizza a temperature così basse e quindi l'unico contributo alla compattazione del materiale è garantita dalla fase interconnessa. Il problema maggiore è che la fase legante è composta principalmente dal polimero preceramico che, come già indicato nel capitolo 2, quando si trasforma, sviluppa una grossa quantità di gas che aumenta ulteriormente la porosità già intrinsecamente presente nel campione e che i filler nanometrici inseriti non riescono a colmare. Pur presentando la medesima composizione secondo la diffrazione a raggi x, le tre diverse ricette presentano una resistenza molto distante tra loro. Non è un caso che il risultato migliore sia ottenuto dalla miscela contenente la resina fenolica: poter sciogliere entrambi i polimeri nello stesso solvente aiuta la miscelazione a livello molecolare e il rammollimento della resina durante la prima fase del trattamento aiuta a migliorare la sinterizzazione garantendo una maggior resistenza. Non bisogna dimenticare inoltre che il materiale deve essere impiegato come refrattario ad alte temperature: è vero quindi che i campioni hanno una resistenza ridotta, però va anche considerato che aumentando la temperatura la resistenza meccanica sicuramente aumenta, poiché il materiale può sviluppare fenomeni di deformazione plastica che rallentano il percorso delle cricche non osservabili a temperatura ambiente. La fase legante garantisce una resistenza al creep ottimale, così come la resistenza all'ossidazione, anche se sarebbe preferibile la fase O', poiché più ricca in ossigeno e utilizzabile fino a temperature di 1500 °C. Inoltre la porosità può essere vantaggiosa in eventuali applicazioni come refrattari per isolamento termico, abbassando sia la conducibilità che la diffusività termica, mentre risulta penalizzante per quanto riguarda la resistenza allo shock termico.

Elaborando i dati ottenuti dalle singole prove, è possibile ricavare i parametri caratteristici della statistica di Weibull. Per ricavare i valori peculiari è necessario diagrammare i risultati ottenuti dalle prove (in opportuna scala logaritmica per rispettare la forma esponenziale della distribuzione) e calcolare la retta di regressione dai punti sul

diagramma. Partendo quindi dalla distribuzione di resistenza è facile ricavare i due parametri fondamentali m e σ_0 associando ad ogni valore dello sforzo di rottura un livello di probabilità di sopravvivenza. A tale proposito esistono diversi modelli; ad esempio, N valori di sforzo possono essere ordinati in senso crescente; ad uno sforzo j -esimo σ_j (con j da 1 a N) corrisponde un livello di probabilità di sopravvivenza j -esimo $P_{Sj} = 1 - (j - 0.3)/(N + 0.4)$. Ricordando la formula della distribuzione di Weibull $P_S(V_0) = e^{-(\sigma/\sigma_0)^m}$ si ricava che nella retta interpolante la pendenza “ m ” indica il modulo di Weibull, mentre l’intercetta risulta $-m \cdot \ln \sigma_0$ da cui $\sigma_0 = e^{(-q/m)}$ dove q rappresenta l’intercetta della retta di interpolazione. I risultati ottenuti vengono riportati nella tabella 4.2.

Tabella 4.2 Parametri della statistica di Weibull ricavati dai dati di resistenza meccanica, il fattore R indica l’attendibilità della regressione lineare (se $R=1$ tutti i punti passano per la retta interpolante)

Ricetta	Modulo di Weibull	Valore di σ_0 (MPa)	Fattore R
C1	2.89	22.44	0.84
C2	6.04	30.18	0.84
C3	3.79	18.85	0.88

I dati espressi dalla tabella 4.3 confermano quanto già osservato dalla resistenza a flessione, sottolineando la grande fragilità dei provini ottenuti con le tre miscele, a causa dell’ampia porosità presente in tutti i campioni (come confermato nel paragrafo 4.1.3.3). Il campione migliore rimane quello contenente resina fenolica, anche se il valore ottenuto è circa la metà del prodotto commerciale e troppo basso per garantire una progettazione di componenti strutturali.

4.1.3.3 Misure di densità con il metodo di Archimede

Delle tre diverse miscele testate meccanicamente sono state realizzati dieci dischi che poi sono stati sottoposti alle prove di densità con il metodo di Archimede. Riportiamo nella tabella 4.3 i risultati sperimentali ricavati.

Tabella 4.3 Analisi della porosità nei provini sottoposti alle prove meccaniche, fra parentesi viene indicata la deviazione standard

Miscela	Porosità Apparente (%)	Assorbimento d'acqua (%)	Densità specifica apparente (g/cm³)	Densità massiva (g/cm³)
C1	51.70 (4.14)	34.36 (5.86)	3.16 (0.19)	1.52 (0.14)
C2	51.24 (2.17)	33.63 (0.90)	3.13 (0.25)	1.52 (0.06)
C3	57.26 (3.58)	42.35 (5.80)	3.19 (0.13)	1.37 (0.11)

In una prima analisi si osserva come nelle tre tipologie di provini realizzati la porosità si presenti come molto elevata e sempre superiore al 50 %, risultando superiore nel campione realizzato con il polisilazano. È possibile quindi affermare come la resistenza dipenda in primo luogo dalla porosità residua presente all'interno del provino e solo in un secondo momento dalle fasi cristalline presenti all'interno. Con una quantità di pori presenti così elevata, è possibile considerare il comportamento del materiale quasi più simile ad una schiuma ceramica.

La colonna dove si riporta l'assorbimento d'acqua indica la frazione di pori aperti presenti all'interno del campione, dove è visibile come la porosità aperta costituisca la componente principale dei vuoti presenti all'interno del provino. Il contributo minoritario dovuto alla porosità chiusa può essere attribuito alla mancata sinterizzazione del carburo di silicio perché trattato ad una temperatura troppo bassa, mentre la frazione rimanente è causata dalla fuoriuscita di gas dopo la pirolizzazione del polimero preceramico.

In quest'ottica è facile pensare che la resina fenolica abbia la microstruttura potenzialmente più resistente rispetto alle altre miscele, poiché durante il trattamento si ha un notevole sviluppo di gas, dovuto sia alla decomposizione del polimero che della resina fenolica stessa, che comportano la formazione di porosità aperta, di fatto non eliminabile con l'aumentare della temperatura di trattamento.

Il grafico di figura 4.10 dimostra come non sia possibile correlare linearmente la densità dei provini con la resistenza meccanica. Per una migliore comprensione della struttura è necessaria un'analisi ottica al microscopio elettronico.

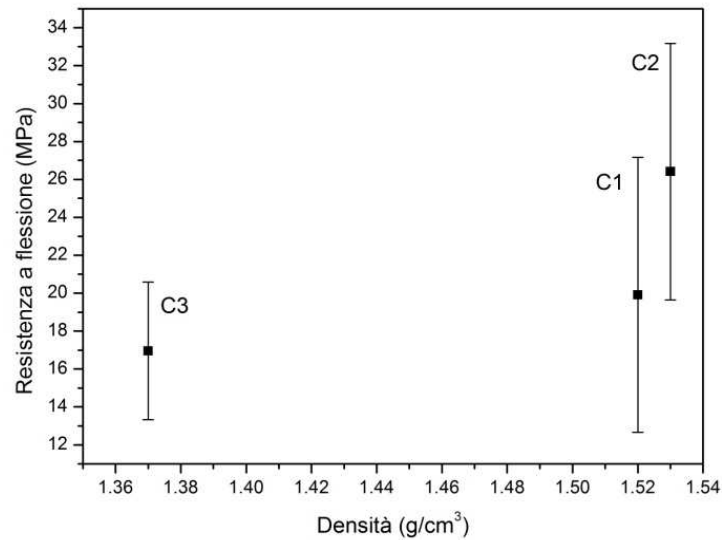


Figura 4.10 Correlazione tra densità e resistenza meccanica delle tre miscele realizzate

Dal grafico sopra riportato si evince come le due miscele C1 e C2 possiedano livelli di tensione di rottura diversi pur presentando valori di densità paragonabili. Comprendere sperimentalmente questa differenza richiede tecniche molto complesse che vanno ad investigare la natura della porosità formatasi nei campioni; è tuttavia ipotizzabile che il campione C2 con resina fenolica contenga pori più piccoli e garantisca quindi una maggiore tensione di rottura. Infatti miscelare i due polimeri nel solvente consente una dispersione ottimale dei componenti e successivamente la decomposizione della resina avviene su scala molecolare generando quindi una porosità di dimensione ridotta, cosa che invece non può accadere nel campione contenente nerofumo.

La densità apparente specifica indica la densità teorica che il materiale avrebbe senza la presenza di pori; è una misura che rigorosamente si ricava con il picnometro a gas e nell'analisi con il metodo di Archimede serve solamente a definire la bontà con cui si realizza la misura, comparando il valore ottenuto con quello teorico del materiale. Facendo una media pesata tra le due fasi cristalline, si ottiene un valore di 3.15 g/cm³ che ben si accorda con i valori ottenuti dall'analisi sperimentale. Il campione realizzato con il silazano è caratterizzato da una densità più elevata, probabilmente perché presenta una maggior percentuale di β' -SiAlON avente densità più elevata rispetto al carburo di silicio.

La “Bulk Density” dei provini risulta quindi molto limitata garantendo un materiale refrattario molto leggero e dotato di una resistenza che ne garantisce la maneggiabilità anche se non può essere considerato come materiale strutturale, vista la quantità elevata di porosità aperta che lo contraddistingue.

Per avere un confronto diretto con gli altri materiali presenti in lavori di letteratura, è utile sviluppare l’indice di selezione per travi sottoposte a flessione, in quanto rappresenta la condizione di tensione più frequente nell’utilizzo previsto per tali componenti. In tabella 4.4 si riporta il confronto tra la miscela realizzata con resina fenolica (ricetta C2), il materiale prodotto dalla Pyrotek¹⁴ con le caratteristiche riportate in tabella 3.1 e un composito SiC β -SiAlON bonded descritto da Zhang et al. nel suo lavoro.

Tabella 4.4 Confronto degli indici di selezione fra diversi materiali compositi a base SiC

Materiale	Resistenza a flessione (MPa)	Densità (g/cm³)	$\sigma^{2/3}/\rho$ (MPa^{2/3}cm³g⁻¹)
<i>Ricetta C2 (Mk+Fenolica)</i>	<i>26.41</i>	<i>1.52</i>	<i>5.83</i>
Composito Sic+O’Sialon (Pyrotek)	90	2.62	7.67
Composito Sic+ β ’-SiAlON (Zhang)	36.2	2.59	4.23

Il calcolo dell’indice esplica come il materiale realizzato nell’esperienza risulti intermedio tra il prodotto commerciale della Pyrotek e il composito realizzato in¹⁵; infatti pur avendo la resistenza minore del gruppo, la bassa densità gli garantisce una resistenza specifica a flessione più elevata.

4.1.3.4 Analisi al microscopio elettronico a scansione

Lo studio di alcuni campioni al microscopio elettronico a scansione permette di approfondire alcuni aspetti non rilevabili con le precedenti tecniche sperimentali. Il primo

campione sottoposto ad un'analisi accurata è stato quello contenente resina fenolica, di cui si riportano alcune immagini ad ingrandimenti crescenti.

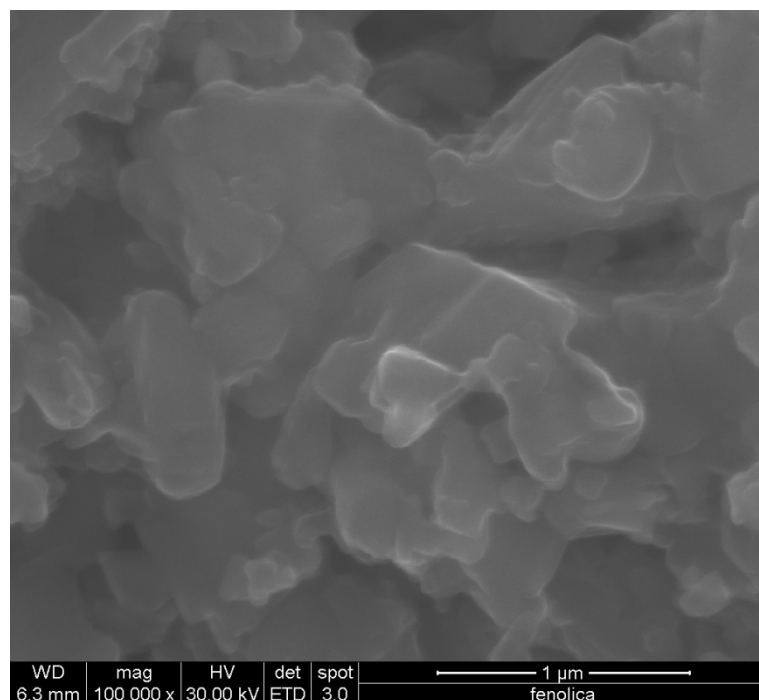
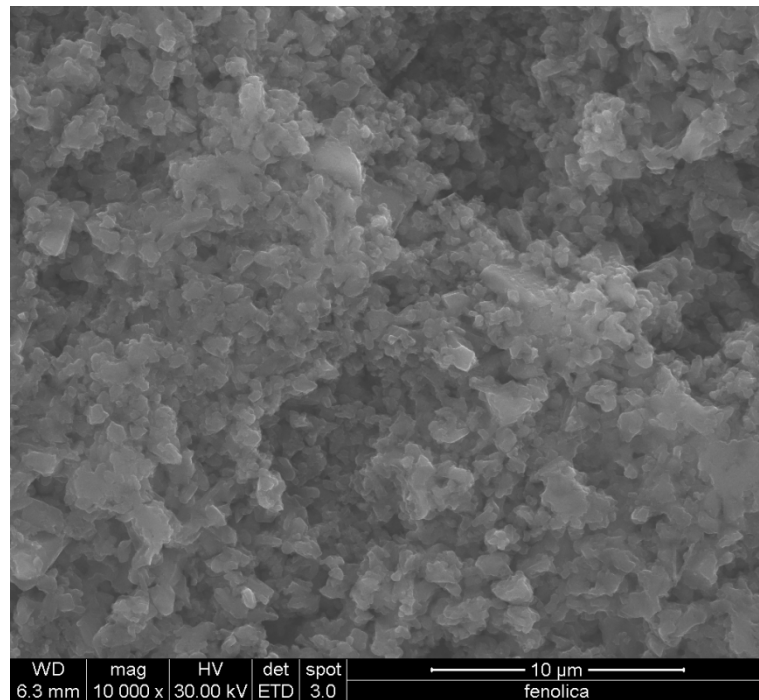


Figura 4.11 Immagine Sem del campione contenente resina fenolica (in alto), particolare ad alti ingrandimenti su alcuni grani di carburo di silicio (in basso)

Prima dell'analisi il campione è stato lucidato in superficie con carte diamantate di granulometrie decrescenti partendo da 200 μm e passando a 10 e 5 μm rispettivamente. La prima immagine a minori ingrandimenti evidenzia la presenza di una porosità diffusa con distribuzione dimensionale bimodale: una parte costituita da pori con dimensioni maggiori di 10 μm formatasi dal mancato impaccamento ottimale delle polveri durante la pressatura e una parte formata da pori sub-micrometrici sorta a partire dalla decomposizione del polimero preceramico e dalla sua reazione carbotermica, confermando quanto ipotizzato nel paragrafo 4.1.2.2 riguardo la resistenza del composito.

L'immagine ottenuta ad elevati ingrandimenti fornisce un dettaglio sulle particelle di carburo di silicio presenti nel materiale, che possiedono dimensioni medie attorno ai 300 nm. Esse sono ben distinguibili e simili alle dimensioni delle polveri utilizzate come materie prime, a testimonianza di come le temperature di trattamento siano troppo basse per garantire una coalescenza e una efficace sinterizzazione.

