



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE – SETTORE MATERIALI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**IMPIEGO DI FIBRE POLIMERICHE LUNGHE PER LA
SINTESI DI TARGET REFRAATTARI AD ELEVATA
POROSITÀ E PERMEABILITÀ PER IL PROGETTO *SPES***

Relatore: Prof. Paolo Colombo
Correlatore: Dott. Alberto Andrighetto
Dott. Stefano Corradetti

Laureanda: CATERINA ANELLI

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015

*Alla mia famiglia
grande, in tutti i sensi*

Riassunto

Questa tesi sperimentale è dedicata alla produzione e caratterizzazione di *target* refrattari di LaC_x per il progetto *SPES* ad elevata porosità e permeabilità. Lo scopo è quello di incrementare la resa di rilascio isotopico dell'eventuale *target* tramite un elevato grado di porosità e di interconnessione dei pori presenti. Per questo sono state inserite nella miscela di reagenti delle fibre polimeriche lunghe di polipropilene o nylon 6,6 come rinforzi sacrificali la cui decomposizione lascia un'elevata porosità interconnessa.

In primo luogo è stato ottimizzato il processo di produzione dei dischi che consiste nell'inserimento delle fibre in una miscela di polveri, successivamente pressata per produrre un disco. In seguito i campioni sono stati sottoposti ad un primo trattamento per decomporre le fibre e ad un secondo durante il quale si ha riduzione e sinterizzazione delle polveri con formazione del carburo di lantanio.

I campioni ottenuti sono stati caratterizzati tramite misure dirette di densità, di permeabilità, di fisisorbimento, al picnometro e al *SEM*. Queste sono servite principalmente a studiarne la permeabilità e la porosità in termini di quantità, distribuzione e morfologia dei pori. Si è potuto verificare come l'inserimento di fibre determini un aumento sostanziale della porosità e della permeabilità del materiale. Il limite maggiore connesso all'impiego delle fibre consiste nella formazione di cricche nel materiale prodotto che compromettono l'integrità del *target*.

Infine si presenta la progettazione preliminare di un prototipo di cella di Knudsen per lo studio della tensione di vapore di alcuni materiali di interesse per il progetto *SPES*.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1	5
1.1 IL DECADIMENTO RADIOATTIVO (MOZZI, 2014)	5
1.2 RIBS FACILITIES	7
1.2.1 ISOL FACILITIES (CORRADETTI, 2013)	8
1.3 IL PROGETTO SPES AI LABORATORI NAZIONALI DI LEGNARO	10
1.4 LA PRODUZIONE DI IONI NEUTRON-RICH CON TECNOLOGIA ISOL A LNL: SPES-B (MELLA, 2013)	12
1.4.1. L'ACCELERATORE PRIMARIO	12
1.4.2 IL TARGET DI PRODUZIONE, IL SISTEMA DI ESTRAZIONE E DI IONIZZAZIONE	13
1.4.2.1 La sorgente superficiale (SIS, Surface Ion Source)	16
1.4.2.2 La sorgente al laser (RILIS, Resonant Ionization Laser Ion Source)	17
1.4.2.3 Sorgente al plasma (PIS, Plasma Ion Source).....	17
1.4.3 I SEPARATORI ELETTROMAGNETICI E LA POST ACCELERAZIONE	18
1.5 APPLICAZIONI PER I FASCI DI IONI ESOTICI (MELLA, 2013)	19
1.5.1 MIGLIORAMENTO E VERIFICA DEL MODELLO STANDARD	19
1.5.2 STUDIO DELLA STRUTTURA DI NUCLEI COMPLESSI	19
1.5.3 MISURA DELLA DIMENSIONE DEL NUCLEO: I NUCLEI "HALO"	20
1.5.4 PRODUZIONE DI ELEMENTI SUPER PESANTI	21
1.5.5 APPLICAZIONI IN FISICA DELLO STATO SOLIDO	21
1.5.6 DROGGAGGIO DI SEMICONDUTTORI	21
1.5.7 LA TOMOGRAFIA AD EMISSIONE POSITRONICA	22
1.5.8 APPLICAZIONI IN ASTROFISICA	24
1.6 CONCLUSIONI	24
CAPITOLO 2	27
2.1 LA PRODUZIONE DI ISOTOPI IN UN TARGET ISOL (CORRADETTI, 2013)	27
2.2 IL RILASCIO DI ISOTOPI DA UN TARGET ISOL	28
2.2.1 DIFFUSIONE	32
2.2.2 EFFUSIONE	34
2.2.3 EFFETTO COMBINATO DI EFFUSIONE E DIFFUSIONE	35
2.3 PROPRIETÀ DI UN TARGET ISOL	36

2.3.1 PROPRIETÀ CHIMICHE	36
2.3.2 TEMPERATURA LIMITE.....	37
2.3.3 ALTRE PROPRIETÀ TERMICHE.....	38
2.3.4 DIMENSIONE DEI GRANI	39
2.3.5 POROSITÀ	39
2.3.6 PROPRIETÀ MECCANICHE.....	42
2.3.7 PROPRIETÀ GEOMETRICHE	42
2.4 MATERIALI PER TARGET ISOL	43
2.4.1 METALLI PURI	43
2.4.2 OSSIDI	44
2.4.3 SOLFURI E BORURI	44
2.4.4 CARBURI (CORRADETTI, 2013).....	45
2.4.4.1 Classi di carburi.....	46
2.4.4.2 Metodi di produzione	48
2.5 CONCLUSIONI.....	49
CAPITOLO 3.....	51
3.1 IL CARBURO DI URANIO (CORRADETTI, 2013).....	51
3.1.1 UC _x	53
3.1.2 SINTESI	54
<i>Fusione ad arco elettrico</i>	<i>54</i>
<i>Reazione in fase solida.....</i>	<i>54</i>
<i>Riduzione con idrocarburi gassosi.....</i>	<i>54</i>
<i>Riduzione carbotermica</i>	<i>55</i>
3.1.3 PROPRIETÀ TERMICHE	56
<i>Conducibilità e diffusività termica</i>	<i>56</i>
<i>Coefficiente di espansione termica</i>	<i>57</i>
<i>Tensione di vapore</i>	<i>57</i>
3.1.4 REATTIVITÀ.....	58
<i>Reattività con azoto.....</i>	<i>59</i>
<i>Reattività con ossigeno.....</i>	<i>59</i>
<i>Reattività con acqua</i>	<i>59</i>
3.1.5 UC _x STANDARD PER IL TARGET SPES (BIASETTO ET AL. 2010)	60
3.2 IL CARBURO DI LANTANIO (MELLA, 2013).....	60
3.2.1 SINTESI	62
3.2.2 REATTIVITÀ.....	63
3.2.3 LAC _x STANDARD PER IL TARGET SPES (CARTURAN ET AL., 2007)	64

3.3 ALTRI MATERIALI STUDIATI PER IL TARGET SPES.....	65
3.3.1 LAC _x DA OSSALATO DI LANTANIO (BIASETTO ET AL., 2008)	66
3.3.2 LAC _x CON NANOTUBI DI CARBONIO (BIASETTO ET AL., 2009B)	67
3.3.3 SCHIUME DI OSSICARBURO DI LANTANIO CON MICROSFERE DI PMMA COME FILLER SACRIFICALE (BIASETTO ET AL., 2013)	68
3.3.4 LAC _x CON FIBRE POLIMERICHE CORTE COME FILLER SACRIFICALE (MELLA, 2013).....	69
3.3.5 UC _x CON NANOTUBI DI CARBONIO (CORRADETTI ET AL., 2013A)	72
3.3.6 CARBURO DI SILICIO (BARBUI ET AL., 2008).....	73
3.3.7 CARBURO DI BORO (CORRADETTI ET AL., 2013B)	73
3.4 CONFRONTO TRA I MATERIALI PER IL TARGET SPES.....	75
3.5 CONCLUSIONI	79
CAPITOLO 4.....	81
4.1 MATERIALI	82
4.2 CALCOLI STECHIOMETRICI E DI MISCELA.....	83
4.3 PRODUZIONE DEL DISCO	85
4.3.1 MISCELAZIONE E MACINATURA.....	85
4.3.2 PRESSATURA.....	88
4.3.2.1 <i>Cricche dopo pressatura</i>	90
4.4 TRATTAMENTI TERMICI.....	91
4.4.1 PRIMO TRATTAMENTO: DECOMPOSIZIONE DELLE FIBRE	91
4.4.2 SECONDO TRATTAMENTO: CARBURIZZAZIONE E SINTERIZZAZIONE.....	94
4.4.2.1 <i>Il forno impiegato per il secondo trattamento</i>	97
4.4.3 PERDITE IN PESO TEORICHE	101
4.4.4 EVOLUZIONE DELLA POROSITÀ	103
4.4.5 CRICCHE E DEFORMAZIONI DA TRATTAMENTI TERMICI.....	104
4.4.5.1 <i>Scarto dei campioni 6.0</i>	106
4.5 CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI.....	107
4.6 CONCLUSIONI	108
CAPITOLO 5.....	111
5.1 STRUMENTI E MISURE DI CARATTERIZZAZIONE	111
5.1.1 PERMEABILITÀ (INNOCENTINI ET AL., 2005)	112
5.1.1.1 <i>Misura di permeabilità</i>	117
5.1.2 MISURA DI FISISORBIMENTO	122
5.1.3 PICNOMETRIA AD ELIO.....	125
5.2 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	126

5.2.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE FIBRE POLIMERICHE	127
5.2.2 EFFETTI DELLA MACINAZIONE	128
5.2.3 EFFETTI DEI TRATTAMENTI TERMICI	131
5.2.3.1 Perdite in peso	131
5.2.3.2 Ritiro volumetrico	133
5.2.3.3 Densità.....	136
5.2.4 POROSITÀ	138
5.2.4.1 Picnometria	140
5.2.4.2 Misure di fisisorbimento.....	143
5.2.4.3 Analisi SEM della porosità.....	146
5.2.5 PERMEABILITÀ	158
5.2.5.1 Danneggiamento dei campioni durante le misure di permeabilità	163
5.3 CONCLUSIONI.....	166
5.4 SVILUPPI FUTURI.....	168
CAPITOLO 6.....	171
6.1 LA CELLA DI KNUDSEN	171
6.2 SPETTROMETRIA DI MASSA.....	173
6.3 KNUDSEN EFFUSION MASS SPECTROMETRY (KEMS)	175
6.3.1 CALCOLO DELLA PRESSIONE PARZIALE, CALIBRAZIONE E BACKGROUND.....	177
6.4 ELEMENTI DI PROGETTAZIONE DI UNA CELLA DI KNUDSEN.....	179
6.5 LA CELLA DI KNUDSEN PROGETTATA A LNL	181
6.5.1 ANALISI AGLI ELEMENTI FINITI PER LA PROGETTAZIONE DELLA CELLA DI KNUDSEN A LNL.....	184
6.5.2 TEST PRELIMINARE DELLA CELLA DI KNUDSEN PROGETTATA A LNL.....	188
6.6 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	189
CONCLUSIONI	191
APPENDICE.....	195
A.1 PERDITE IN PESO	195
A.1.1 OSSIDO DI LANTANIO.....	195
A.1.2 RESINA FENOLICA.....	196
A.1.3 FIBRE POLIMERICHE	197
A.2 CALCOLO DELLA DENSITÀ TEORICA.....	199
A.3 REGIME LAMINARE E TURBOLENTO	202
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	205

RINGRAZIAMENTI.....	211
----------------------------	------------

Introduzione

Questo lavoro di tesi si inserisce nell'ambito della ricerca per il progetto *SPES* (*Selective Production of Exotic Species*), che prevede la realizzazione di una *facility ISOL* di seconda generazione presso l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare ai Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN - LNL). Questa *facility* sarà dedicata alla produzione di fasci di ioni esotici radioattivi *neutron-rich* di massa compresa tra 80 e 160 uma con una resa finale di 10^6 - 10^9 isotopi al secondo. La produzione dei radionuclidi sarà ottenuta dall'impatto tra un fascio protonico, avente una corrente di circa 200 μA e un'energia di 40 MeV, e un bersaglio (*target*) costituito da sette dischi in carburo di uranio posti in serie.

Questa tesi si concentra sul materiale del *target* e approfondisce le proprietà richieste per garantirne elevate prestazioni alle condizioni di esercizio, cioè ad una temperatura di 2000 °C e in alto vuoto (circa 10^{-6} mbar). Nello specifico, questo lavoro è focalizzato sulle proprietà di rilascio del materiale, determinate dai fenomeni di diffusione ed effusione degli isotopi prodotti all'interno del *target*, che costituiscono lo stadio più lento di tutto il processo *ISOL*. Si è osservato che per incrementare sensibilmente la velocità di rilascio è molto vantaggioso calibrare la porosità del materiale in termini di quantità, dimensioni e morfologia dei pori. In particolare è stato dimostrato che una porosità interconnessa accelera i tempi di rilascio dei nuclidi. A questo proposito sia a livello internazionale sia specificamente per il progetto *SPES* sono stati messi a punto diversi materiali a porosità controllata verificandone le prestazioni.

La tesi presentata si inserisce in questa ricerca sperimentale e tenta di incrementare il grado di porosità e di interconnessione dei pori di un materiale di prova (LaC_x : carburo di lantanio e grafite) tramite l'impiego di *filler* sacrificali. Si tratta di fibre polimeriche di lunghezza tale da permettere il collegamento tra le superfici dei campioni prodotti. In seguito ad opportuni trattamenti termici queste fibre vengono rimosse lasciando un materiale poroso. Lo studio condotto è la prosecuzione di un lavoro svolto da Mella (2013) nel quale gli stessi obiettivi sono stati perseguiti tramite l'impiego di fibre corte. Inoltre, poiché il *target* lavora in alto vuoto e tra le sue proprietà di interesse vi è la tensione di vapore del materiale, questa tesi dedica uno spazio minore anche alla progettazione di un apposito dispositivo per la sua misura tramite la metodologia *KEMS* (*Knudsen Effusion Mass Spectrometry*).