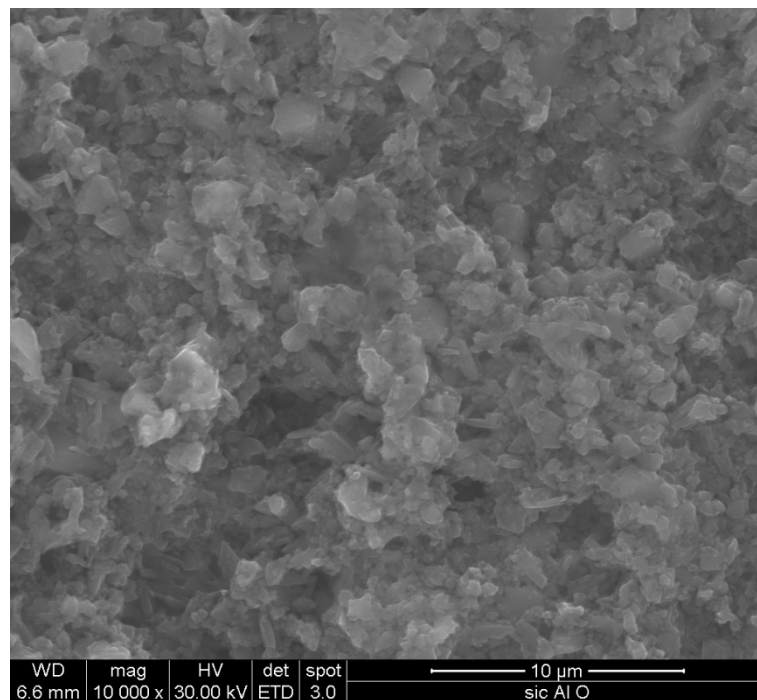


Figura 4.12 Immagine Sem del campione realizzato con il polisilazano PSZ 20

La microstruttura del campione realizzato con il polisilazano si presenta come molto simile a quella analizzata in precedenza con pori di grandi dimensioni presenti sulla tutta la superficie di frattura analizzata. A differenza del provino con resina fenolica, in questo caso è possibile apprezzare alcuni grani allungati di β' -SiAlON. Questo può fornire una

prima spiegazione alla bassa densità ottenibile da questa miscela, nonostante il diffrattogramma dimostri l'avvenuta cristallizzazione dei costituenti. Cristallizzando ad alta temperatura, infatti, la fase Sialon si forma con grani allungati che impediscono un impaccamento efficace dei grani lasciando numerosi vuoti nella struttura aciculare, oltre alla porosità formatasi per i motivi sopra enunciati anche negli altri campioni.

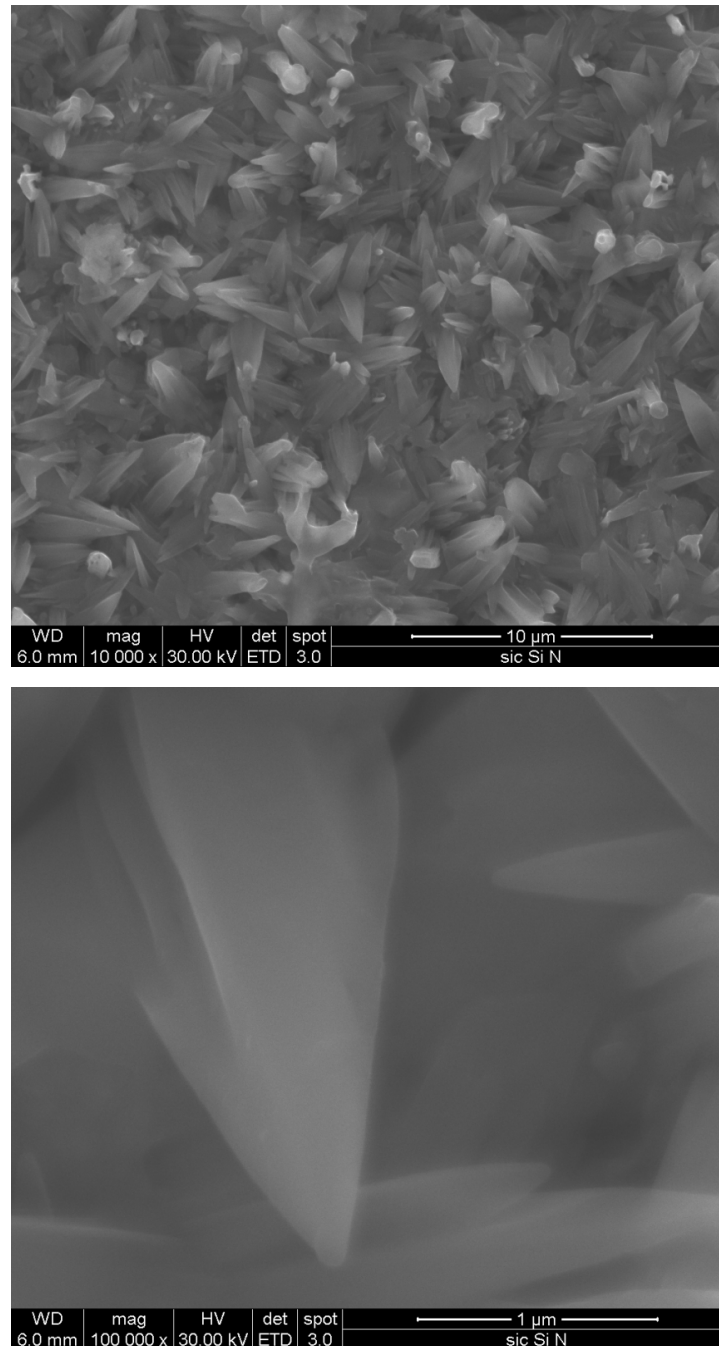


Figura 4.13 Immagini SEM del campione realizzato con posilazano e Si_3N_4 amorfo: microstruttura della superficie (in alto), dettaglio ad alti ingrandimenti di un grano di β' -SiAlON (in basso)

Di seguito si riportano delle immagini di un campione realizzato con la ricetta C4, del quale non si è effettuata la caratterizzazione meccanica ed è stato mantenuto a 1550 °C per tre ore.

La superficie del campione realizzato con l'aggiunta di nitrato di silicio amorfo nanometrico è ricca di grani allungati di β' -SiAlON. Questi risultano essere caratterizzati da un aspect ratio maggiore rispetto al campione descritto in precedenza, poiché possiedono un parametro di sostituzione più basso ($z = 0,5$ contro $z = 3$) e quindi si avvicinano maggiormente alla forma del β -Si₃N₄.

Alla vista, i provini si presentano come più chiari rispetto agli altri perché sono più ricchi di SiAlON in superficie, poiché la struttura allungata dei grani li obbliga a svilupparsi lungo la superficie. In questo modo la struttura finale del materiale si presenta con un core di SiC legato da una fase aciculare di β' -SiAlON (che permette una tenacizzazione per frizione del provino) e uno strato superficiale di aghi di Sialon che proteggono il carburo di silicio dall'ossidazione ad alte temperature.

4.2 Realizzazione di β' -SiAlON drogato con Eu_2O_3

La prima parte del lavoro sperimentale per la produzione di fosfori a partire da polimeri preceramici si è concentrata sull'individuare le condizioni ottimali della microstruttura in grado di ospitare ioni di terre rare per la produzione di fosfori. Le prime indagini si sono sviluppate quindi attorno alla ricetta denominata Y1, contenente Yttria come sintering aid. Inoltre il ruolo svolto nella microstruttura dal catione Y^{3+} è molto simile a quello dello ione europio, lasciando presagire la possibilità di trasferire i risultati ottenuti nell'altro caso, pur utilizzando una materia prima (l'Yttria appunto) a costi più contenuti.

4.2.1 Evoluzione micro strutturale dei campioni contenenti silazani al variare della temperatura di trattamento

In primo luogo si è cercato di trattare delle polveri, senza l'aggiunta di agenti di sinterizzazione, per capire l'evoluzione micro strutturale con l'aumento della temperatura e del tempo di trattamento.

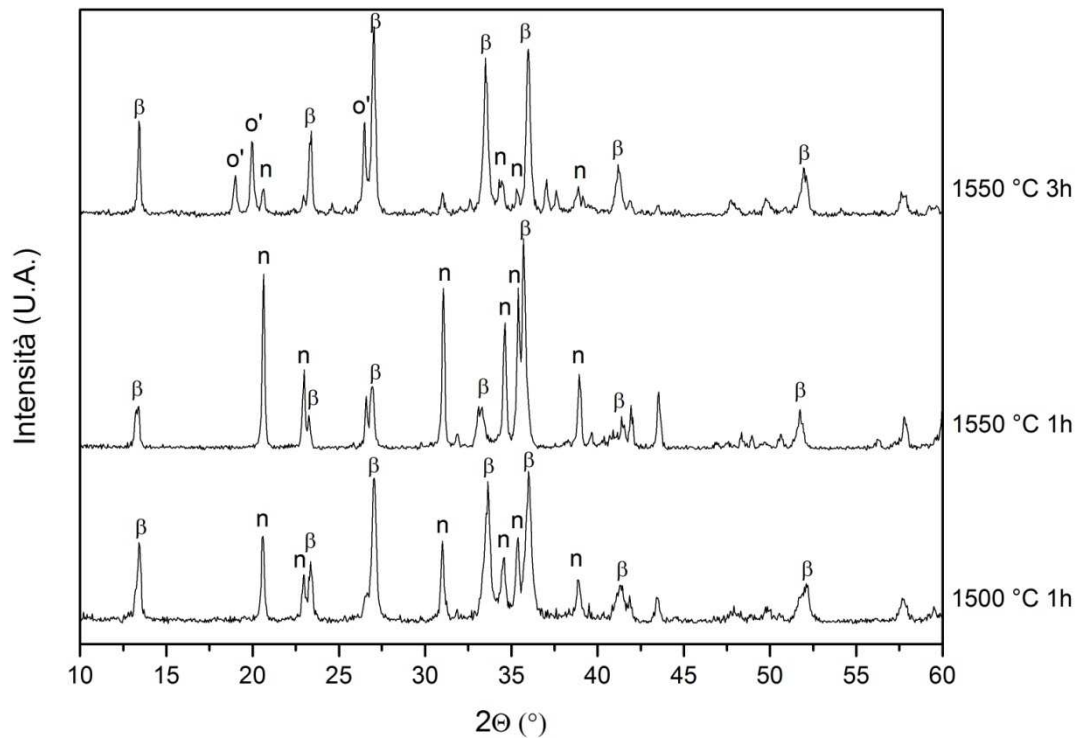


Figura 4.14 Evoluzione micro strutturale del campione contenente PSZ20 e Si₃N₄ amorfo al variare della temperatura e tempo di trattamento: n = α-Si₃N₄, o' = O'-Sialon (Si_{1.84}Al_{0.16}O_{1.16}N_{1.84}), β = β'-SiAlON (Si₅AlON₇)

I primi trattamenti effettuati sono partiti da una temperatura di 1500 °C con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min. Dopo un mantenimento di un'ora, si osserva la formazione di β'-SiAlON con un parametro di sostituzione pari a 1 e nitrato di silicio, che cristallizza secondo la fase alfa, stabile alle temperature inferiori ai 1700 °C. Per spiegare tale risultato è necessario ricordare che il nitrato di silicio viene normalmente utilizzato nella tecnologia dei polimeri preceramici come filler passivo e quindi si dimostra sempre come poco reattivo. Nel caso in esame esso viene inserito come filler nanometrico e allo stato amorfo per aumentarne la reattività. Nonostante questo per la formazione delle fasi desiderate è richiesto lavorare a temperature più elevate rispetto alle miscele trattate nel paragrafo 4.3, dove l'allumina nanometrica utilizzata come filler è molto più reattiva e reagisce con il polimero già a temperature più basse.

Parte del nitrato amorfo si trasforma in fase alfa, la più stabile alle temperature trattate, mentre parte viene destinata alla formazione di SiAlON per interazione con

l'allumina e il residuo ceramico del polimero. A queste temperature è ancora visibile il residuo amorfo del polimero tra 2θ compreso tra 33° e 36° , segno che tempo e temperatura non sono sufficienti per farlo reagire completamente. Non tutto il nitrato di silicio reagisce per formare Sialon e quindi la fase ottenuta presenta un parametro di sostituzione più alto del previsto ($z = 1$ contro lo $z = 0.4$ previsto).

Aumentando la temperatura di 50°C , non sono apprezzabili variazioni microstrutturali, fatta eccezione per una miglior cristallizzazione testimoniata dalla presenza di picchi più elevati e la scomparsa dell'alone dell'amorfo del residuo polimerico, segno che il polimero riesce a reagire completamente con la miscela. Il composito si presenta quindi come una struttura bifasica di Sialon e nitrato di silicio. In particolare i picchi del nitrato si presentano in questo caso più alti poiché esso rappresenta la fase principale all'interno del campione. È possibile che una parte del polimero precedentemente non reagito cristallizzi come nitrato puro determinando la diversa intensità dei picchi.

Se si aumenta il tempo di mantenimento a tre ore la situazione cambia in maniera notevole: parte del nitrato di silicio si trasforma in β' -SiAlON che diventa così la fase principale presente, mentre il nitrato resta presente in tracce all'interno del materiale. Questo cambiamento indica che la miscela realizzata si presenta come altamente reattiva e, se viene garantito un tempo adeguato, lo ione alluminio e lo ione ossigeno sono in grado di diffondere nel reticolo del Si_3N_4 per formare Sialon, anche se questo meccanismo richiede una ricostruzione del reticolo cristallino. I picchi della fase principale si spostano a destra rispetto ai diagrammi trattati in precedenza, segno che si abbassa il parametro di sostituzione su valori vicini a quelli previsti (non si sono riportate due fasi diverse nella didascalia poiché il database del software "Match!" non contiene spettri con $z < 1$). Nel campione si osserva la formazione di una fase O', dovuta probabilmente a una contaminazione di ossigeno all'interno delle polveri o ad un flusso di azoto non abbastanza vigoroso che provoca la presenza della fase minoritaria.

Dopo aver ottenuto i primi risultati, si è cercato di ottimizzare la purezza delle fasi aggiungendo Y_2O_3 , (come riportato nella ricetta Y1) osservando l'influenza della superficie di reazione trattando sia i campioni come polvere che come piccoli dischi. In figura 4.15 si riporta il diffrattogramma della miscela Y1 realizzato su polveri a 1550°C per un tempo di tre ore.

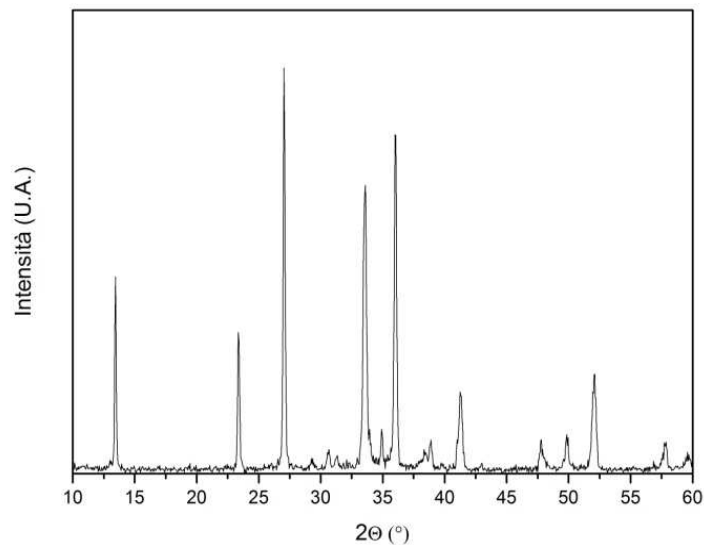


Figura 4.15 Spettro di diffrazione per la ricetta Y1, trattato tre ore a 1550 °C

L'analisi effettuata sul campione trattato con l'aggiunta di Yttria testimonia la grande purezza ottenibile da questa miscela: si osserva la presenza di β' -SiAlON con parametro di sostituzione molto basso (i picchi sono quasi sovrapponibili al β -Si₃N₄) con qualche impurezza residua di α -Si₃N₄. La presenza di Y₂O₃ promuove ulteriormente la formazione di Sialon, fornendo ossigeno per la reazione di carbonitrurazione, e aiuta la sinterizzazione delle polveri, formando un film vetroso a bordo grano che favorisce la sinterizzazione per flusso viscoso, attiva già alle temperature sopra considerate. La conferma della presenza di yttria come fase vetrosa a bordo grano è confermata dall'assenza nel diffrattogramma di picchi riconducibili a silicati misti contenenti yttrio. La pastiglia trattata alla medesima temperatura è caratterizzata dalla stessa composizione vista sopra, anche se le analisi di densità riportano una porosità residua del 36% (non vengono riportati come dati rigorosi, perché non si è sviluppato nella trattazione un campione statisticamente rilevante). Questo valore è troppo elevato per pensare ad un eventuale utilizzo strutturale con questa composizione, anche se per avere maggiori risposte bisognerebbe approfondire la parte sperimentale con tecniche di hot press ad alte temperature. Il dato viene confermato anche dall'analisi al microscopio elettronico (immagine di figura 4.16), dove si osserva una superficie di frattura di un disco realizzato di β -SiAlON.