Di seguito verrà presentata la struttura della tesi con indicazione dei capitoli in essa contenuti e degli argomenti di cui trattano.

- Capitolo 1: Il progetto *SPES* per la produzione di fasci di ioni radioattivi.

Questo capitolo è una presentazione generale della *facility SPES*. Prima verranno spiegati i principi fisici alla base della tecnologia *ISOL*, in seguito verrà descritta nel dettaglio la *facility SPES* con i suoi componenti principali. Infine, l'ultima parte sarà dedicata alle applicazioni previste per i fasci esotici prodotti.

- Capitolo 2: Il *target ISOL*.

Questo capitolo è dedicato ad una descrizione più approfondita di un *target ISOL*. Inizialmente vengono presentati i meccanismi che regolano la produzione ed il rilascio degli isotopi, in particolare i processi di diffusione ed effusione. Da questi verranno derivate le proprietà indispensabili per un *target*, con una speciale attenzione per la porosità, e le classi di materiali che, presentando tali caratteristiche, sono adatte a questa applicazione.

- Capitolo 3: Materiali per il *target SPES*.

Nel terzo capitolo verranno presentati i materiali che sono stati studiati specificamente come *target* per il progetto *SPES*, primi tra tutti il carburo di uranio e di lantanio. Dopo una dettagliata descrizione delle loro proprietà, verranno brevemente descritti e confrontati materiali alternativi ai precedenti che sono stati messi a punto nell'ambito delle ricerche condotte per il progetto *SPES*.

- Capitolo 4: Produzione di dischi di LaC_x con fibre polimeriche lunghe come *filler* sacrificali.

Questo capitolo è dedicato alla sintesi dei campioni in carburo di lantanio ad elevata porosità interconnessa tramite l'impiego di fibre polimeriche lunghe come *filler* sacrificali. In esso si troverà la descrizione dei materiali impiegati, dei calcoli stechiometrici effettuati per mettere a punto la sintesi e di tutti i passaggi seguiti nel processo di produzione dei campioni e della relativa strumentazione. Inoltre, verranno riportate alcune osservazioni sperimentali riguardanti le cricche generate dai trattamenti termici e la reattività del materiale.

- Capitolo 5: Caratterizzazione dei dischi di LaC_x .

Il quinto capitolo è interamente riservato alle misure di caratterizzazione condotte sui campioni prodotti. Inizialmente, verranno descritti gli strumenti impiegati e poi riportati i risultati con relativa discussione. Le misure forniranno informazioni sulle fibre polimeriche, sugli effetti del processo di macinazione e dei trattamenti termici effettuati sui campioni. Infine, si concentreranno a descrivere in dettaglio la porosità e la permeabilità dei campioni.

- Capitolo 6: La cella di Knudsen.

In questo capitolo verrà introdotto uno studio preliminare per la progettazione di un dispositivo per la misura della tensione di vapore dei materiali. Dopo una presentazione generale della cella di Knudsen e della tecnologia più evoluta *KEMS*, verranno esplicitate le equazioni per la determinazione della tensione di vapore. Inoltre, verrà presentato il lavoro sperimentale svolto che riguarda la progettazione e la realizzazione preliminare della sola cella presso i laboratori.

Capitolo 1

Il progetto *SPES* per la produzione di fasci di ioni radioattivi

1.1 Il decadimento radioattivo (Mozzi, 2014)

Le proprietà macroscopiche della materia sono riconducibili ai suoi componenti microscopici, ossia agli atomi ed alla loro disposizione. Essi a loro volta sono costituiti da particelle che possono essere cariche positivamente (protoni), neutre (neutroni) o con carica negativa (elettroni). Le prime due possiedono una massa di circa $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg e sono situate in un nucleo centrale in cui si concentra gran parte della massa atomica (più del 99.9% in peso). Per questo vengono denominate nucleoni; si definisce numero di massa atomico (A) la somma tra il numero di nucleoni presenti nel nucleo. Gli elettroni, invece, hanno massa molto minore ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg) e si muovono attorno al nucleo. Poiché la loro posizione e quantità di moto non sono determinabili contemporaneamente secondo il principio di indeterminazione di Heisenberg, si individuano delle nuvole elettroniche come zone in cui si ha alta probabilità di trovare l'elettrone.

La branca della fisica che studia le proprietà e la stabilità dei nuclei atomici è la fisica nucleare. Infatti i protoni sono soggetti ad una forza elettrostatica repulsiva che tenderebbe a disgregare il nucleo. Questa viene però bilanciata dall'interazione forte, una delle quattro forze fondamentali presenti in natura assieme alla forza gravitazionale, elettromagnetica ed alla interazione debole. Si tratta di una forza di notevole intensità efficace per le piccole distanze nucleari. Per questo motivo la disgregazione di un atomo richiede un grande quantitativo di energia.

Nella mappa dei nuclidi (Figura 1.1) viene rappresentato l'effetto del rapporto tra il numero di protoni o numero atomico (Z) e di neutroni (N) sulla stabilità dei diversi nuclei atomici. I nuclei con lo stesso numero di protoni ma diverso numero di neutroni sono detti isotopi e appartengono tutti allo stesso elemento atomico. Per distinguerli si utilizza la simbologia ${}^A_Z E$ in cui E è il simbolo dell'elemento e il numero atomico Z è opzionale perché associato all'elemento stesso.

In nero sono indicati i nuclei stabili o con tempi di decadimento estremamente lunghi che costituiscono la cosiddetta "valle di stabilità". Per bassi valori di Z questi sono prevalentemente di nuclei con ugual numero di protoni e neutroni ($N = Z$). Ciò accade perché l'interazione protone-neutrone è leggermente più intensa rispetto a quella

protone-protone e neutrone-neutrone. Per $A \geq 40$ la curva di stabilità diverge dalla retta precedentemente descritta a causa della tendenza della forza elettrostatica a prevalere sull'interazione forte per il maggior numero di protoni e le accresciute dimensioni del nucleo. Perciò i nuclidi stabili sono più ricchi di neutroni i quali non contribuiscono all'interazione coulombiana. Ad alti valori di A , cioè per elevati raggi atomici, la forza elettrostatica è decisamente predominante sull'interazione forte limitando fortemente le condizioni di esistenza di elementi super pesanti (SHE, *Super Heavy Elements*).

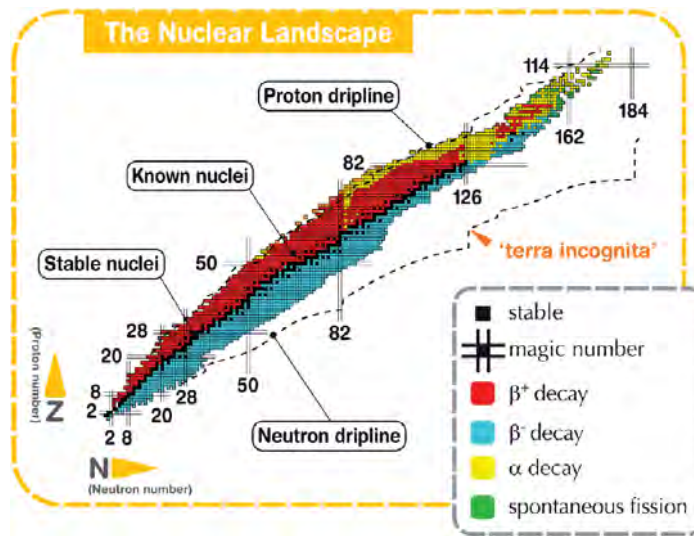


Figura 1.1. Mappa dei nuclidi, numero atomico (Z) in funzione del numero di neutroni (N) e tipi di decadimento radioattivo per i diversi isotopi

I nuclei instabili sono caratterizzati da un eccesso o un difetto di neutroni rispetto al corrispondente nucleo stabile. I più lontani dalla valle di stabilità vengono detti nuclei “esotici”. Essi sono radioattivi perché emettono diversi tipi di particelle fino a raggiungere una conformazione stabile del nucleo in un periodo di tempo denominato decadimento radioattivo. In generale vengono distinte quattro tipologie principali di decadimento:

1. decadimento alfa (colore giallo), è caratterizzato dall'emissione di particella alfa costituito da un nucleo di ${}^4\text{He}$ formato da due protoni e due neutroni, come schematizzato nella seguente reazione.

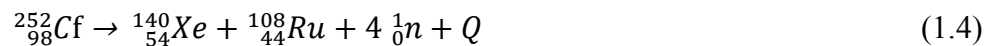


2. decadimento beta, si suddivide in decadimento β^- (colore blu) e β^+ (colore rosso) presentati nelle reazioni sottostanti. Il primo è caratterizzato dalla conversione di un neutrone in un protone tramite emissione di un elettrone (particella β^-) e di un antineutrino $\bar{\nu}$. Tale decadimento è tipico dei nuclei che si trovano in eccesso di neutroni e che in tal modo vengono eliminati. Invece il

secondo è comune ai nuclei in eccesso di protoni perché si ha la conversione di un protone in un neutrone tramite emissione di un positrone (particella β^+) e di un neutrino ν .



3. fissione spontanea nella quale un nucleo pesante si divide spontaneamente formando due nuclidi più piccoli tramite una reazione che libera energia (Q), come nell'esempio seguente che riguarda il californio (Cf).



4. decadimento gamma, è caratterizzato dall'emissione di raggi γ da parte di un nucleo che si trova in uno stato energetico eccitato a causa di un decadimento alfa o beta. Lo scopo è di diminuire l'energia interna del nucleo senza variarne A o Z .

Attualmente circa 3600 nuclei instabili sono stati prodotti e caratterizzati in diversi laboratori del mondo e sono colorati nella mappa dei nuclidi. Tuttavia si prevede l'esistenza di più di 6000 tipi di nuclidi instabili all'interno dei limiti teorizzati (*driplines*). Al di fuori di essi l'instabilità dei nuclei è tale che non sono neppure osservabili perché si ha un immediata emissione di nucleoni fino a rientrare nell'area indicata. In particolare si osserva che l'area ad eccesso di neutroni (*neutron-rich*) risulta in gran parte ancora inesplorata rispetto alla corrispondente area *proton-rich* tanto da meritare il nome di "terra incognita".

Infine nella mappa dei nuclidi vengono indicati i cosiddetti "numeri magici" corrispondenti ad un numero di nucleoni tale per cui essi sono sistemati in livelli energetici completi all'interno del nucleo. I nuclei aventi il numero di uno dei nucleoni pari a un numero magico sono particolarmente stabili; ancor più lo sono quei nuclei che li hanno entrambi che vengono detti "nuclei doppiamente magici".

Lo studio di nuclei instabili, in particolare dei nuclei esotici, ha aperto nuovi campi di ricerca in fisica nucleare permettendo di confermare ipotesi di fondamentale importanza e di proporre promettenti applicazioni in fisica dello stato solido, astrofisica e medicina.

1.2 RIBs facilities

Tra le tecniche per la produzione e lo studio degli isotopi instabili le *RIBs (radioactive ion beams) facilities* hanno acquisito un grande interesse scientifico per l'ampia gamma di nuclei prodotti e la versatilità del loro impiego per studi in diversi campi della scienza. In generale questi sistemi si caratterizzano per due funzioni principali: la

produzione delle specie esotiche e il trasporto dei nuclei prodotti in un'apposita area attrezzata per l'utilizzo sperimentale. Quest'ultimo è possibile grazie alla ionizzazione dei nuclei prodotti ed è intervallato da una serie di operazioni di identificazione e purificazione degli stessi. La qualità del fascio di ioni radioattivi prodotti è un fattore fondamentale per il successivo utilizzo. Essa viene determinata dalla *cross-section* o "sezione d'urto"¹ della reazione nucleare desiderata per la produzione dei nuclei, dalla contaminazione del fascio e dal tempo di emivita dei nuclei che è tanto minore quanto più sono lontani dalla valle di stabilità.

Ad oggi le principali *facilities* per la produzione e il trasporto di ioni radioattivi sono le tecniche *ISOL (Isotope Separation On-Line)* e *In-Flight Separation*.

1.2.1 ISOL facilities (Corradetti, 2013)

In questo capitolo verrà descritta nel dettaglio la *facility ISOL* che si caratterizza per la separazione dei radionuclidi in linea che vengono prima prodotti tramite collisione di un fascio primario di protoni ed un bersaglio riscaldato (*target*).

In Figura 1.2 vengono presentati schematicamente i componenti principali di questo tipo di *facility*: l'acceleratore primario, il *target*, la sorgente di ionizzazione, i separatori di massa e isobari e il post-acceleratore. Tutto l'apparato relativo ai sistemi di trasporto e regolazione del fascio primario, al *target* e alle operazioni successive di separazione, collimazione e di prima accelerazione del fascio costituisce il *front-end*. La prima parte del *front-end* viene detta "protonica" perché concerne la collimazione e i sistemi di accoppiamento di corrente e tensione (compresa una piattaforma ad alta tensione) per il fascio primario di protoni. La seconda parte riguarda invece il fascio radioattivo (*RIB*) e contiene il *target*, la sorgente di ionizzazione, i diversi tipi di separatori e tutti i sistemi di collimazione del fascio, come deflettori e quadrupoli.