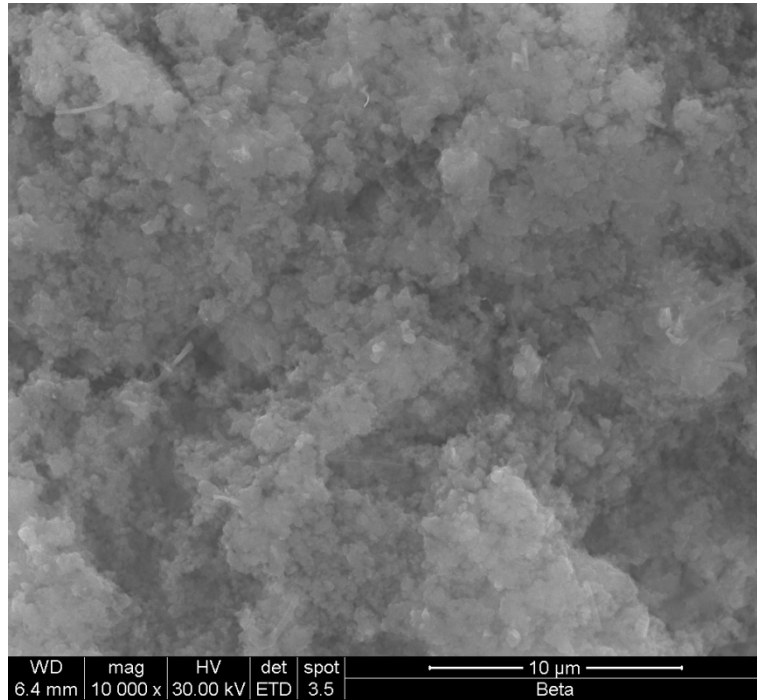


Figura 4.16 Immagine Sem del campione realizzato con il Psz20 e contenente β' -SiAlON

Il provino presenta una porosità piuttosto diffusa e di dimensioni micrometriche, molto simile ai compositi a base di carburo di silicio trattati nel paragrafo precedente. Il campione sopra rappresentato non contiene tuttavia alcun sintering aid e quindi presenta una porosità superiore al dato sopra riportato. Sulla superficie di frattura è possibile apprezzare anche alcuni grani aciculari, peculiarità del β' -SiAlON con parametro di sostituzione inferiore all'unità.

La miscela può essere applicata tuttavia a settori innovativi della tecnologia ceramica, come la giunzione di parti strutturali, sfruttando la versatilità del polimero preceramico nella tecnologia di produzione e nella possibilità di lavorare a temperature inferiori rispetto alle tecniche tradizionali.

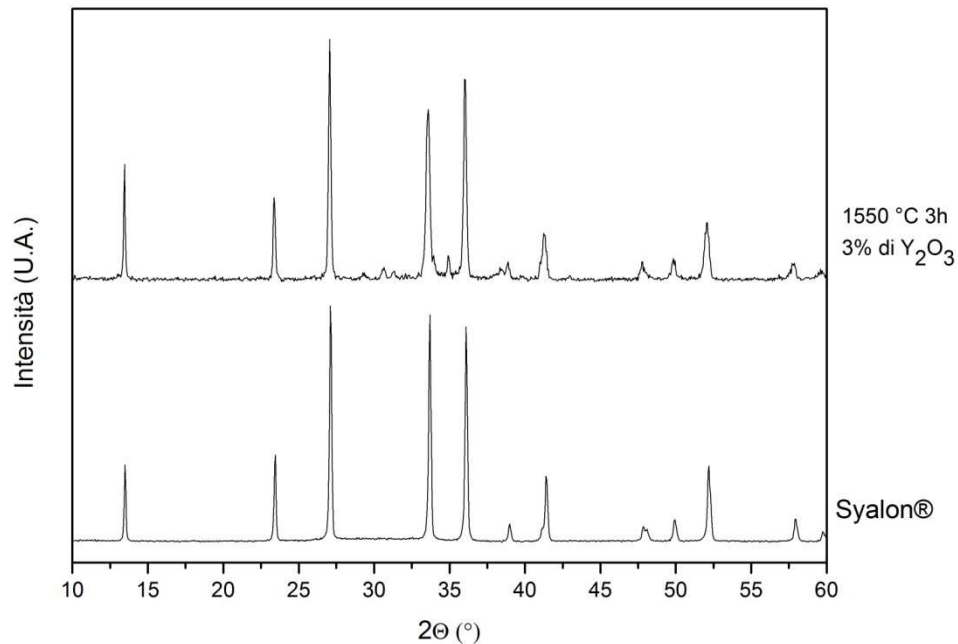


Figura 4.17 Confronto fra lo spettro ottenuto dal campione Y1 e lo spettro ricavato da un prodotto commerciale

Il risultato descritto nella figura 4.17 riporta un confronto fra il prodotto ottenuto nell'attività sperimentale e un campione commerciale di un β' -SiAlON caricato con yttria realizzato dalla Syalon™ in hot press a temperature superiori a 2000 °C e con porosità residua inferiore allo 0,1%, che viene utilizzato per componenti strutturali. Risulta immediato all'occhio la grande somiglianza dei due diffrattogrammi, evidenziando come i prodotti siano di fatto identici dal punto di vista micro strutturale. Questa grande somiglianza potrebbe essere quindi sfruttata in lavori futuri per applicazioni di giunzione di parti strutturali, inserendo tra due blocchetti di prodotto commerciale un sottile strato della miscela realizzata che, tenuta leggermente in pressione tra i due cubi, può sinterizzare e giuntare le due parti, evitando qualunque gradiente di composizione nel cordone di saldatura che a sua volta causerebbe diversi coefficienti di espansione termica con tensioni che infragilirebbero ulteriormente il giunto.

4.2.2 Approfondimento sulla purezza micro strutturale dei campioni contenenti Eu_2O_3

Per la realizzazione di fosfori è necessario realizzare un materiale costituito da una fase β' -SiAlON estremamente pura; eventuali impurezze o fasi secondarie, infatti, potrebbero alterare il campo dei ligandi e non rendere gli ioni Eu^{2+} in grado di emettere alle lunghezze d'onda previste.

Affinchè i campioni contenenti la terra rara siano in grado di luminescere devono verificarsi alcuni importanti condizioni sperimentali. In primo luogo l'introduzione di Eu_2O_3 all'interno della miscela comporta la presenza di ulteriore ossigeno che dev'essere rimosso durante il trattamento termico ad opera del carbonio contenuto all'interno del polimero: quando si lavora con i silazani non è prevista l'aggiunta di alcun riducente, poiché il polimero preceramico contiene un livello di ossigeno estremamente ridotto. Dopo aver rimosso l'ossigeno in eccesso il ruolo del carbonio residuo è fondamentale per la riduzione dell'Europio dallo stato di ossidazione 3+ a quello 2+, responsabile dell'emissione ricercata alle lunghezze d'onda del verde. Affinchè questo avvenga è necessaria la miscelazione ottimale del polimero con i filler, nonché un trattamento a temperatura sufficientemente elevata da garantire la mobilità atomica necessaria perché carbonio ed europio riescano ad attuare lo scambio elettronico necessario.

In secondo luogo è importante inserire all'interno della miscela la quantità stechiometrica di Eu_2O_3 . Durante la sinterizzazione infatti gli ioni lantanidi si comportano come l'yttria, promuovendo la sinterizzazione per flusso viscoso formando un sottile strato vetroso a bordo dei grani. Nel caso in esame, tuttavia, bisogna impedire questo fenomeno, garantendo allo ione Eu^{2+} la mobilità necessaria per entrare all'interno del reticolo e non formare fasi vetrose indesiderate. Questa tendenza spiega come mai nella realizzazione dei fosfori la terra rara venga aggiunta in quantità modeste; bisogna permettere l'aggiustamento del reticolo per ospitare il lantanide garantendo una resa quantica elevata.

Quando si lavora con i polimeri preceramici questi requisiti vengono soddisfatti con difficoltà, poiché si lavora generalmente a temperature più basse rispetto alle applicazioni tradizionali e non si riesce ad ottenere la purezza microstrutturale ricavabile con la miscelazione delle polveri.

Il primo approccio sperimentale è stato quello di studiare l'evoluzione cristallina al variare della temperatura, per individuare il valore ottimale di trattamento per poi effettuare la caratterizzazione ottica dei campioni. Attualmente in letteratura non esiste alcun lavoro che documenti l'influenza della temperatura sui campioni trattati, perché con i metodi tradizionali si opera tra i 1800 e i 2000 °C con tempi di variabili tra le cinque e le dieci ore di trattamento.

La figura 4.18 riporta i diffrattogrammi realizzati a partire dalla ricetta E1.

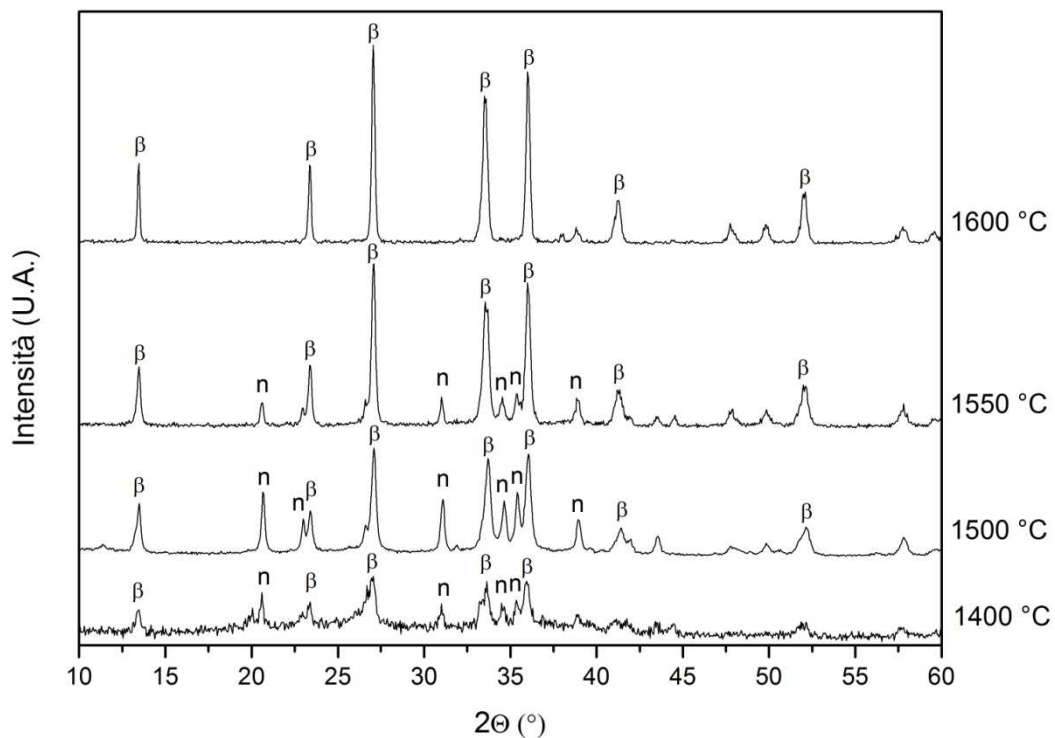


Figura 4.18 Evoluzione micro strutturale dei campioni realizzati con la ricetta E1, per tutti i trattamenti si è utilizzato un tempo di mantenimento di un'ora; n = α - Si₃N₄, β = β' -SiAlON (Si₅AlON₇)

Il primo campione caratterizzato è stato trattato alla temperatura di 1400 °C; nonostante la temperatura relativamente bassa di trattamento si osserva già la presenza β' -SiAlON e α - Si₃N₄, anche se i picchi non molto alti testimoniano come esso non sia ancora ben cristallizzato e presenti al suo interno ancora residuo preceramico non reagito.

Aumentando la temperatura a 1500 °C la polvere caratterizzata presenta un rapporto segnale/rumore del diffrattogramma molto più elevato rispetto alla temperatura

inferiore, segno di una miglior cristallizzazione e di una completa reazione da parte del polimero preceramico. Al suo interno si osserva β' -SiAlON come fase principale con la presenza di nitruro di silicio come unica fase secondaria.

Aumentando la temperatura, è apprezzabile dagli spettri in figura come si osservi la diffusione dell'allumina all'interno del reticolo del nitruro di silicio per la formazione di β' -SiAlON con un parametro di sostituzione inferiore all'unità e presente come unica fase cristallina nelle polveri trattate. I risultati ottenuti sono molto simili a quelli ricavati dalla ricetta con yttrio e confermano come l'eurobio non formi ulteriori forme cristalline all'interno del provino. La temperatura ideale per la realizzazione dei fosfori si conferma quindi prossima ai 1600°C.

Il passo successivo nell'attività sperimentale è stato quello di caratterizzare i campioni in funzione del tempo di trattamento: si è scelto di operare a 1550 °C poiché 1600 °C risulta ai limiti della condizione di esercizio della fornace e non si ipotizza sfruttabile per tempi superiori ai 120 minuti.

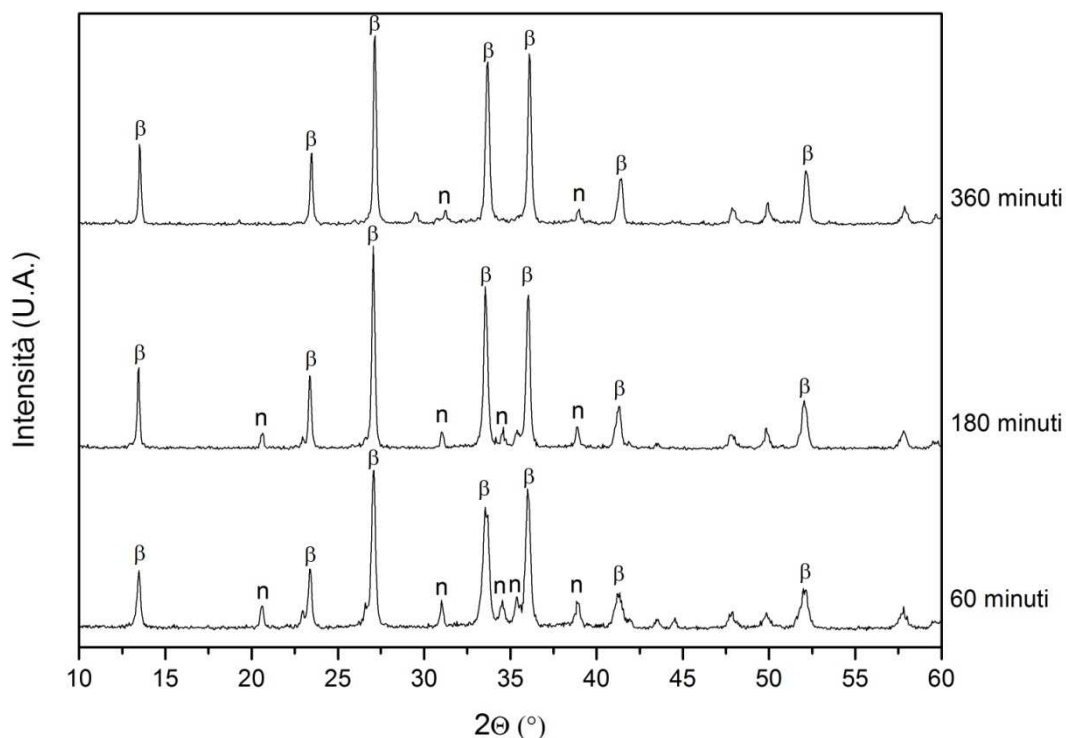


Figura 4.19 Evoluzione micro strutturale in funzione del tempo di mantenimento alla temperatura di 1550 °C: n = α - Si₃N₄, β = β' -SiAlON (Si₅AlON₇)

La descrizione riportata in figura 4.19 conferma il trend già osservato con l'incremento della temperatura: con l'aumentare del tempo di trattamento la fase beta diventa predominante per trasformazione del nitrato di silicio non ancora reagito. L'altra indicazione importante fornita è che il risultato non cambia marcatamente se si rimane alla temperatura prestabilita tre o sei ore. In ottica di ingegnerizzazione del processo questa è un'informazione positiva, perché permette di ottenere un egregio risultato anche dimezzando il tempo, con un conseguente risparmio economico sul costo del prodotto.

I diagrammi ottenuti con tre e sei ore di trattamento sono molto simili a quello ricavato a 1600 °C, rendendo possibile una certa equivalenza tempo-temperatura.

In questa circostanza non è possibile dire ancora nulla sulla possibile luminescenza delle polveri ottenute, in quanto la purezza della fase è condizione necessaria ma non sufficiente alla produzione dei fosfori.

Nella presentazione del paragrafo si è detto dell'importanza del carbonio residuo presente nel materiale che permette la formazione dello ione Eu^{2+} ; non bisogna però dimenticare che la sua presenza al termine del trattamento può risultare dannosa perché limita la luminescenza delle polveri. È importante quindi individuare la quantità "giusta" di carbonio da introdurre per ottimizzare la resa di emissione del materiale.

Da questa esigenza nasce l'idea di introdurre nella miscela una certa quantità di peridropolisilazano, che non contiene carbonio e riduce quindi possibili rischi legati alla sua presenza dopo i trattamenti termici.

La strada alternativa sarebbe quella di effettuare trattamenti in atmosfera riducente, utilizzando ammoniaca o una miscela di azoto e idrogeno, che renderebbero più complesso e oneroso il set-up sperimentale. Dall'altro lato bisogna operare con estrema attenzione con il polimero NN-120 20 perché estremamente reattivo con l'acqua e l'umidità atmosferica che lo rendono pericoloso per chi lo maneggia e se utilizzato in modo errato può degradare restituendo un residuo ceramico inferiore al previsto e una maggiore imprevedibilità sui risultati rispetto alla miscela precedente.

In figura 4.20 vengono riportati alcuni risultati acquisiti partendo dalla composizione denominata E2.