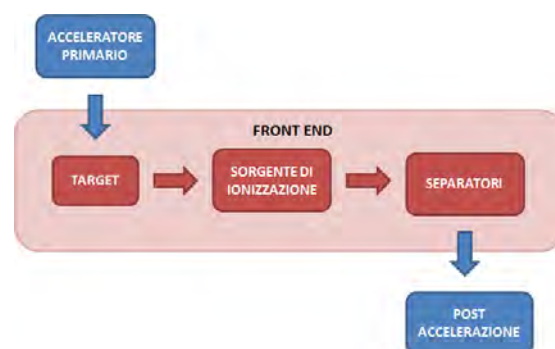


Figura 1.2. Schema della facility ISOL

¹ La *cross-section* o sezione d'urto è la probabilità totale che un nucleo decomponga con una reazione nucleare specifica e dipende dall'energia del fascio incidente.

Nel dettaglio, l'acceleratore genera un fascio primario di particelle che viene diretto verso un *target* costituito da materiale fissile. L'energia del fascio incidente è tale da innescare una serie di reazioni nucleari (fissione, spallazione, frammentazione; descritte nel dettaglio nel § 2.1.1) per la produzione degli isotopi radioattivi desiderati. Le specie prodotte vengono poi estratte dalla camera contenente il *target*, ionizzate nella sorgente di ionizzazione e formano il fascio secondario. In tal modo possono essere agevolmente accelerate in un primo stadio nel *front-end* e poi inviate ai separatori elettromagnetici in cui il fascio viene selezionato in base al rapporto tra la massa e la carica. I separatori isobari invece permettono di purificare il fascio distinguendo gli isotopi di diversa specie ma con uguale valore di tale rapporto. Infine gli ioni vengono post-accelerati e inviati all'area sperimentale.

La configurazione del complesso *target*, sistema di estrazione e di ionizzazione è un punto chiave per l'efficienza dell'intera *facility*. L'estrazione dei nuclei esotici dal *target* è un processo fortemente dipendente dalla temperatura poiché quest'ultima ne incrementa esponenzialmente la diffusività. Più è rapido il decadimento radioattivo degli isotopi, tanto minore dovrà essere il tempo di rilascio dal *target*.

In sintesi il dimensionamento di tutto il sistema si basa sull'acquisizione delle seguenti caratteristiche.

- Efficienza, al fine di ridurre al minimo la perdita di isotopi nelle diverse fasi del processo.
- Velocità, per evitare una diminuzione di intensità del fascio dovuta al rapido decadimento radioattivo degli isotopi generati.
- Selettività, eliminando efficacemente le specie indesiderate la cui produzione è dovuta al difficile controllo delle reazioni nucleari e dipende dalle condizioni di utilizzo del sistema.
- Alta produttività, aumentando per quanto possibile l'intensità del fascio primario al fine di incrementare il numero di isotopi prodotti; tale proprietà viene limitata dalla capacità di dissipazione della potenza trasferita al *target* stesso.

In ambito europeo le opportunità scientifiche offerte dalle *RIB facilities* e i problemi tecnologici ad esse associati hanno portato la comunità scientifica a mettere a punto una serie di *facilities* di seconda generazione che rappresentano il passo precedente alla costruzione di un'unica grande *facility* europea denominata *EURISOL (European Isotope Separation On-Line)*. In questa iniziativa sono coinvolti i principali laboratori nucleari europei e si prevede la realizzazione di un'infrastruttura per la produzione di fasci di specie radioattive di qualità significativamente superiore a quelle oggi disponibili. In tale ambito si colloca anche il progetto *SPES (Selective Production of*

Exotic Species) che prevede la costruzione di una *facility* di tipo *ISOL* per la produzione di fasci di ioni esotici presso l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare ai Laboratori Nazionali di Legnaro (INFN - LNL).

1.3 Il progetto SPES ai Laboratori Nazionali di Legnaro

L'infrastruttura che ospiterà SPES è oggi in fase di costruzione avanzata e permetterà di svolgere ricerche di avanguardia nell'ambito della fisica nucleare e applicata, della fisica dello stato solido, della medicina nucleare e dell'astrofisica (si veda il §1.4). Si tratta di un programma coordinato a livello internazionale al quale collaborano altre sei sezioni INFN, l'ENEA (Bologna), i dipartimenti di Ingegneria Industriale e di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, l'Università degli Studi di Trento, il CERN (Ginevra, CH) e i Laboratori di Oak Ridge (USA).



Figura 1.3. Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Laboratori Nazionali di Legnaro

Il progetto ha come obiettivo la produzione di nuclei radioattivi tramite l'applicazione di una tecnologia *ISOL*. La *facility* sarà in grado di produrre isotopi con masse comprese tra 80 e 160 una per fissione di ^{238}U con una resa massima di 10^{13} fissioni/s. Al giorno d'oggi, la maggior parte delle conoscenze a proposito delle proprietà nucleari deriva dallo studio di isotopi localizzati nella valle di stabilità o di tipo *proton-rich*. Si ritiene che lo studio di nuclei atomici con largo eccesso di neutroni possa consentire la scoperta di nuove proprietà della struttura nucleare.

Il progetto *SPES* si compone di quattro sezioni sperimentali elencate di seguito (Borgna, 2014).

- *SPES- α* costituisce il cuore del progetto *SPES* perché prevede l'installazione e la messa in opera di un ciclotrone ad alte prestazioni in grado di fornire un fascio protonico con una corrente di circa 0.7 mA e una potenza complessiva fino a 70 MeV. Il ciclotrone sarà provvisto di due porte in uscita poiché produrrà due fasci distinti che verranno utilizzati rispettivamente per la ricerca di base e per studi di

fisica applicata. Il primo sarà inviato alla *facility ISOL* per la produzione di specie *neutron-rich*, come descritto in *SPES-β*, mentre il secondo sarà impiegato a scopi più applicativi che costituiscono la fase *SPES-γ*.

- *SPES-β* prevede la produzione di isotopi *neutron-rich* per collisione del fascio protonico prodotto dal ciclotrone con un *target* in carburo di uranio. Successivamente, si prevede l'accelerazione di queste specie verso appositi *target* per la produzione di nuclei nuovi, con un largo eccesso di neutroni, simili a quelli prodotti nell'ultima fase di vita delle stelle e che non sono rintracciabili sulla terra a causa del loro brevissimo tempo di decadimento. La ricerca in questo ambito rappresenta una nuova frontiera per la fisica perché permetterebbe di estendere la conoscenza a nuclei in condizioni estreme e ricavare informazioni sull'evoluzione stellare.
- *SPES-γ* riguarda la produzione di radionuclidi di interesse medico mediante l'uso del ciclotrone *SPES-α*. L'obiettivo è la produzione di radiofarmaci innovativi (come quelli basati su $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$ e $^{68}\text{Ga}/^{68}\text{Ge}$) e di radionuclidi convenzionali con nuovi approcci basati sull'uso dell'acceleratore.
- *SPES-δ* prevede lo sviluppo di un'intensa sorgente neutronica dal ciclotrone o da un acceleratore lineare ad alta intensità, basato sulla tecnologia *RFQ (Radio-Frequency Quadrupole technology)*. Applicazioni della sorgente neutronica si estendono dall'astrofisica nucleare ai test per funzionamento di apparati elettronici nello spazio, dalla caratterizzazione di rifiuti nucleari ai trattamenti sperimentali di tumori.