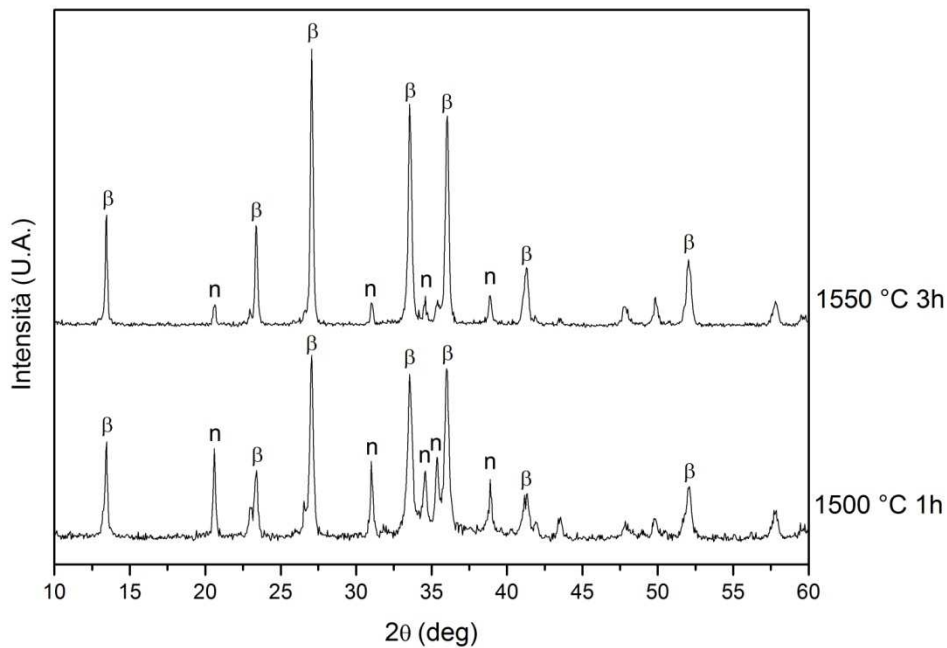


Figura 4.20 Evoluzione micro strutturale di alcuni campioni realizzati con la ricetta E2, contenente NN-120 20: n = α - Si_3N_4 , β = β' -SiAlON (Si_5AlON_7)

Osservando i risultati ricavati con il peridropolisilazano, si comprende come gli spettri ottenuti siano molto simili a quelli rappresentati in figura 4.18 e 4.19, con la presenza delle medesime fasi cristalline. Inserire un secondo polimero non rende la miscela più reattiva e restituisce composizioni molto simili. Dopo l'analisi dei diffrattogrammi è possibile dire che non conviene utilizzare la miscela dei due silazani, anche se non è possibile fornire una risposta definitiva prima di aver effettuato una completa caratterizzazione, poiché in questo primo approccio non si può determinare il carbonio residuo presente nelle due diverse miscele.

4.2.3 Altri risultati sperimentali a partire da miscele di silazani

Uno dei più grossi limiti dei polimeri preceramici per l'applicazione su scala industriale è quello della ripetibilità dei risultati ottenuti. Famoso in questo senso è il risultato ottenuto dall'industria tedesca Bosch, che nei primi anni duemila avevano messo a punto un processo industriale per la produzione di candele per automobili a partire da

una miscela ceramica contenente anche dei siliconi. Durante la scaling-up per la messa a punto del processo, si realizzò una fornace che potesse ospitare la cottura di cento elementi. L'analisi successiva sui materiali osservò che le candele avevano una diversa composizione micro strutturale in funzione della loro posizione all'interno del forno.

Questo aneddoto sottolinea la difficoltà di ottenere le medesime composizioni ripetendo le medesime procedure sperimentali, soprattutto utilizzando i silazani, estremamente sensibili all'acqua e all'umidità atmosferica.

La prima fase delicata della procedura è eliminare l'umidità contenuta nelle polveri inserendole in stufa prima di trattarle nella miscela. È possibile che lasciare i reagenti una notte alla temperatura di 150 °C non sia sufficiente per rimuovere l'acqua trattenuta, considerando soprattutto l'elevata superficie specifica delle nano particelle. Questo fenomeno successivamente influenza tutta la procedura, perché le molecole d'acqua vanno ad alterare le catene del polimero, andando a rimuovere l'azoto con l'eliminazione di ammoniaca e abbassare la resa globale del silazano nel materiale finale.

La stessa attenzione va mantenuta nel preparare la miscela mantenendo tutta la soluzione in atmosfera inerte, cercando di non far entrare aria all'interno del palloncino, poiché l'umidità può andare a degradare le proprietà del polimero preceramico.

I trattamenti termici vanno eseguiti mantenendo il flusso di gas standard sia nella pressione che nella portata, per evitare qualunque differenza nei trattamenti. La fluidodinamica all'interno del tubo è estremamente complessa da prevedere e può manifestare differenze già dopo il trattamento di preceramizzazione, come riportato in figura 4.21.

I due campioni rappresentati in figura sono stati realizzati a partire dalla stessa composizione in momenti diversi durante l'attività di laboratorio, ma presentano già una composizione diversa dopo la prima fase di trattamento. Nello spettro più in basso è visibile la presenza di carbonio grafítico libero, testimoniato dal picco a circa 44°, che invece non è presente nello spettro superiore.

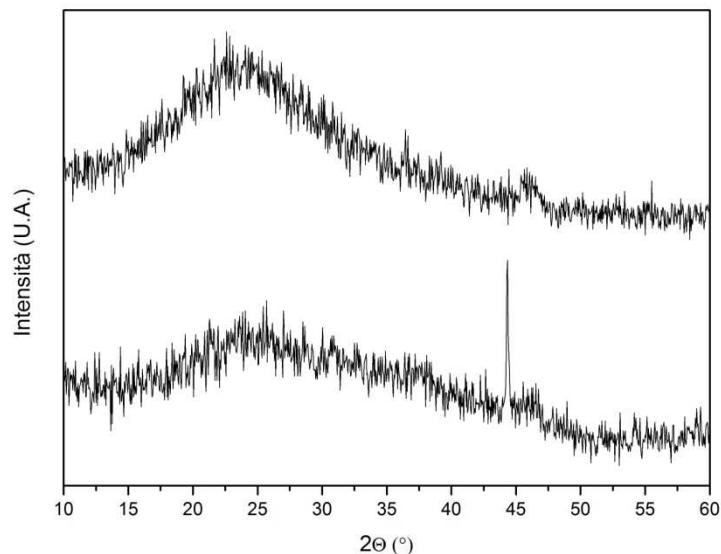


Figura 4.21 Spettri di diffrazione di miscele con la stessa composizione realizzate in giornate diverse dopo trattamento termico di un'ora a 850 °C.

Questo parametro è riscontrabile anche visivamente, poiché in un primo caso le polveri pretrattate si presentano nere, mentre nell'altro caso sono di un colore marroncino tenue. Inoltre nel diffrattogramma più in basso il resto dello spettro si presenta totalmente amorfo, con un ampio picco a circa 30° che conferma la presenza di un residuo vetroso contenente azoto e che se trattato a temperature più elevate può cristallizzare in un ceramico ossinitruro.

Nel secondo caso invece, si è in presenza di un picco maggiormente pronunciato centrato a 23°, caratteristico dei vetri a base di silice, quasi a far intendere una possibile contaminazione di ossigeno all'interno della miscela che abbia eliminato parte dell'azoto determinando una diversa composizione del residuo preceramico.

È interessante sottolineare come dalla miscela rappresentata in basso si siano ottenuti i risultati riportati nel paragrafo precedente, mentre da quella rappresentata sopra si sia ottenuta una composizione radicalmente diversa, come descritto in seguito. Sicuramente si può affermare come la presenza di carbonio libero promuova la reazione di carbonitrurazione per la formazione di SiAlON e della rimozione della quantità di ossigeno stechiometrica per il corretto decorso della reazione ipotizzata.

Un altro passaggio importante durante la produzione della miscela è garantire la migliore dispersione possibile delle nano particelle all'interno del solvente. In

quest'ottica, si è realizzato uno studio preliminare su quale solvente fosse più efficace nel realizzare una dispersione omogenea e priva di aggregati. L'esperimento è stato condotto sciogliendo una quantità esigua di Si_3N_4 micrometrico in tre provette contenenti toluene, esano e xylene rispettivamente. Come già indicato nel capitolo tre, è necessario che il solvente sia totalmente anidro per evitare possibili decomposizioni del silazano.

Da questa analisi preliminare è emerso che il toluene garantisce la migliore dispersione delle particelle però è caratterizzato da un punto di ebollizione piuttosto elevato (circa $110\text{ }^\circ\text{C}$). Durante il primo trattamento di rimozione del solvente a $250\text{ }^\circ\text{C}$ esso condensa sulle parti freddi della fornace determinando il degrado delle guarnizioni in gomma per la tenuta. Per limitare questo fenomeno si è scelto di operare con una miscela toluene ed esano (25-75), perché quest'ultimo garantisce una temperatura di ebollizione inferiore ai $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Sperimentalmente si è osservato che il nitrato di silicio risulta il più complesso da disperdere in soluzione; per rimediare alcune gocce di oleillamina sono state aggiunte alla soluzione con il compito di garantire una blanda funzionalizzazione degli aggregati per mantenere separate le particelle all'interno della sospensione. Se non si opera in tale modo i reagenti non entrano in contatto formando strutture diverse da quelle previste, come riportato nella figura 4.22.

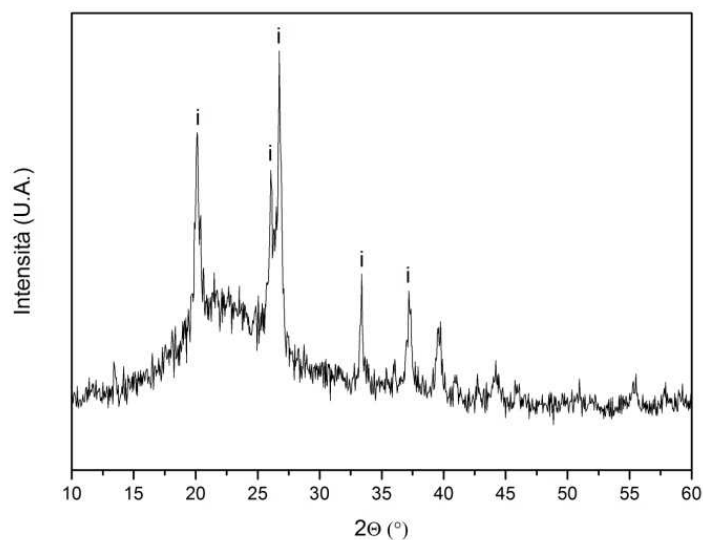


Figura 4.22 Spettro del campione realizzato con miscela E1, mantenendolo a temperatura di $1450\text{ }^\circ\text{C}$ per un'ora; i = silicoalluminoossinitruro ($\text{Si}_6\text{AlO}_6\text{N}_5$)

Nello spettro sopra descritto balza all'occhio la presenza dell'ampio picco di amorfo a 23°, già osservato nella figura 4.21 (spettro in alto), a significare che il polimero non è ancora ben reagito. Nei campioni realizzati in modo rigoroso (figura 4.18) si osserva infatti già la presenza di β'-SiAlON e nitruro di silicio già a 1400 °C. L'unica fase cristallina presente è un silico-ossinitruro di alluminio che può essere descritto con la stechiometria $\text{Si}_{24}\text{Al}_4\text{O}_{24}\text{N}_{20}$ rappresentabile come $5\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ che si presenta come estremamente ricco in ossigeno, a conferma dell'avvenuta contaminazione a temperature più basse che non si riesce ad eliminare nel trattamento termico finale. La naturale evoluzione di questa fase transitoria stabile fino a 1500 °C è quella di trasformarsi in O-SiAlON, acquisendo una maggior quantità di azoto e riarrangiando il proprio reticolo.

In questo senso i maggiori problemi si sono avuti con la ricetta E2 che, contenendo il peridropolisilazano, risulta molto più sensibile alle condizioni di trattamento ed è facile osservare differenze rispetto a quanto previsto, come descritto negli spettri riportati in figura 4.23.

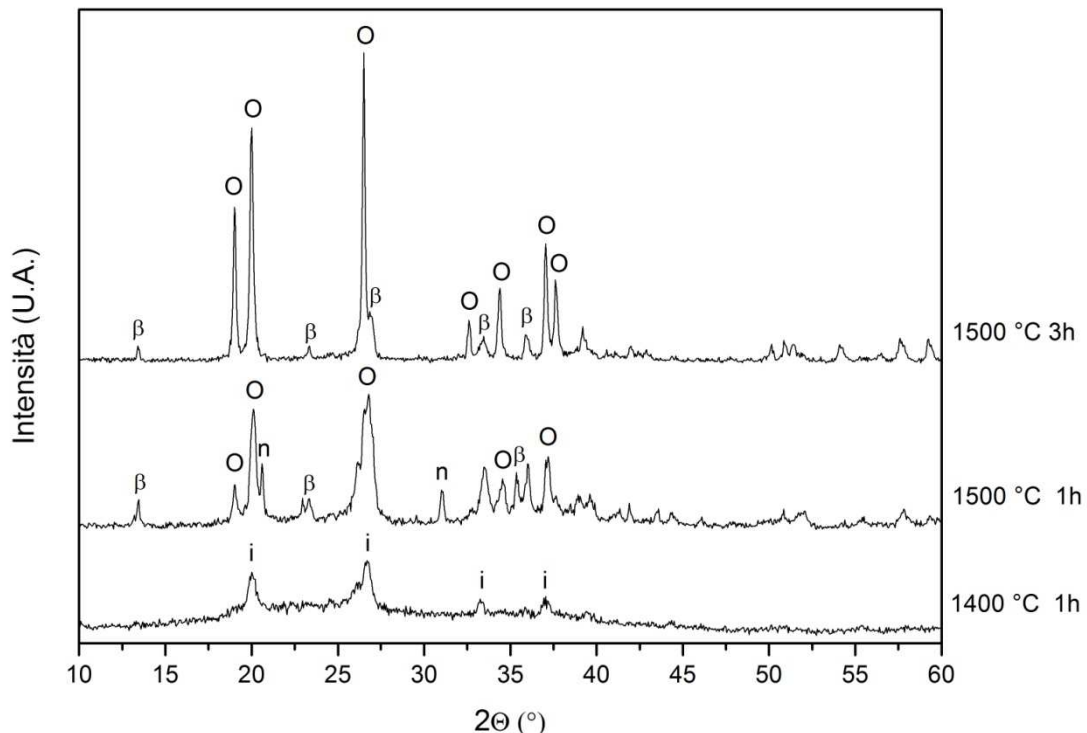


Figura 4.23 Evoluzione microstrutturale dei campioni realizzati con la miscela E2 al variare di tempo e temperatura di trattamento: i = silicoossinitruro di alluminio ($\text{Si}_6\text{AlO}_6\text{N}_5$); O = O-SiAlON ($\text{Si}_{1.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{1.16}\text{N}_{1.84}$); β = β'-SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$)

Lavorando con il polimero NN-120 20 il rischio maggiore non è quello di realizzare una cattiva dispersione bensì quello di avere contaminazioni di qualunque sostanza non anidra all'interno della soluzione, che reagisce con il polimero sviluppando idrogeno e lasciando ossigeno all'interno delle polveri che difficilmente può essere rimosso durante il trattamento, in quanto il carbonio fornito dal PSZ 20 non è sufficiente a completare la reazione di carbonitrurazione. Per questo motivo gran parte dei risultati discordanti con quanto previsto dalla teoria sono stati ottenuti con questo polimero, che si conferma molto critico per quanto riguarda la ripetibilità dei risultati.

Alle temperatura di 1400 °C il polimero si presenta non completamente reagito (come già osservato nella figura 4.22) e con una prima cristallizzazione di una fase intermedia di un silicoossinitruro di alluminio molto ricco di ossigeno. È possibile che la contaminazione avvenga nelle prime fasi di preparazione della miscela ma anche nella prima fase di trattamento in forno, soprattutto se il tubo non è perfettamente isolato dall'esterno e mantenuto a pressione inferiore rispetto all'atmosfera esterna, iniziando ad ossidare già a temperature ridotte, a causa dell'elevata reattività dei polimeri impiegati.

Aumentando la temperatura a 1500 °C si osserva la formazione della fase O-SiAlON a partire dalla fase intermedia nucleata a temperature inferiori. Accompagnata a questa sono presenti in piccole percentuali anche nitrato di silicio, formatosi per cristallizzazione di quello amorfo, e β' -SiAlON. La presenza della fase O conferma l'impossibilità di rimuovere completamente l'ossigeno inglobato a temperature più basse.