Un nuovo stabile è in fase di costruzione presso i Laboratori di Legnaro per permettere la collocazione di tutti gli apparati e il collegamento con altre strutture già esistenti all'interno dei LNL. La futura configurazione della struttura viene mostrata in Figura 1.4.

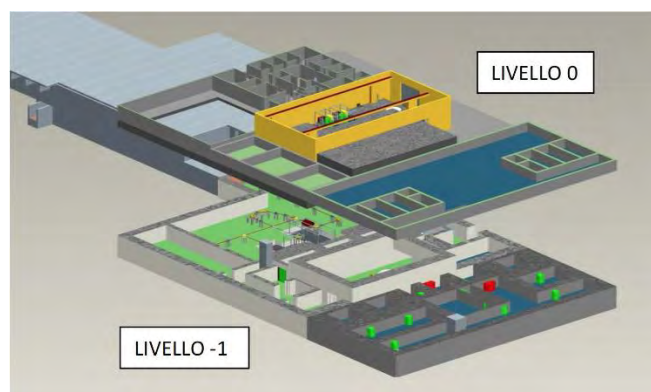


Figura 1.4. Configurazione della struttura in fase di costruzione per il progetto SPES

Poiché il livello di radioattività stimato nel target è molto elevato, si è resa necessaria la progettazione di speciali infrastrutture per garantire sicurezza in termini di radioprotezione.

1.4 La produzione di ioni *neutron-rich* con tecnologia ISOL a LNL: SPES- β (Mella, 2013)

In questa sezione verranno descritti nel dettaglio i componenti e l'infrastruttura in fase di realizzazione per la produzione di ioni *neutron-rich* tramite tecnologia ISOL nell'ambito dell'area del progetto SPES- β .

1.4.1. L'acceleratore primario

L'acceleratore primario produce il fascio di protoni che viene diretto verso il *target* per far avvenire la reazione nucleare. Per il progetto SPES è stato scelto come acceleratore primario un ciclotrone, un dispositivo che accelera particelle elettricamente cariche. Un vantaggio ulteriore è dato dalla possibilità di produrre con lo stesso ciclotrone due fasci di ioni indipendenti che alimenterebbero la *ISOL facility* e la *Neutron Facility*.

Come si osserva da Figura 1.5a, il suo funzionamento è dovuto ad una differenza di potenziale applicata tra due elettrodi semicilindrici associata ad un campo magnetico, \mathbf{B} (T), uniforme ortogonale ad essi. La particella viene inizialmente messa in movimento dal campo elettrico, poi assume un'orbita circolare a causa della forza di Lorentz esercitata dal campo magnetico. Ogniqualvolta la particella passa nello spazio tra i due elettrodi viene accelerata aumentando così il proprio raggio di curvatura, r (m), sino ad un valore massimo R (m) per cui fuoriesce dal dispositivo.



Figura 1.5. Ciclotrone per il progetto SPES: a) schema, e b) ciclotrone Best 70p

Perciò, uguagliando la forza centripeta alla forza di Lorentz, si ottiene

$$\frac{mv^2}{r} = Bqv . \quad (1.5)$$

In cui m (kg) e q (C) sono rispettivamente massa e carica della particella, mentre v (m/s) ed r (m) la velocità di percorrenza ed il raggio della traiettoria. La massima velocità si ottiene per il raggio massimo del dispositivo R

$$v_{max} = \frac{qBR}{m}, \quad (1.6)$$

da cui si ricava l'energia cinetica massima $E_{k,max}$ (J)

$$E_{k,max} = \frac{1}{2}mv_{max}^2 = \frac{q^2B^2R^2}{2m}. \quad (1.7)$$

Quando la particella ha una velocità che si avvicina a quella della luce la trattazione deve necessariamente diventare relativistica, perciò l'utilizzo delle formule precedenti necessita di correzioni alla frequenza ed all'intensità del campo magnetico.

La tecnologia permette oggi di realizzare ciclotroni che producono fasci di intensità molto vicina a quella richiesta per il progetto *SPES*. Per questo motivo è stato scelto un dispositivo Best 70p (Figura 1.5b) sviluppato dall'azienda canadese *Best Cyclotron System* in grado di fornire una corrente massima di 750 μ A ripartita tra due fasci indipendenti di protoni aventi fino a 70 MeV di energia ciascuno. Tale dispositivo è attualmente in fase realizzativa presso l'azienda fornitrice e si prevede la sua consegna entro il prossimo anno.

1.4.2 Il target di produzione, il sistema di estrazione e di ionizzazione

Il *target* di produzione, il sistema di estrazione e quello di ionizzazione sono contenuti all'interno di una camera cilindrica di alluminio detta "camera *target*" (Figura 1.6). Data l'elevata potenza apportata dal fascio incidente e la grande quantità di calore generata, questa camera viene raffreddata da un opportuno circuito a liquido.

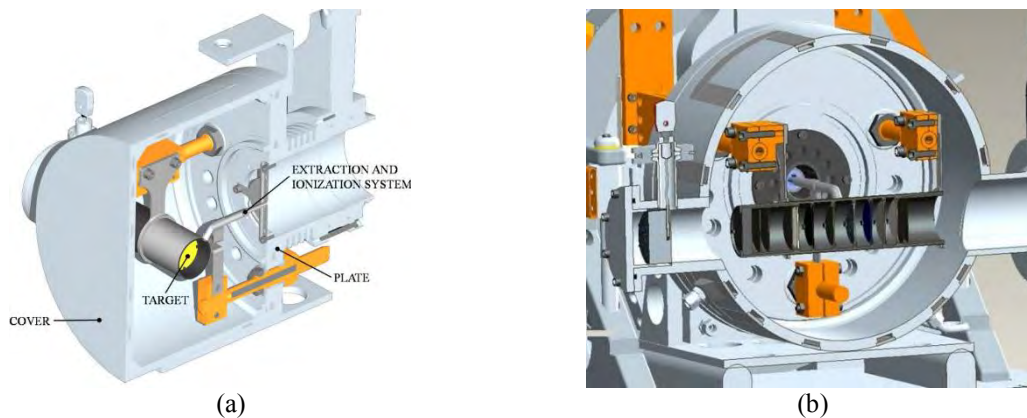


Figura 1.6. Configurazione della camera *target* per il progetto *SPES* con vista di due sezioni differenti

Per evitare l'ossidazione ad alta temperatura dei componenti presenti, la camera viene mantenuta in alto vuoto (circa 10^{-6} mbar). In questo modo, inoltre, è possibile aumentare la lunghezza del libero cammino medio degli isotopi prodotti evitandone la decomposizione tramite urto con altre molecole. Il volume della camera target è delimitato dallo spallamento di una flangia (*plate*) e da un coperchio (*cover*), entrambi realizzati in lega di alluminio. La tenuta a vuoto è garantita da un apposito O-ring.

Il *target* è composto da sette dischi coassiali di carburo di uranio aventi 40 mm di diametro e circa 1 mm di spessore, come si può osservare da Figura 1.7. Questi sono opportunamente distanziati in direzione assiale al fine di dissipare tramite radiazione termica la potenza sviluppata dal fascio incidente. La scatola che li contiene (*box*) è un tubo di grafite con un diametro esterno di 49 mm e una lunghezza di 200 mm. Il fascio di protoni, prima di impattare sui dischi, attraversa due finestre in grafite (*windows*). Queste sono molto sottili per non attenuare l'intensità del fascio ma al contempo consentono di schermare la zona radioattiva e di evitarne un eccessivo raffreddamento in corrispondenza dell'ingresso del fascio. Superati i dischi del *target* il fascio impatta contro tre elementi che ne consentono l'assorbimento definitivo (*dumper*) e prevengono così sia l'attivazione di elementi esterni alla zona del *target* sia la possibile fuoriuscita di particelle dal fondo della *box*.

Per rendere più rapida possibile l'estrazione dei prodotti di fissione la *box* viene mantenuta ad una temperatura media di 2000 °C tramite un riscaldatore indipendente (*heater*). Questo dispositivo viene impiegato per il riscaldamento iniziale del *target* fino alla temperatura di lavoro. In questa fase si effettua anche il degassaggio della camera favorito dall'incremento della diffusione ad alte temperature. Una volta che la camera è stata riscaldata viene attivato il fascio protonico la cui potenza è in grado di mantenere autonomamente la temperatura del *target*. Nel tempo in cui il fascio raggiunge la sua potenza massima la corrente circolante nel riscaldatore viene gradualmente diminuita fino a diventare nulla.

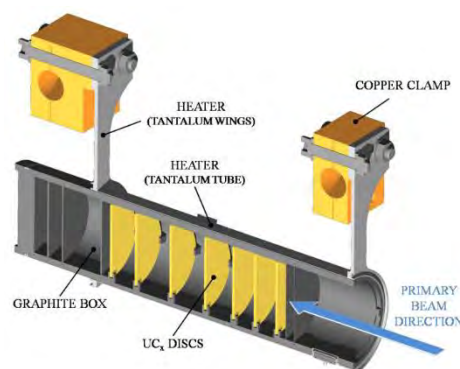


Figura 1.7. Configurazione del prototipo del bersaglio diretto per il progetto SPES

Esso è composto da un tubo molto sottile in tantalio (*tube*) saldato ai bordi a due ali (*wings*) collegate a loro volta a due morsetti in rame (*clamps*) attraverso cui è possibile far passare corrente aumentando la temperatura della *box* tramite dissipazione di energia per effetto Joule. In questo modo è possibile controllare la temperatura del *target* nella fase di *outgassing* regolando la potenza fornita al riscaldatore e mantenendo la temperatura costante. Il materiale scelto è il tantalio perché ha un'ottima conducibilità elettrica e termica, è resistente a corrosione e può raggiungere temperature molto elevate ($T_{\text{fusione}} = 3017 \text{ }^\circ\text{C}$).

L'impatto tra il fascio protonico e i dischi di carburo di uranio produce con una resa di 10^{13} fissioni/s nuclei radioattivi di massa compresa tra gli 80 e i 160 uma, che approssimativamente coincidono con gli isotopi del nichel e del lantanio. Per la produzione di un *RIB* la specie esotica d'interesse deve essere estratta dal target e ionizzata e tale processo richiede un tempo tale per cui non può essere applicato a isotopi aventi una vita media inferiore ad alcune decine di millisecondi.

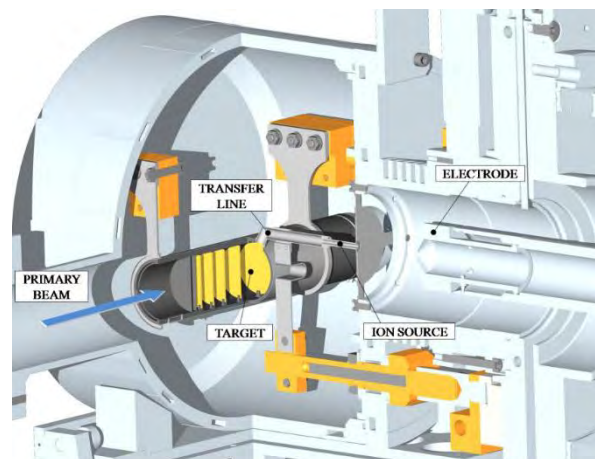


Figura 1.8. Configurazione del sistema di ionizzazione ed estrazione per il progetto SPES

Lo stadio successivo consiste nell'estrazione degli isotopi prodotti e avviene tramite una linea di trasferimento (*transfer line*) che consente di indirizzarli verso la sorgente di ionizzazione (*ion source*) dove vengono ionizzati con carica $1+$. Come si osserva da Figura 1.8, la *transfer line* è un piccolo tubo di tantalio saldato al riscaldatore e connesso meccanicamente con la sorgente all'estremità opposta. Per accelerare i processi di estrazione e ionizzazione entrambe le zone sono mantenute ad una temperatura di $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ tramite dissipazione di potenza per effetto Joule. In questo punto la camera *target* si collega al *front-end* e, poiché durante il funzionamento tra essi vi è una differenza di potenziale di 40 kV , viene interposto un isolante elettrico esterno per evitare il contatto diretto. Una volta ionizzati gli isotopi vengono attratti da un

elettrodo in lega di titanio (Ti6Al4V) che prende il nome di “elettrodo estrattore” o *puller*.

La scelta della sorgente di ionizzazione è di fondamentale importanza perché influenza in modo decisivo l'intensità e la qualità del fascio secondario. L'infrastruttura *SPES* è stata progettata per poter funzionare con tre diversi tipi di sorgenti: la sorgente superficiale, al laser e al plasma. Le prime due tipologie fanno riferimento ad una stessa architettura, ovvero la sorgente MK1 *ISOLDE* sviluppata al *CERN*; diversamente l'ultima si riferisce alla sorgente MK5 *ISOLDE*.