Lo stesso trend è osservabile sul campione trattato per tre ore a 1500 °C, che si presenta molto più cristallizzato rispetto ai precedenti in cui si trova unicamente la fase O e qualche contaminazione di β' -SiAlON. È possibile costruire un parallelismo con quanto già riportato nel paragrafo precedente: mentre in quel caso il nitrato di silicio si trasformava per formare β' -SiAlON, qui si osserva la medesima trasformazione mutando nella fase O e abbassando il parametro di sostituzione x da circa 0.4 a 0.2, a testimonianza di come l'ossinitruro si arricchisca di azoto e silicio rispetto al trattamento precedente.

Un ultimo caso molto interessante lo si è riscontrato nel campione trattato a 1600 °C per un'ora, dove era stato inserito il doppio della quantità di Eu_2O_3 calcolata. Dopo aver effettuato infatti le prove di luminescenza (descritte nel paragrafo 4.2.4) e aver riscontrato una bassa resa quantica si è ipotizzato di inserire una maggiore quantità di drogante. Lo spettro viene riportato in figura 4.24.

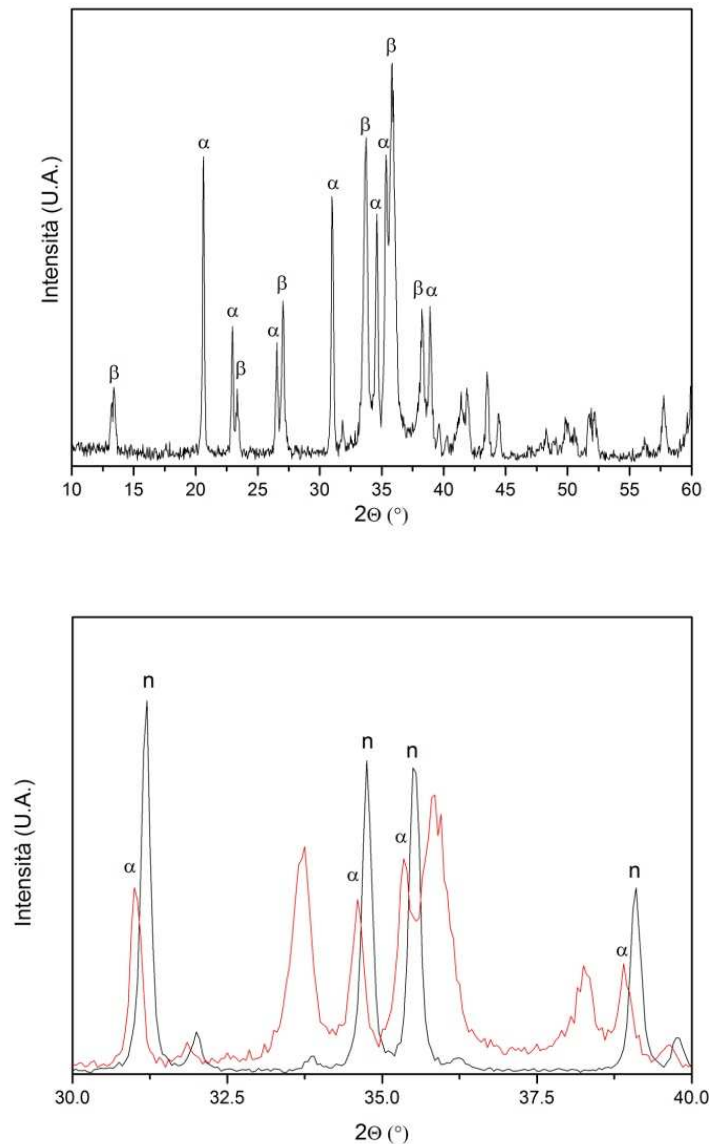


Figura 4.24 (in alto) Spettro del campione realizzato con la ricetta E1, con mantenimento a 1600 °C per un'ora: $\beta = \beta'$ -SiAlON, $\alpha = \alpha'$ -SiAlON; (in basso) Confronto tra il campione realizzato e α - Si_3N_4 micrometrico per evidenziare la differenza dei picchi con α' -SiAlON: $\alpha = \alpha'$ -SiAlON, n = Si_3N_4

L'analisi di questo campione si dimostra molto interessante perché dimostra la realizzazione di un Sialon dual-phase sinterizzato a temperature inferiori a quelle tradizionali di trattamento. La fase Beta si forma dalla reazione dei fillers con il polimero preceramico, come già riportato nei paragrafi precedenti. In questo contesto tuttavia, è interessante osservare il ruolo giocato dalla terra rara introdotta per la sintesi: la quantità di europio in eccesso viene resa disponibile per la formazione di α' -SiAlON, dove il

catione Eu^{2+} gioca il ruolo del catione M nella formula generale $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$, anche se in questo caso è complesso determinare la composizione esatta della fase formatasi, per mancanza di dati disponibili in letteratura.

La figura 4.24b dimostra come vi sia un discostarsi dei picchi da quelli dell' α - Si_3N_4 , e questa alterazione non è un semplice errore di allineamento del campione perché la differenza tra i picchi aumenta con l'aumentare dell'angolo considerato, segno che vi è stato un riarrangiamento strutturale all'interno del reticolo. La formazione di α' -SiAlON è giustificata anche dal fatto che, lavorando con composizioni con parametro di sostituzione inferiore all'unità, ci si trova nella zona del diagramma del Sialon compatibile con la coesistenza delle due fasi (v. figura 1.3).

Per verificare tale ipotesi sarebbero necessarie indagini più accurate, per analizzare con efficacia lo stato di ossidazione della terra rara utilizzata. È risaputo infatti che il catione Eu^{2+} , con un raggio ionico di 0,117 nm, sia troppo grande per dare α' -SiAlON, mentre lo ione Eu^{3+} , possiede un raggio di 0,095 nm ed è quindi in grado di garantire la formazione della fase osservata.

Per motivare questa teoria è necessario sottolineare l'importanza del carbonio libero derivato dalla decomposizione del polimero preceramico: è possibile che la quantità presente all'interno della miscela non sia sufficiente a garantire la reazione di carbonitrurazione e contemporaneamente la riduzione di tutta la terra rara. In questo contesto, prende campo l'ipotesi della formazione di un Sialon dual-phase, dove il catione Eu che non viene ridotto dal carbonio si rende disponibile per la formazione della fase α' -Sialon, mentre la parte rimanente si riduce a Eu^{2+} ed è responsabile dei fenomeni di luminescenza osservati.

4.2.4 Prove di luminescenza con lo spettrofluorimetro

Le prove realizzate con lo spettrofluorimetro sono state realizzate al termine dell'esperienza in modo limitato per la difficoltà di ottenere la purezza di fase necessaria, sfruttando al limite il funzionamento della fornace fino a 1600 °C. Un primo riscontro sulla buona riuscita dei fosfori lo si può avere anche visivamente; è infatti affermato come le polveri debbano risultare verdi dopo il trattamento termico, poiché la lunghezza d'onda di eccitazione risulta collocata a 460 nm (nel visibile).

In prima analisi sono state effettuate alcune prove di luminescenza su una dispersione in acqua di nano particelle di Eu_2O_3 , per apprezzare l'emissione degli ioni Eu nello stato di ossidazione 3+, riportate in figura 4.25.

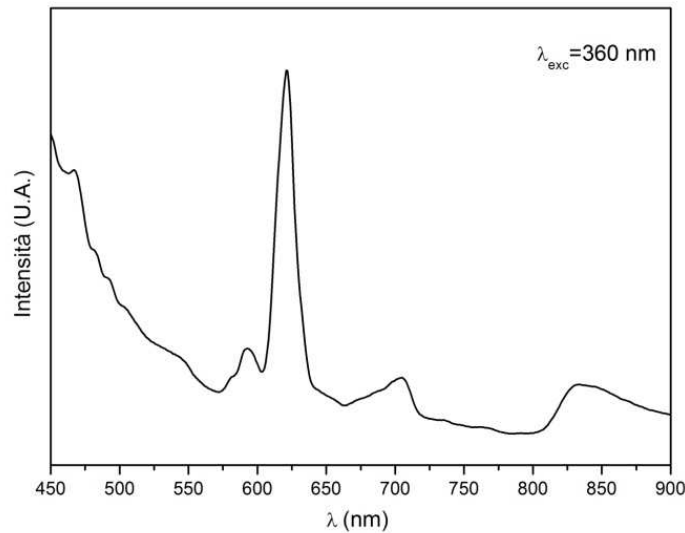


Figura 4.25 Spettro di emissione delle nano particelle di Eu_2O_3 disperse in acqua

Lo spettro riportato evidenzia la presenza del picco di emissione a 620 nm, tipico dello stato di ossidazione 3+ dello ione europio. La coda del picco che si osserva a 450 nm non è dovuto ad un'ulteriore emissione, bensì allo scattering della radiazione incidente sulle particelle in sospensione che viene captato dal rivelatore. Per evitare questo fenomeno sarebbe necessario diluire ulteriormente la soluzione fino a rendere la dispersione trasparente.

I trattamenti effettuati a 1550 °C restituiscono polveri molto chiare e sono composte esclusivamente di β' -SiAlON ma non presentano riflessi verdi, segno che la presenza delle fasi corrette all'interno del materiale è condizione necessaria ma non sufficiente per la formazione di fosfori. È possibile infatti che preferenzialmente l'eurobio si collochi a bordo grano per formare una fase vetrosa che promuove la sinterizzazione. In questo senso trattare i campioni come polveri o come bulk non aiuta, in quanto aumenta la superficie di nitrurazione ma non modifica il ruolo del drogante, che ricopre di un film vetroso le polveri trattate.

È lecito ipotizzare che per osservare fenomeni di luminescenza bisogna trattare i campioni a temperatura più elevata, in modo da garantire all'eurobio la mobilità

necessaria per migrare all'interno del reticolo dove l'*effetto nefelaugetico* delle nuvole elettroniche garantisce i fenomeni di emissione sopra descritti. Questo aspetto può essere solo parzialmente ridotto dall'utilizzo dei polimeri preceramici, che garantiscono una cristallizzazione precoce delle fasi cristalline rispetto alle tecniche tradizionali, ma che hanno un potere limitato sulla diffusione degli ioni all'interno del reticolo, richiedenti delle temperature più elevate, anche se ipoteticamente inferiori di circa 200 °C rispetto agli altri metodi reperibili in letteratura.

La prima analisi preventiva è stata svolta sui campioni realizzati con la miscela E1 trattati per tre ore alla temperatura di 1550 °C. Le misurazioni sul campione sono state realizzate disperdendo 0.1 grammi di polvere in acqua. Successivamente si sono prelevate 10 µl della soluzione e diluita in 2.9 cc di acqua in una cuvetta di vetro di silice. I primi risultati vengono riportati in dettaglio nella figura 4.26.

Il campione trattato è stato eccitato con una lunghezza d'onda a 460 nm, come riportato da altri lavori in letteratura. È noto infatti che i fosfori ottenuti da ossinitruri siano caratterizzati da uno Stoke Shift particolarmente ridotto, che nel caso in esame è inferiore ai 100 nm.

Per la natura della prova sperimentale, è inevitabile quindi che vi sia un ampio picco alle lunghezze d'onda inferiori, dovuto allo scattering delle particelle presenti all'interno della cuvetta. Nonostante l'effetto predominante della diffusione della luce proveniente dalla sorgente, è osservabile un picco appena accenato a 540 nm, che si presenta come una spalla del picco principale sopra descritto. Per sottolinearne la presenza, si è effettuata la derivata della curva di emissione, che restituisce la chiara presenza di un massimo relativo centrato a 540 nm.

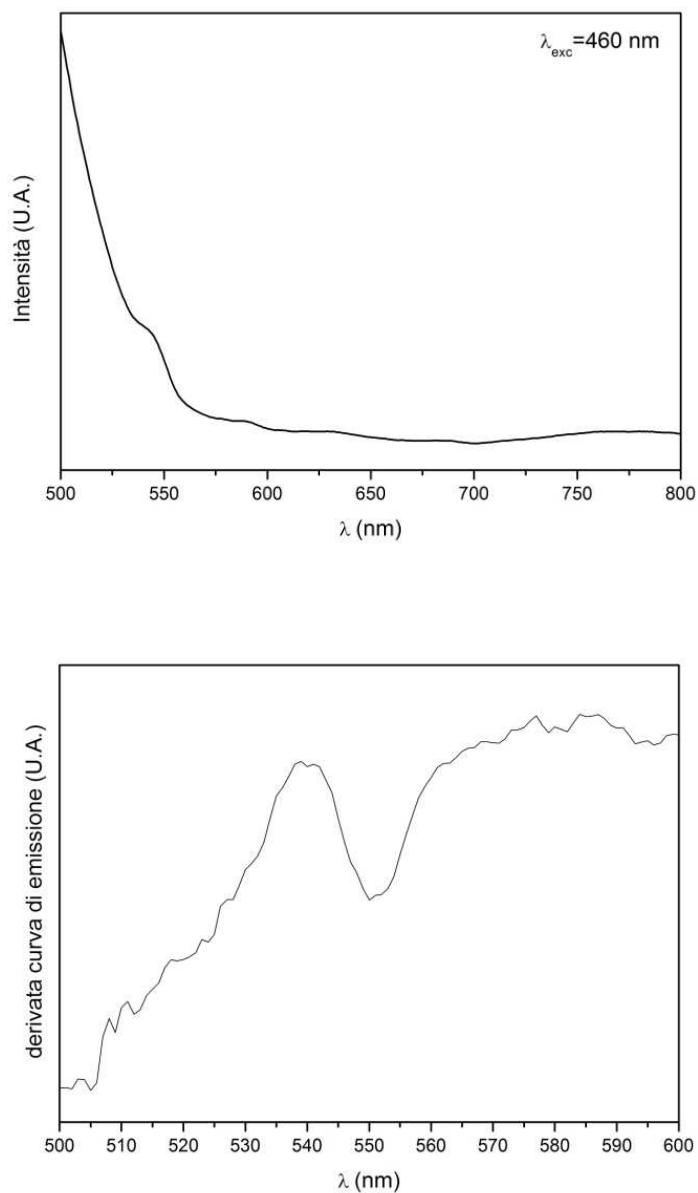


Figura 4.26 Spettro di emissione di β' -SiAlON drogato con Eu_2O_3 trattato per tre ore a 1550°C (sopra), derivata prima della curva di emissione per l'intervallo compreso tra 500 e 600 nm

È lecito pensare che questo si riferisca all'emissione proveniente dagli ioni europio collocati all'interno del reticolo del β' -SiAlON e che danno il colore verde osservato già in altri studi.

Nel caso in esame il picco di emissione ha un valore ridotto, segno che la resa quantica espressa è ridotta poiché solo una parte degli ioni della terra rara sono riusciti a migrare all'interno del reticolo e la maggior parte si trova ancora nella fase vetrosa

intergranulare. L'aspetto positivo, tuttavia, è osservare l'assenza di alcun picco oltre i 600 nm, a testimoniare che l'ossido di europio si è sciolto completamente nella miscela e soprattutto non è più presente nello stato di ossidazione 3+ bensì è stato ridotto completamente allo stato di ossidazione inferiore, che causa i fenomeni di emissione a 540 nm. Anche in questa occasione si conferma fondamentale il ruolo del carbonio, che svolge sia la reazione di carbonitrurazione del β' -SiAlON sia la riduzione degli ioni europio, entrambe importanti per la realizzazione di fosfori.

Successivamente si è passati a caratterizzare il campione trattato per un'ora a 1600 °C, il cui diffrattogramma è stato riportato in figura 4.24, costituito da un SiAlON dual-phase. In questa circostanza si è scelto di disperdere su un vetrino la soluzione contenente la polvere che poi è stata fatta evaporare.

In questo contesto è possibile ipotizzare un diverso comportamento rispetto al caso precedente, poiché il materiale è costituito da diverse fasi; per tale motivo si è preferito effettuare uno spettro di eccitazione, ipotizzando una lunghezza di emissione prevista a 535 nm. E' difficile avere un riscontro in letteratura con i valori ottenuti, poiché normalmente non si utilizza l'eurobio sia come drogante che come catione interstiziale per la formazione di fase alfa. I risultati, riportati in figura 4.27, sono stati acquisiti in un range compreso tra i 300 e i 500 nm.

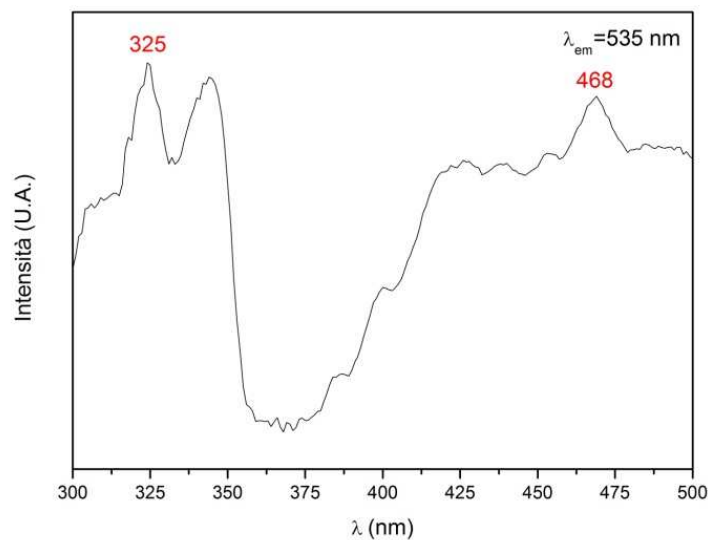


Figura 4.27 Spettro di eccitazione del campione trattato a 1600 °C, ipotizzando una lunghezza d'onda di emissione di 535 nm

Dall'analisi dello spettro, si evince come i picchi principali di eccitazione risultano collocati a 325 nm, 340 nm e a 468 nm; ipotizzando che l'emissione sia collocata a 535 nm, parametro che si dimostrerà poi non del tutto corretto.

Si è scelto quindi di effettuare delle prove di luminescenza sul campione eccitandolo prima a 325 nm, a lunghezze d'onda molto energetiche nell'ultravioletto, e successivamente a 468 nm, cioè con luce di colore blu, come riportato anche in numerosi studi in letteratura.

Il primo spettro viene presentato in figura 4.28.

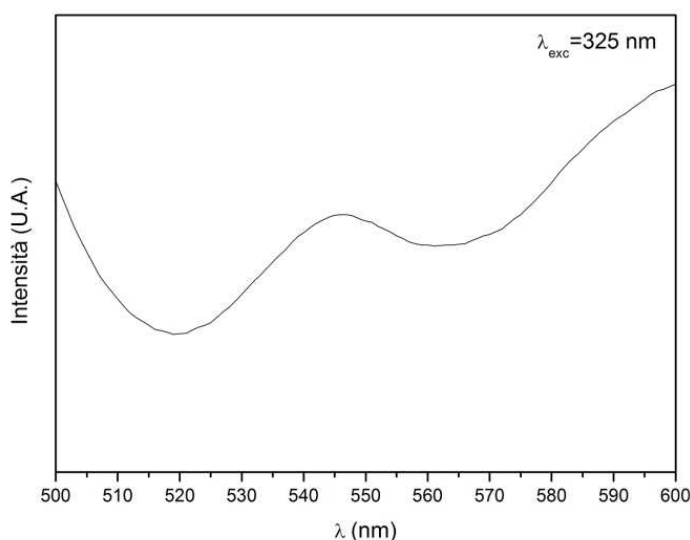


Figura 4.28 Spettro di emissione del campione trattato a 1600 °C, utilizzando una lunghezza d'onda di eccitazione di 325 nm

Lo spettro ricavato indica la presenza di un picco di emissione, centrato a 543 nm e verosimilmente dovuto alla frazione di β' -SiAlON presente all'interno del materiale. Questo si presenta come meno pronunciato rispetto al caso precedente, poiché tale fase cristallina non risulta più essere preponderante all'interno della microstruttura, essendoci presente anche α' -SiAlON. Non è stato possibile estendere il campo di misura a lunghezze d'onda superiori, poiché il set-up sperimentale utilizzato non prevedeva la possibilità di inserire un filtro passa alto per mascherare i multipli della lunghezza d'onda di eccitazione utilizzata (collocata quindi a 650 nm). Non è stato quindi possibile comprendere l'eventuale presenza residua di Eu^{3+} , che presenta il picco principale di emissione a 620 nm.

Successivamente si riporta lo spettro ricavato eccitando il campione a 468 nm.

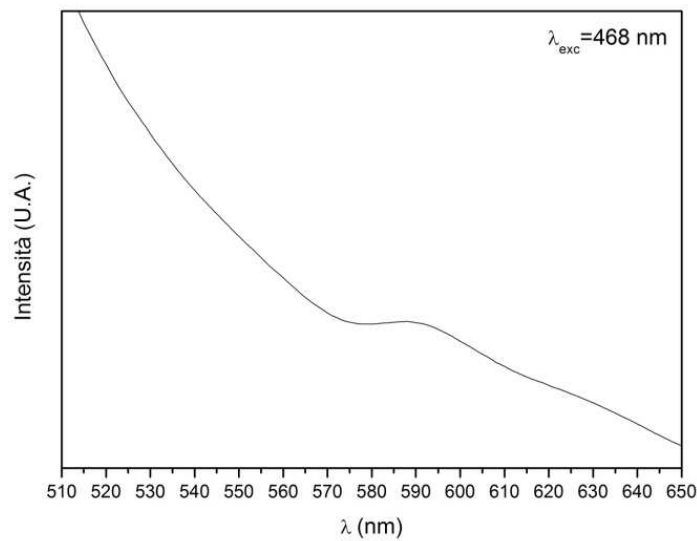


Figura 4.29 Spettro di emissione del campione trattato a 1600 °C, utilizzando una lunghezza d'onda di eccitazione di 468 nm

Nel secondo caso trattato salta subito all'occhio il picco mancante a 540 nm, presente in figura 4.26, che viene completamente coperto dallo scattering delle particelle disperse sul vetrino. È possibile pensare che in questo caso la resa quantica sia troppo bassa per poter permettere la visualizzazione del picco, mentre questo era visibile in modo limitato eccitando con una radiazione molto più energetica nel medio ultravioletto.

Tuttavia nello spettro sopra riportato emerge la presenza di un picco a 585 nm, alle lunghezze d'onda di emissione di luce gialla. Il riscontro con i dati in letteratura evidenzia come emissioni a lunghezze d'onda superiori a 580 nm siano caratteristica di fosfori realizzati con α' -SiAlON drogato con europio.

È lecito pensare che anche lo spettro ricavato sperimentalmente possa essere quello di un SiAlON dual-phase, dove eccitando a lunghezze d'onda maggiormente energetiche si manifesta l'emissione generata dagli ioni Eu^{2+} inseriti nel reticolo di β' -SiAlON, mentre eccitando a lunghezze d'onda più elevate emerge soprattutto la componente dovuta agli ioni Eu^{2+} presenti all'interno dell' α' -SiAlON, fase predominante all'interno del materiale come rilevato dallo studio del diffrattogramma, mentre l'emissione nel verde viene coperta dallo scattering delle particelle, a causa dello Stoke Shift estremamente ridotto.

Per la comprensione più accurata del fenomeno restano però da effettuare analisi approfondite su questo tipo di materiale limitate soprattutto dalla difficile ripetibilità dei risultati e dallo scarso interesse tecnologico su sialon dual-phase funzionali, poiché i fosfori devono richiedere sempre una purezza micro strutturale elevata. Inoltre, andrebbe approfondito maggiormente l'emissione causata dalla fase alfa, che esulava dall'indagine sperimentale condotta sui β' -SiAlON: infatti è probabile che l'intensità dell'emissione si presenti bassa perché si è eccitato il campione fuori banda (che compete invece all'emissione nel verde), mentre i dati in letteratura presentano lunghezze di eccitazione prossime ai 400 nm.

Le ultime analisi effettuate sono state realizzate su un campione trattato tre ore a 1600 °C, per capire se un aumento del tempo di trattamento potesse favorire in qualche modo la diffusività dell'eurobio all'interno del reticolo. Appena estratte dalla fornace, le polveri presentavano una debole colorazione verde, come riportato in figura 4.30.



Figura 4.30 Immagine delle polveri realizzate con la ricetta E1, trattate per tre ore a 1600 °C, all'interno del crogiolo in cui sono state trattate all'interno della fornace

È osservabile come ai bordi del crogiolo vi siano polveri di dimensioni maggiori più scure, probabilmente composte da O-SiAlON, (il β' -SiAlON si presenta normalmente con una colorazione più chiara). Questo dettaglio descrive come la formazione corretta delle fasi sia correlabile anche alla superficie di reazione esposta alla

nitrurazione; se la portata del flusso di azoto non è troppo elevata non tutta la polvere trattata riesce a trasformarsi nel composto desiderato.

Successivamente le polveri sono state macinate e disperse in acqua per poi essere caratterizzate allo spettrofluorimetro all'interno di una cuvetta di vetro di Silice.

In figura 4.31 vengono riportati gli spettri di emissione e di eccitazione realizzate sul campione.

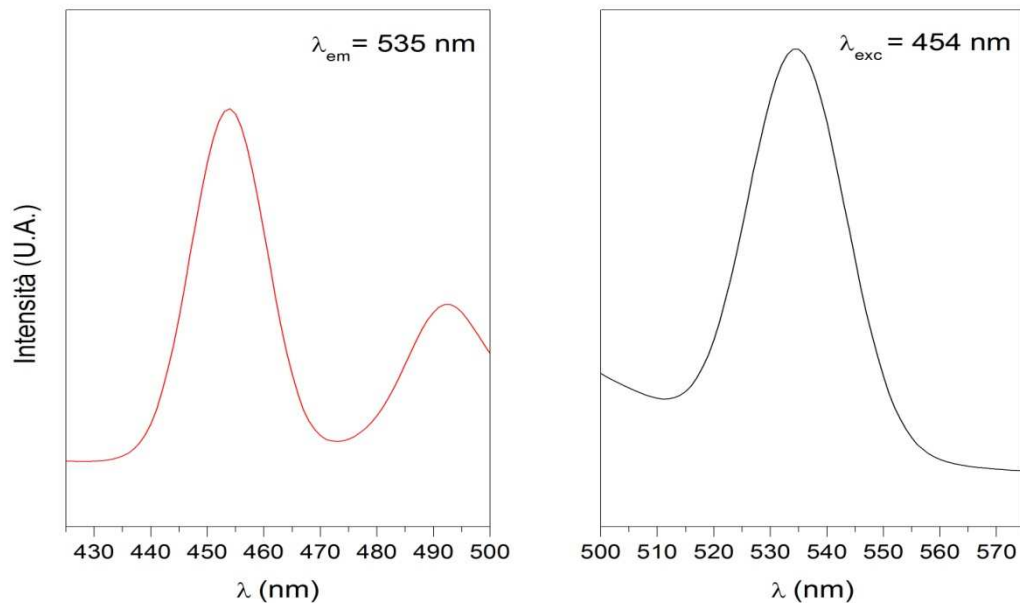


Figura 4.31 Spettri di eccitazione (a sinistra, in rosso) e di emissione (a destra, in nero) del campione trattato per tre ore a 1600 °C

Le analisi effettuate sul campione restituiscono degli spettri estremamente simili a quelli ottenuti da altri studi in letteratura, e si pongono in linea con il trend sopra descritto. Infatti lo spettro di eccitazione presenta una banda netta a 454 nm e una di minor intensità a 495 nm, considerata troppo vicina al picco di emissione previsto per poter essere investigata. Eccitando il campione a 454 nm, lo spettro di emissione si presenta con un picco ben distinto presente a 535 nm, molto più intenso rispetto al caso precedente, in grado di sovrastare il contributo di scattering dato dalle particelle disperse. Inoltre la larghezza metà altezza del picco è di circa 19 nm, estremamente ridotta se rapportata ai 50 nm individuati in altri studi¹⁷.

Dal picco di emissione collocato a 534 nm è possibile affermare che il β' -SiAlON realizzato possieda un parametro di sostituzione molto vicino a quello previsto dalla

stechiometria della reazione ipotizzata: infatti quando z si avvicina all'unità si osserva che il picco di emissione si sposta a 534 nm, mentre per valori compresi tra 0.3 e 0.5 si mantiene sul valore ricavato sperimentalmente di 535. Questa variazione è dovuta ad un allargamento del reticolo causato dalla diversa lunghezza di legame Al-O (1.75 Å) e Al-N (1.87 Å) rispetto alla coppia Si-N (1.74 Å).

Più complesso risulta giustificare l'andamento della larghezza del picco di emissione, per cui sarebbe necessario indagare la distribuzione atomica attorno agli ioni Eu^{2+} con tecniche sperimentali più sofisticate.

4.3 Studio del rapporto polimero/filler per la sintesi di β' -SiAlON

L'ultima parte dell'attività sperimentale ha riguardato l'analisi micro strutturale dei campioni realizzati con diversi rapporti tra polimero e filler, cercando di comprendere il rapporto ottimale per ottenere la maggior purezza. La ricerca si è focalizzata unicamente su trattamenti con polveri, analizzando la qualità ottenuta dei diffrattogrammi e trascurando quindi le possibili interazioni durante la sinterizzazione, che portano a una diversa porosità residua a seconda della quantità di nano particelle inserite nella miscela di partenza.

4.3.1 Caratterizzazione del PSZ 20

Le prime analisi effettuate si sono concentrate sulla caratterizzazione del polisilazano, per osservare l'evoluzione delle fasi presenti al variare della temperatura, verificandole con i dati tecnici trattati nel paragrafo 3.1.2.1. I risultati ottenuti vengono riportati in figura 4.32.

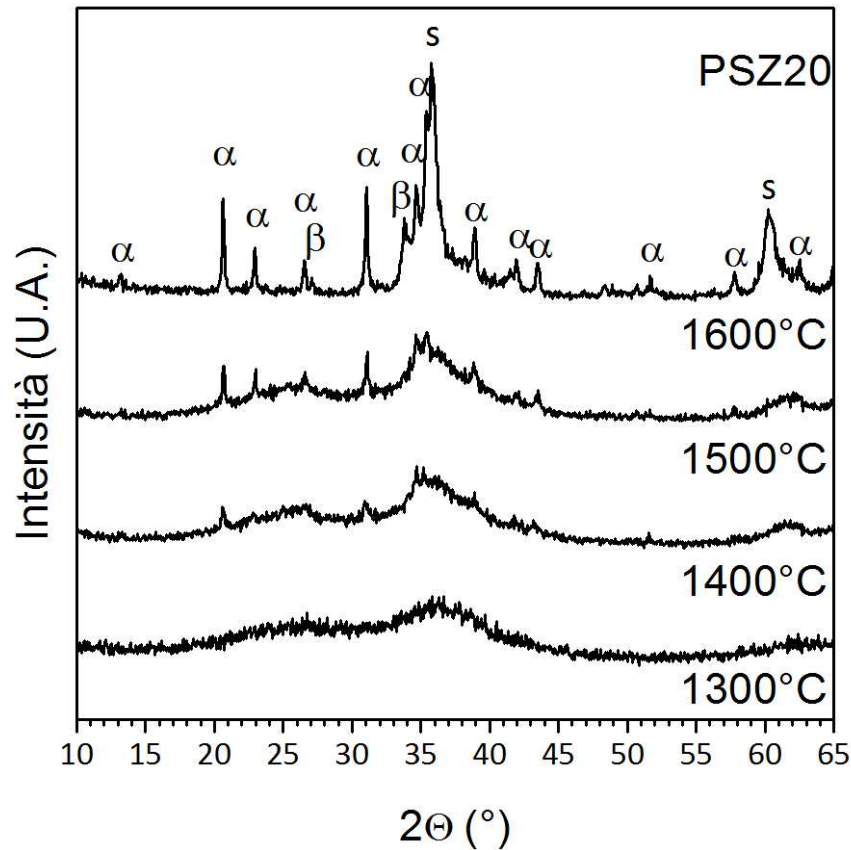


Figura 4.32 Analisi dei diffrattogrammi ottenuti trattando Psz20 in funzione delle temperatura; α = α - Si_3N_4 , β = β - Si_3N_4 , s = SiC

Tutti i campioni realizzati sono stati mantenuti per un'ora alla temperatura prestabilita. A 1300 °C il residuo ceramico si conferma totalmente amorfo; mentre aumentando la temperatura a 1400 °C si osserva già una prima cristallizzazione di nitruro di silicio in forma alfa. La situazione evolve se si effettua il trattamento a 1500 °C, dove aumenta la cristallizzazione di α - Si_3N_4 a spese della parte amorfa. Trattando il provino a 1600 °C la situazione si modifica drasticamente: accanto all' α - Si_3N_4 precedentemente formatosi, si ha la nucleazione anche di β - Si_3N_4 e SiC, come riportato anche nella scheda tecnica fornita dalla ditta produttrice. La presenza di β - Si_3N_4 è sicuramente insolita, perché normalmente diviene stabile a temperature superiori e dimostra l'elevata reattività del polisilazano impiegato, anche se sovrapposto ai picchi rimane la presenza di un alone amorfo tra 32° e 40°, a testimoniare che il precursore non è ancora completamente reagito.

4.3.2 Caratterizzazione della ricetta S1

Le analisi successive hanno riguardato il campione contenente un rapporto polimero/filler di 1,6 che, dalla reazione ipotizzata, presenta un valore del parametro di sostituzione $z = 2,67$, presentandosi come il più ricco in ossigeno tra quelle trattate. In figura 4.33 si riportano i risultati sperimentali acquisiti.

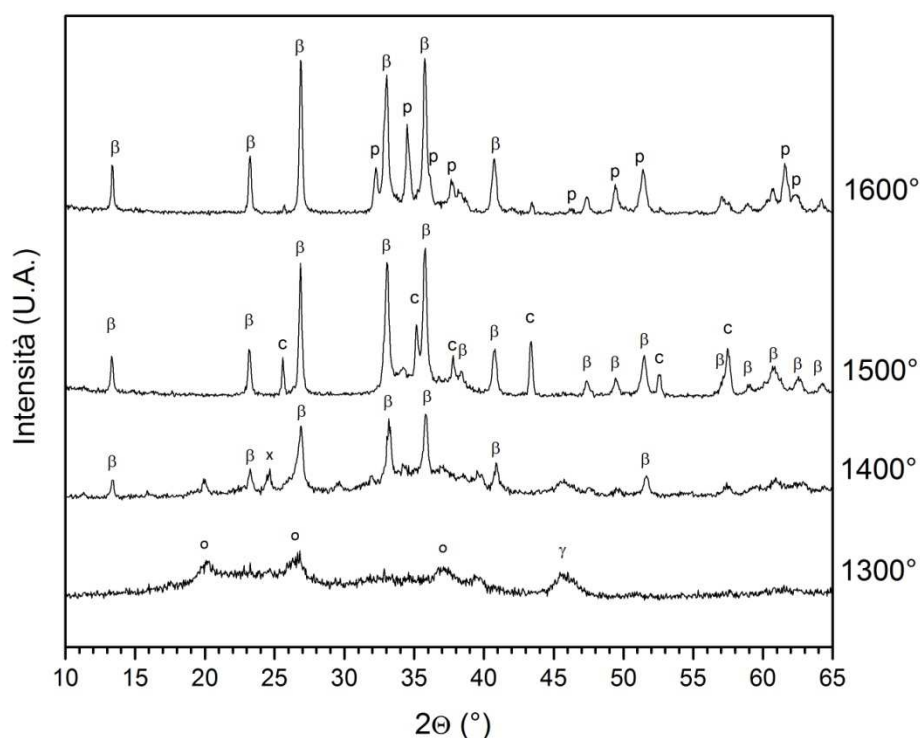


Figura 4.33 Spettri di diffrazione di campioni realizzati con la miscela S1 al variare della temperatura di trattamento; $\beta = \beta'$ -sialon, $x = X$ -sialon, $o = O'$ -sialon, $\gamma = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $c = \text{corindone}$, $s = \text{SiC}$, $p = 15\text{R polytype}$

La natura del materiale trattato rimane amorfa alla temperatura di 1300 °C, anche se una prima nucleazione della fase O' è già presente nello spettro, perché ricca di ossigeno e nucleante a temperature inferiori a quelle delle altre fasi Sialon previste. Oltre a questa, è osservabile anche la presenza di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presente come nano particelle non ancora reagite e inglobate nella fase amorfa Si-C-N proveniente dalla decomposizione del polimero. A temperatura superiori si ha la nucleazione della fase beta, con la presenza di impurezze di fase X, estremamente ricca in ossigeno e isomorfa alla mullite.

Successivamente aumentando ancora la temperatura prosegue la cristallizzazione del β' -SiAlON e la contemporanea presenza di corindone, cristallizzato a partire dall'allumina non reagita. Questo risultato sembra far pensare che il rapporto di 1,6 tra polimero e filler sia troppo elevato e non permetta la completa reazione dei due componenti. Se si tratta la miscela a temperatura ancora più elevata, il corindone scompare dallo spettro, che rimane caratterizzato dalla presenza di β' -SiAlON e politypoide 15R come fase secondaria.

Alla luce di questi risultati è possibile ipotizzare il seguente meccanismo di reazione: già a 1300 °C si osserva una prima reazione tra il residuo ceramico con il filler nanometrico per la formazione di O'-SiAlON. Questa ipotesi è razionale perché questa fase si forma alle temperature più basse ed è molto ricca di ossigeno; è lecito pensare che l'azoto presente nella struttura cristallina sia solo quello proveniente dalla decomposizione del silazano e non ancora si riesca ad interagire con quello proveniente dall'atmosfera inerte.

A temperature superiori si ha la formazione di nuclei di β' -SiAlON, che divengono rapidamente la fase cristallina principale con la contemporanea scomparsa della fase O', come già osservato in altri lavori²³.

L'ultima parte della reazione avviene oltre i 1500 °C, dove prosegue la formazione di β' -SiAlON quale unica fase principale, man mano che l'allumina residua reagisce con i costituenti del residuo preceramico (Si-C-N) e l'azoto proveniente dall'atmosfera.

Particolarmente interessante, è la presenza della fase Politypoide 15R nel campione trattato a 1600 °C. Una possibile spiegazione di tale composizione non va ricercata in un'eccessiva nitrurazione delle polveri trattate, bensì ad un impoverimento di silicio all'interno del reticolo. È plausibile infatti, che durante la reazione vi sia la formazione di SiO volatile che si combina con il CO, lasciando all'interno della fase amorfa intergranulare una quantità di silicio inferiore a quella prevista dalla stechiometria della reazione.

4.3.3 Caratterizzazione della ricetta S2

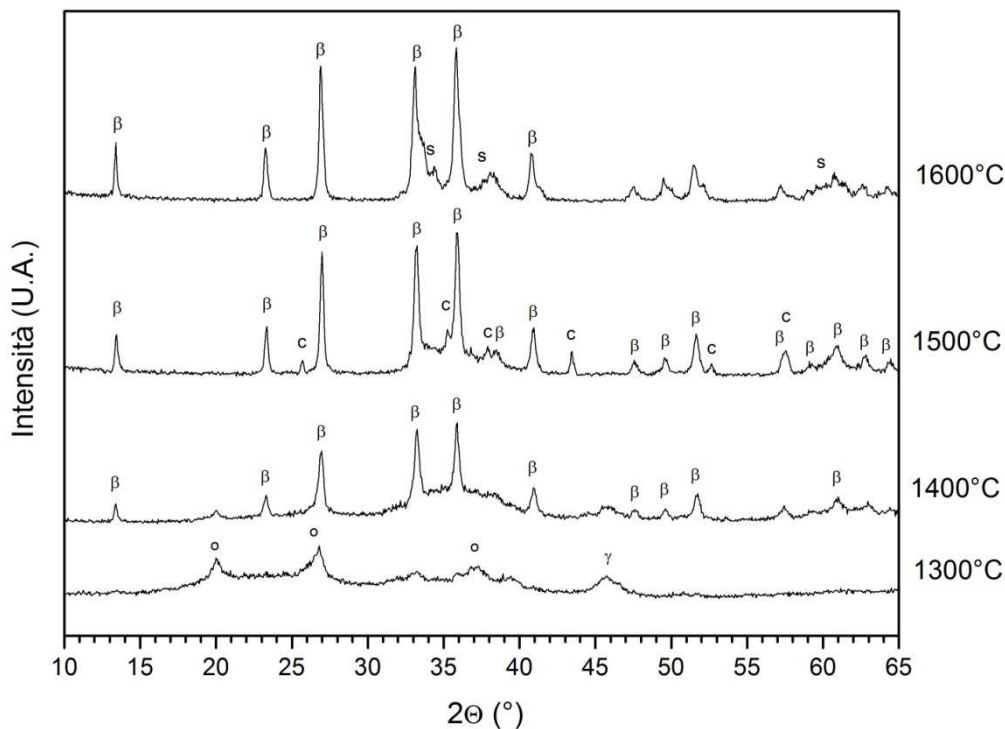


Figura 4.34 Spettri di diffrazione di campioni realizzati con la miscela S2 al variare della temperatura di trattamento; $\beta = \beta'$ -sialon, $x = X$ -sialon, $o = O'$ -sialon, $\gamma = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $c = \text{corindone}$, $s = \text{SiC}$

Nella figura 4.34 si riportano i risultati ottenuti sui campioni realizzati con la ricetta S2, caratterizzata da un rapporto polimero/filler pari a 2.

La situazione si presenta molto simile a quella descritta nel caso precedente, anche se in questo caso il campione trattato a 1300 °C sembra presentare cristalli di $O'\text{SiAlON}$ più definiti. La presenza di questa fase all'interno dei campioni è sicuramente interessante se si considera il rapporto tra gli elementi nel residuo preceramico del PSZ20: infatti la fase O' si forma per sostituzione di legami Si-N con la coppia Al-O nella struttura dell'ossinitruro di silicio ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) caratterizzato da un rapporto N/Si, come presente effettivamente nel residuo del PSZ20, ed un contenuto di ossigeno elevato. Il contenuto di alluminio rapportato all'ossigeno, tuttavia, è minore di quello presente nel filler, che potenzialmente risulta l'unico reagente a fornire l'ossigeno per la reazione. Questo significa che, anche con queste formulazioni, durante tutto il processo si osserva una

contaminazione di ossigeno, come già ipotizzato nel paragrafo 4.2, che porta a rivalutare il parametro di sostituzione ipotizzato nella tabella 3.19.

A 1400 °C il campione già presenta una marcata cristallizzazione di β' -SiAlON, interconnessa dalla fase vetrosa composta dal residuo amorfo del polimero. Per meglio investigare l'andamento della cristallizzazione, è stata realizzata un'analisi DTA sulle polveri, come riportato in figura 4.35.

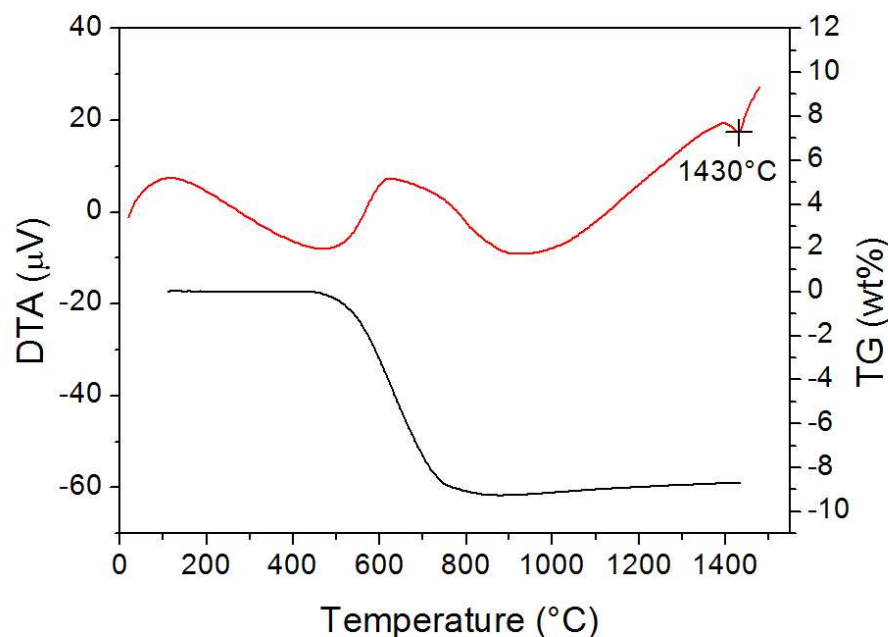


Figura 4.35 Curva DTA (in rosso) e termo gravimetrica (in nero) realizzate sul campione S2, in atmosfera di azoto

La curva DTA non presenta un prima variazione a basse temperature, in quanto la miscela trattata conteneva il polimero già reticolato (con il primo trattamento a 350 °C). L'andamento conferma quanto ricavato già con le analisi dei diffrattogrammi: la presenza di un picco endotermico a 1430 °C testimonia la formazione di cristalliti di β' -SiAlON.

L'analisi termo gravimetrica sottolinea la perdita di peso graduale dovuta alla decomposizione del polimero nell'intervallo tra 500 e 700 °C. Non è possibile correlare il dato ottenuto per ipotizzare la resa ceramica del polimero, perché nelle polveri questo risultava già reticolato, e quindi aveva già subito una trasformazione.

La prima cristallizzazione avviene a spese del residuo amorfo del polimero, poiché la curva termo gravimetrica si mantiene costante con l'aumento della temperatura, mentre si dovrebbe vedere un marcato aumento di peso se le polveri assorbissero azoto dall'atmosfera; è probabile osservare una crescita se si proseguisse la misura fino a temperature superiori.

Nel campione realizzato a 1500 °C si osserva lo sviluppo della fase cristallina del β' -SiAlON con la compresenza di una esigua percentuale di corindone, formatosi dalla γ -Al₂O₃ non reagita e più stabile a queste temperature. Analogamente a quanto visto nel paragrafo 4.3.2, nel campione trattato a 1600 °C i picchi del corindone scompaiono per la reazione con il fase amorfa a base Si-C-N con formazione di ulteriore β' -SiAlON e del carburo di silicio.

4.3.4 Caratterizzazione della ricetta S3

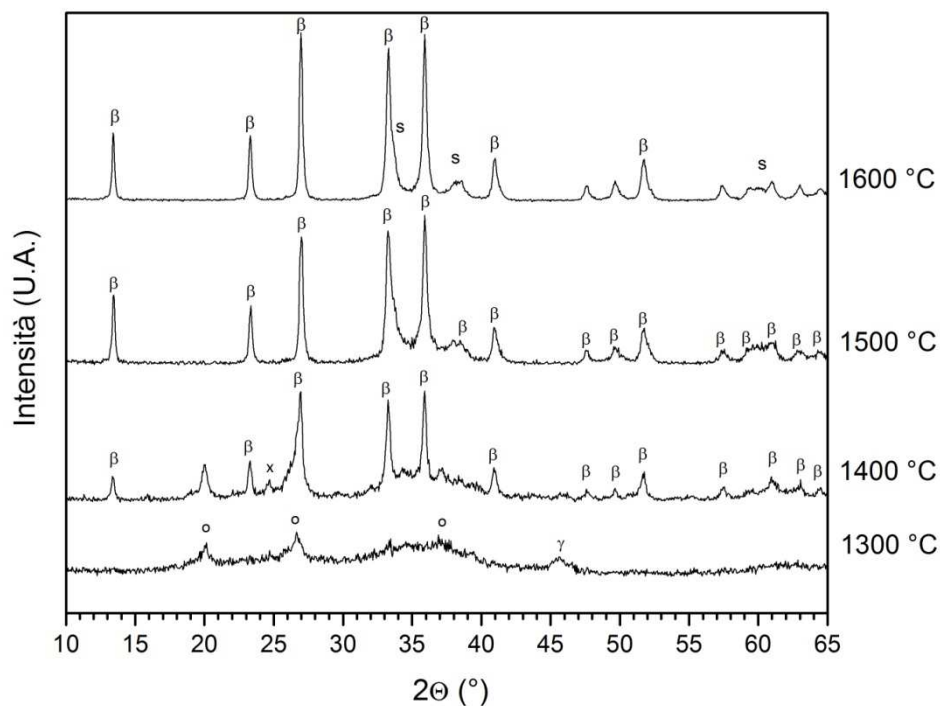


Figura 4.36 Spettri di diffrazione di campioni realizzati con la miscela S3 al variare della temperatura di trattamento; β = β' -sialon, x =X-sialon, o =O'-sialon, γ = γ -Al₂O₃, c =corindone, s =SiC

La miscela con rapporto polimero/filler pari a 3, si dimostra come la più efficace per la realizzazione di β' -SiAlON puro, poiché gli spettri realizzati si presentano maggiormente cristallizzati a parità di temperatura rispetto alle ricette analizzate in precedenza. A questo risultato contribuisce sicuramente la minor presenza di allumina rispetto agli altri campioni e quindi la miglior reattività globale con il polimero, come conferma l'assenza di corindone nello spettro del campione realizzato a 1500 °C. Sempre dal confronto con le altre miscele, emerge come in questo il polimero reagisca meglio con il filler: infatti l'alone amorfo del residuo preceramico presente tra i 33° e i 39° è meno pronunciato che negli spettri delle altre ricette.

Contrariamente a quanto osservato prima il campione migliore risulta quello a 1500 °C, dove il β' -SiAlON è l'unica fase cristallina presente all'interno della microstruttura. A 1600 °C si osserva la comparsa di una piccola percentuale di carburo di silicio. Una possibile motivazione va ricercata nella presenza di carbonio residuo ad alte temperature poiché non viene completamente eliminato per la minor presenza di ossigeno, dovendo restituire il SiAlON con il parametro di sostituzione più basso. Il carbonio libero può combinarsi quindi con il silicio per formare cristalliti di SiC di dimensione nanometrica, come testimoniato dall'ampia larghezza dei picchi di diffrazione.

5. Conclusioni

Al centro dell'attività sperimentale svolta in laboratorio c'è stata la realizzazione del SiAlON: un materiale ceramico molto promettente sia per applicazioni strutturali che funzionali, sintetizzato con la tecnica dei polimeri preceramici miscelati con nanofillers. Questa tecnologia permette di sfruttare l'elevata reattività del residuo polimerico e poter ottenere le fasi cristalline previste a temperature inferiori rispetto alle tecniche tradizionali.

Nella prima parte del lavoro sperimentale l'attenzione si è concentrata sulla realizzazione di compositi a base di Carburo di Silicio con una fase legante composta da O'SiAlON. I risultati ottenuti evidenziano come si sia riuscito ad ottenere la fase legante effettuando il trattamento termico su polveri già a partire da 1400 °C. In questo contesto il polimero utilizzato come reagente è stato una resina siliconica, con residuo preceramico ricco in silice. Rimuovere l'ossigeno in eccesso richiede l'utilizzo di un agente riducente molto reattivo: durante l'esperienza si è capito che l'utilizzo di carbonio nerofumo micrometrico non è sufficiente per ottenere i ceramici nitruri previsti ma comporta sempre una contaminazione di fasi ricche di ossigeno, costituite soprattutto da mullite e corindone.

Per assicurare un miglior risultato è necessario utilizzare la resina fenolica, che garantisce la perfetta solubilità nel solvente utilizzato permettendo una miscelazione intima con il silicone ed agendo a livello molecolare rende possibile la rimozione dell'ossigeno. Le formulazioni ottenute hanno evidenziato come la resina fenolica eserciti il ruolo dell'agente riducente in modo efficace; non riuscendo a garantire quindi la formazione delle fasi SiAlON più ricche di ossigeno (quali la fase desiderata O' o la fase X') preferendo quelle più ricche di azoto (come il β' -SiAlON o fasi Polytypoids) o carburo di silicio, formato ad alte temperature dalla reazione tra il polimero preceramizzato e il residuo carbonioso della resina fenolica.

Per la realizzazione dei compositi si è scelto di utilizzare tre diverse miscele per la formazione della fase legante effettuando trattamenti termici a temperature superiori ai 1500 °C. L'analisi ai raggi X ha confermato come la principale fase legante formatasi è il β' -SiAlON mentre la caratterizzazione meccanica ha evidenziato una resistenza non

particolarmente elevata, causata da una porosità che può superare anche il 50 %. In particolare, la fase legante contenente silazani restituisce il valore di porosità più elevato, poiché pur presentando una cristallizzazione ottimale garantisce una morfologia di grani allungati (corrispondente ad un basso parametro di sostituzione z) che impedisce un'efficace sinterizzazione. Il miglior risultato è stato ottenuto dalla miscela contenente la resina fenolica, che possiede la miglior resistenza del gruppo analizzato, grazie alla presenza di pori di piccole dimensioni.

La realizzazione di β' -SiAlON per la produzione di fosfori si è divisa in due fasi: una prima parte in cui la ricerca si è concentrata sull'ottenimento della purezza microstrutturale dei provini, mentre in un secondo tempo si è aggiunta la necessaria quantità di drogante per lo sviluppo di ceramici fosfori. Nella prima fase si è dapprima cercato di introdurre il nitrato di silicio amorfo quale filler, in grado di interagire con il residuo del polisilazano, per formare un β' -SiAlON con un parametro di sostituzione estremamente basso. Durante gli studi si è appreso come il nitrato di silicio sia meno reattivo rispetto all'allumina nanometrica e cristallizzi inizialmente come α - Si_3N_4 per poi interagire con la fase β' -SiAlON già presente solo a temperature superiori ai 1500 °C, riuscendo a formare la sola fase ricercata anche con tempi di mantenimento di un'ora a 1550 °C.

Nella ricerca è emerso come i Polisilazani siano molto delicati da trattare nella preparazione della miscela; infatti la minima contaminazione con l'umidità atmosferica può portare alla formazione di fasi intermedie ricche in ossigeno (fase X' e O') che non sono soggette a trasformazioni a temperature elevate. Per migliorare la ripetibilità dei risultati è necessario garantire delle condizioni standard in tutte le fasi del processo di produzione delle polveri.

Con la purezza della fase ottenuta è possibile utilizzare il β' -SiAlON con diverse finalità: sfruttando il basso parametro di sostituzione, che si presenta con una composizione presunta di $\text{Si}_{5,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{0,4}\text{N}_{7,6}$, è possibile utilizzare il provino per la giunzione di ceramici nitruri e ossinitruri, in quanto il materiale possiede la stessa microstruttura e coefficienti di dilatazione termica del materiale base, pur formandosi a temperature inferiori anche di 500 °C rispetto alle tecniche tradizionali. Sfruttando il pre-curing del silazano è inoltre possibile regolare la viscosità della miscela per ottimizzare il processo di giunzione. In alternativa la fase può fungere da legante per ceramici a base Si_3N_4 realizzati con la tecnologia dell'Hot Press, poiché si presentano come fasi molto più tenaci rispetto a quelle usate attualmente nell'industria.

Con gli attuali sviluppi della tecnologia non è possibile utilizzare queste miscele per produrre materiali strutturali realizzati unicamente con polimeri preceramici; rimane infatti sempre una parte di porosità formata dalla decomposizione del polimero che di fatto non risulta eliminabile nel trattamento termico.

In alternativa, il materiale può essere drogato con terre rare per la produzione di fosfori, visto che il reticolo del β' -SiAlON è in grado di ospitare cationi di terre rare e garantire emissioni a 535 nm se eccitato con lunghezze d'onda inferiori ai 460 nm. Nello studio realizzato emerge come l'ottenimento della purezza delle fasi cristalline sia condizione necessaria ma non sufficiente per la formazione di fenomeni di luminescenza: è plausibile infatti che alle basse temperature l'Europio introdotto si comporti come sintering aid, formando una fase vetrosa a bordo grano. Solo aumentando la temperatura a 1600 °C l'Europio è in grado di migrare dal bordo grano nelle posizioni reticolari previste, esibendo fenomeni di luminescenza che si accordano ottimamente con i dati disponibili in letteratura.

L'ultima parte dell'attività di laboratorio si è concentrata sulla produzione di β' -SiAlON studiando l'evoluzione delle fasi cristalline in funzione del rapporto tra polimero e γ -Al₂O₃ utilizzata come filler. In questo contesto è emerso come per un rapporto ponderale vicino all'unità vi siano contaminazioni di fasi ricche in ossigeno. Infatti il carbonio presente dal residuo ceramizzato del polimero non è in grado di combinarsi con l'ossigeno per formare monossido di carbonio come sottoprodotto della reazione principale.

Aumentando il rapporto fino ad un valore pari a tre (inserendo una quantità ponderale del polimero che è il triplo rispetto alle polveri) i risultati migliorano garantendo la presenza di β' -SiAlON quale unica fase nel materiale già a temperature di 1500 °C. Questo risultato può essere attribuito sia alla minor quantità di ossigeno presente all'interno della miscela, garantendo una composizione che nel diagramma è lontana dalla coesistenza di più fasi, sia alla maggior facilità di miscelazione di polimero e polveri durante la realizzazione della miscela.

Bibliografia

1. S. Hampshire, "Silicon nitride ceramics-review of structure, processing and properties", *Journ. of Achiev. in Mater. and Manif. Eng.*, 24 [1] 43-50 (2007).
2. K.H. Jack, "Sialons and related nitrogen ceramics", *J Mater Sci*, 11 [6] 1135-1158 (1976).
3. K.J.D. MacKenzie, J. Temuujin, M. E. Smith, K. Okada and Y. Kameshima, "Mechanochemical processing of sialon compositions", *J Eur Ceram Soc*, 23 1069-1082 (2003) .
4. C.S.Lee, X.F. Zhang and G.Thomas, "Novel joining of dissimilar ceramics in the Si₃N₄-Al₂O₃ system using polytypoid functional gradients", *Acta Mater*, 49 3775-3780 (2001).
5. R. Xie and N. Hirosaki "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs" *Sci Technol Adv Mat*, 8 588-600 (2007).
6. P. Colombo, G. Mera, R. Riedel and G. Sorarù, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [7] 1805–1837 (2010).
7. E. Kroke, Y. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel and R. Riedel, "Silazane derived ceramics and related materials", *Mater. Sci. Eng.* 26 97-199 (2001).
8. P. Greil, "Polymer Derived Engineering Ceramics", *Adv. Eng. Mater.* 6 [2] 340-348 (2000).
9. P. Schutzenberger and A. Colson, "Silicon," *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 93, 1508–11 (1885).
10. W. Verbeek, "Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride" *e Ger. Offen.*, 2218960 (Bayer AG), November 8, U.S. Patent No. 3853567, 1973.
11. E. Bernardo, P. Colombo and S. Hampshire, "SiAlON-Based Ceramics from Filled Pre-ceramic Polymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [12] 3839–3842 (2006).
12. E. Bernardo, "SiAlON Ceramics from Pre-ceramic Polymers and Nano-Sized Fillers", 3rd International Symposium on SiAlONs and Non-Oxides, Cappadocia, 2010.

13. E. Bernardo, P. Colombo and S. Hampshire "Advanced ceramics from a preceramic polymer and nano-fillers", J. Eur. Ceram. Soc. 29 843-849 (2009).
14. http://pyrotek-inc.com/documents/brochure/446_OSialon_Brochure_English_A4.pdf.
15. http://sdb.wacker.com/pf/e/result/report.jsp?P_LANGU=E&P_SYS=2&P_SSN=1070&P_REP=000000000000000000000000036&P_RES=1210&P_SPEC=R.
16. http://www.foseco.es/es/downloads/Foundry_Practice/FP_244/24403_Ester_Set_Alkaline_Phenolic.pdf.
17. J. Ryu, Y. Park, H. Won, S. Kim, H. Suzuki and C. Yoon, "Luminescence properties of Eu²⁺-doped β' -Si₆-zAl₂O₃N_{8-z} microcrystals fabricated by gas pressured reaction" J. Cryst. Growth 311 878-882 (2009).
18. <http://www.nano-powders.net/Nitrides/Silicon-Nitride-Nanopowder-10-20nm/>.
19. H. K. D. H. Bhadeshia, "Thermal Analysis Techniques", University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
20. B. Hafner, "Scanning Electron Microscopy Primer", University of Minnesota, 2007.
21. A. Borger, P. Supancic and R. Danzer "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc", J. Eur. Ceram. Soc. 22 1425-1436 (2002).
22. H. Zhang, B. Han and Z. Liu, "Preparation and oxidation of bauxite-based β -Sialon-bonded SiC composite", Mater. Res. Bull. 41 1681-1689 (2006).
23. K. J. D. Mackenzie, R. H. Meinhold, G. V. White, C. M. Sheppard and B. L. Sherriff, "Carbothermal formation of β -sialon from kaolinite and halloysite studied by ²⁹Si and ²⁷Al solid state MAS NMR", J. Mater. Sci., 29 [10] 2611-2619 (1994)..
24. G. Parcianello, E. Bernardo and P. Colombo, "Optimization of phase purity of β' -Sialon ceramics produced from silazanes and nano-sized alumina" Submitted to J. Am. Ceram. Soc.
25. Z. Shen, M. Nygren and U. Halenius "Absorption spectra of rare-earth-doped α -sialon ceramics" J. Mater. Sci. Lett. , 16 263-266 (1997).

Ringraziamenti

Visto che normalmente i ringraziamenti sono le pagine più lette della tesi cerchiamo di dedicarci un po' di tempo; finalmente posso usare la prima persona!

Inizio ringraziando subito i miei relatori; in primo luogo il Professor Colombo, persona di grandissima umanità e disponibilità, sempre pronto a darti il consiglio giusto nonostante i mille impegni e che mi ha aiutato in ogni momento anche se ho rifiutato la proposta di continuare assieme. Un sentito grazie va anche al professor Bernardo (anche se non è ancora prof spero lo diventi presto perché se lo merita!) che mi ha seguito passo passo prima nella tesi triennale e poi anche in questo ultimo lavoro. La cosa che mi colpisce è l'entusiasmo con cui si butta su ogni cosa nuova, l'impegno e la dedizione che impiega in ogni sua attività e l'entusiasmo con cui accoglie i risultati più o meno incoraggianti (con il suo eloquente "Benissimo!"), testimoniando che, al di là della bravura e del talento, per arrivare in alto devi credere in ciò che fai e farti un mazzo così. Un grazie grande così anche a Giulio, di cui è gran merito per i risultati descritti in questo lavoro, a far capire che tra il dire e il fare c'è di mezzo il mare, ma anche tra il fare e il fare bene. Un ringraziamento per le sniffate di etere e di silazani che ci siamo fatti negli ultimi sei mesi, i nostri polmoni ci ringrazieranno, a tempo debito. Gli auguro ogni bene dopo la fine del dottorato, spero di dare risultati importanti con i fosfori in Olanda ("eeee Giulio scrive poco..." cit.), ho apprezzato un sacco la tua meticolosità e per come bene interpreti l'indagine sperimentale ma soprattutto per aver portato le casse in laboratorio 1 (che emancipazione!). Grazie doveroso anche ai tecnici Mauro, Roberta e Sirio e a tutti quanti lavorano al secondo piano dell'edificio del complesso di Ex Fisica Tecnica, Misceeeela e la Erika, la Giulia con i suoi rimproveri sulla mia incapacità di vestirmi, Marco e il suo desiderio quando si alza al mattino e accende il Pc, la Marta che mi ha buttato suuuu le migliori analisi allo spettrofluorimetro e gli altri laureandi che ho incontrato nel mio lavoro. Mi allaccio al discorso ringraziando anche i miei compagni che hanno condiviso il banco in questi anni; Teo con la sua proverbiale celerità ("oh che geato ti vol?!?" cit.), Mestri che si addormenta in classe davanti ai prof, Manu che vuole bere Rum e Pera prima di lezione (e per questo ingrassa), Campa amico delle donne, Andrea, la Virginia, Laura e Jack che si lamenta delle cose non eseguite a modo.

Il mio discorso loquace prosegue con un sentito ringraziamento ai miei genitori; che più di ogni altro mi sono stati vicini in questi ventiquattro anni passati assieme e che hanno sempre assecondato le mie scelte, anche quelle che non dividevano, tipo quando alle medie volevo fare l'avvocato perché mi piaceva JAG e loro confabulavano tra di loro perché l'idea non li entusiasmava. Vi voglio bene.

Un bacio grande anche alla mia ragazza, la Meri (o Mary), che sono sicuro leggendo starà pensando "Ecco ha ringraziato per primo i suoi genitori, sei un mammone!" ma volevo dirle solo che le voglio un gran bene e ringraziarla per quanto fa ogni momento per me; per quanto mi spinge per migliorarmi e per diventare grandi assieme; perché mi sopporta ed apre il suo cuore alle mie coccole ("Mi pungi con la tua Barba!" Cit.).

Un grande grazie a tutti i bimbi a cui ho cercato di insegnare qualcosa negli ultimi otto anni ma il più delle volte sono stati loro ad insegnare a me, giocare e imparare assieme è stata la cosa che di più mi ha spinto a continuare in questo mio percorso. Un abbraccio anche a tutti gli animatori che con me hanno collaborato e vissuto tante esperienze uniche accanto ai ragazzi e grazie anche a chi c'è ancora, nella più viva speranza che un domani possiate condividere anche voi questa responsabilità, che aiuta a crescere anche se chiede tanto.

Il prossimo Grazie lo voglio dire a Mestri, che si laurea con me e che è stato promotore della mia trasferta padovana, esperienza che sicuramente avrei dovuto iniziare prima, e ai miei compagni di appartamento Cristiano il decano, Pava, Giovanni e Andrea, che hanno vissuto con me nell'ultimo anno tra polvere e peperoncini, soprattutto perché Giovanni non ha voluto prendere la colf. È stata un'esperienza magnifica e vi ringrazio tantissimo.

Un ringraziamento super anche agli amici che ho lasciato a casa e che spero possano condividere con me il momento della festa; che hanno rallegrato tanti sabato sera e tante vacanze splendide assieme; vi chiedo scusa se nell'ultimo anno vi ho trascurato, rendendomi davvero conto delle difficoltà da incontrare per coltivare le relazioni.

Un grande abbraccio anche ai miei "amici della Parrocchia" che scritto così può sembrare un'associazione malavitosa che però mi sono sempre stati vicini negli ultimi due lustri: dai pomeriggi a giocare a *Revolt*TM e a *GTA*TM degustando thè ai frutti di bosco a casa Leonardi fino al Grande Calcetto del Mercoledì o alla panca mai risarcita alla Lisa; spero con tutto il cuore di non perdervi!

Un grosso bacio a Giulia e Sara (ho messo i nomi in ordine alfabetico così non si offende nessuna) che con me hanno condiviso tanti pomeriggi in biblioteca a raccontarci della nostra vita e, nel tempo perso, anche a studiare. Vi ringrazio perché è stato super importante la vostra amicizia, il vostro sostegno e il condividere con me la vostra gioventù. Mettiamo alla fine la più importante; la Francesca (o Fifi) che più di tutti mi è stata vicino in questi ultimi anni; è stato un piacere crescere assieme a te, quasi come un fratello maggiore; ti voglio bene.

Prima di chiudere ringrazio anche i miei colleghi di lavoro Luca, Massimiliano e la zia Luigina per avermi voluto insegnare i rudimenti del mestiere del fornaio; che ha accompagnato la mia istruzione universitaria passando sempre belle nottate ricche di aneddoti del Maestro. L'ultimo ringraziamento va a mio zio Bepi, che oggi non c'è più e che nei suoi racconti turbolenti mi ha sempre colpito per la sua passione per la cultura a 360 gradi, che va sempre coltivata anche se si svolge un mestiere umile. Grazie.

Grazie di cuore a tutti!