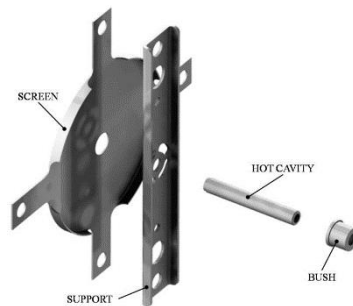


Figura 1.9. Architettura della sorgente di ionizzazione MK1

Nel primo caso il componente principale è la *hot cavity*: un tubicino in tungsteno all'interno del quale avviene la ionizzazione, come si può osservare da Figura 1.9. Questo è collegato alla linea di trasferimento tramite un apposito tappo in tantalio (*bush*) sul quale vanno in battuta entrambi i tubicini. Diversamente dalla parte opposta la *hot cavity* è dotata di un opportuno invito conico che ne permette l'accoppiamento per interferenza al foro centrale di un supporto in tantalio. Le tolleranze sono realizzate in modo da impedire qualsiasi movimento relativo tra i due elementi. Le elevate temperature raggiunte dalla sorgente provocano la saldatura dei componenti durante l'utilizzo. Infine il supporto è avvitato alla flangia centrale con interposizione di uno schermo in tantalio.

1.4.2.1 La sorgente superficiale (SIS, Surface Ion Source)

La ionizzazione è causata dallo strisciamento degli isotopi sulla superficie interna della *hot cavity* durante il quale cedono un elettrone agli atomi superficiali. Ciò accade solo se il potenziale di ionizzazione dell'isotopo è inferiore alla minima energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo superficiale, definita “funzione lavoro”. La funzione lavoro del tungsteno è di circa 5 eV e l'elevata temperatura permette di avere un processo di ionizzazione efficiente.

Lo svantaggio principale di questo metodo risiede nel fatto che la ionizzazione non sia selettiva, cioè che non vengano ionizzati solamente isotopi della specie desiderata. Perciò è necessario predisporre a valle dei separatori elettromagnetici che selezionano li

atomi in base alla loro massa. In ogni caso la purezza finale del fascio non viene garantita per la presenza di atomi “isobari” aventi lo stesso numero di massa A ma diverso numero atomico Z . Per separare tali elementi sono necessari appositi separatori isobari che tuttavia sono costosi, complicati e poco affidabili e comportano una notevole diminuzione di intensità del fascio prodotto.

1.4.2.2 La sorgente al laser (RILIS, Resonant Ionization Laser Ion Source)

Oggi il metodo *RILIS* è lo strumento più potente per la produzione di fasci di ioni radioattivi nelle infrastrutture di tipo *ISOL* perché permette di effettuare una ionizzazione selettiva garantendo la soppressione di contaminazioni indesiderate a livello della sorgente di ionizzazione. Come si osserva da Figura 1.10 l'architettura è identica alla precedente ma la ionizzazione avviene attraverso un fascio di laser proiettato all'interno della *hot cavity*. Il fascio è costituito da più raggi aventi due o tre lunghezze d'onda differenti che irradiano gli isotopi fornendo loro l'energia necessaria per il distacco di un elettrone.

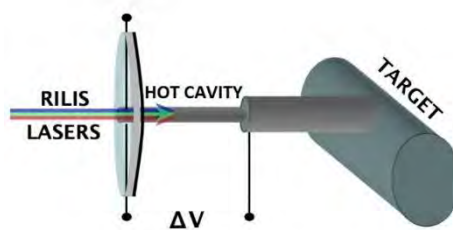


Figura 1.10. Configurazione della sorgente RILIS

Controllando la lunghezza d'onda del laser è possibile ionizzare solamente gli isotopi di una specie determinata producendo un fascio con contaminazioni minime. Comunque, è possibile che alcuni elementi vengano ionizzati per strisciamento, in particolare il cesio. Tuttavia utilizzando una *hot cavity* di niobio tale fenomeno risulta notevolmente attenuato.

Per avere un'efficienza elevata è di fondamentale importanza limitare il disallineamento della *hot cavity* causato dall'espansione termica poiché diminuirebbe la zona di azione del laser.

1.4.2.3 Sorgente al plasma (PIS, Plasma Ion Source)

La sorgente al plasma è in grado di ionizzare qualsiasi tipo di elemento ma con efficienze minori rispetto alle due tecniche precedenti. Un prototipo di questa sorgente è stato realizzato, testato e ottimizzato dal punto di vista elettrotermico dal gruppo di lavoro SPES.

		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="display: flex; flex-direction: column; gap: 5px;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> surface ionization mechanism</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> resonant ionization laser mechanism</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> plasma ionization mechanism</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> not extracted</div> </div> </div>																			
1	1	2														13	14	15	16	17	18
	H																				He
2	3	4														5	6	7	8	9	10
	Li	Be														B	C	N	O	F	Ne
3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110											
	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn											

Figura 1.11. Tavola degli elementi e relativi metodi di ionizzazione

Gli isotopi che possono essere prodotti con il progetto SPES sono evidenziati nella tavola di Figura 1.11 a seconda della tecnica di ionizzazione utilizzata.

1.4.3 I separatori elettromagnetici e la post accelerazione

Il fascio ionizzato viene sottoposto ad una prima fase di purificazione tramite un separatore elettromagnetico che separa gli elementi secondo il loro rapporto massa/carica. Dalle formule esposte per il ciclotrone (§ 1.4.1) è possibile verificare che per diversi valori di tale rapporto le particelle hanno una diversa velocità. In seguito, per separare ulteriormente gli atomi isobari occorre inserire a valle un separatore isobaro.

Una volta purificato, il fascio radioattivo può essere convogliato direttamente alle sale sperimentali per operazioni che ne richiedono un'energia molto bassa, in caso contrario viene post accelerato. Il fascio viene prima trasferito attraverso un dispositivo in grado di incrementarne la carica (*charge breeder*) e poi è sottoposto a due stadi di post accelerazione: un acceleratore RFQ (*Radio-Frequency Quadrupole*) di nuova realizzazione e l'acceleratore lineare ALPI (Acceleratore Lineare per Ioni) che è già in funzione presso LNL.

È bene specificare che la corrente finale del fascio radioattivo dipende dall'efficienza di molti processi chimici e fisici; complessivamente ci si aspetta di ottenere un valore di circa $10^6 - 10^9$ isotopi al secondo (di molto inferiore a 10^{13} fissioni al secondo date dalla fissione nucleare).

1.5 Applicazioni per i fasci di ioni esotici (Mella, 2013)

Nel corso degli anni i fasci di ioni esotici hanno suscitato un crescente interesse dovuto alle loro molteplici applicazioni non solo nel campo della fisica nucleare ma anche in quello dell'astrofisica, della medicina e della fisica dello stato solido. In questo paragrafo verranno brevemente descritte le principali applicazioni nelle aree sopra citate.

1.5.1 Miglioramento e verifica del modello standard

Il modello standard della fisica delle particelle è una teoria che descrive tre delle quattro forze fondamentali presenti in natura ad eccezione della forza gravitazionale. Queste sono l'interazione nucleare forte, l'elettromagnetismo e l'interazione nucleare debole (queste ultime due unificate nella "forza elettrodebole"). Inoltre esso descrive la funzione e le proprietà di tutte le particelle note che costituiscono la materia. Nonostante il vasto utilizzo tale modello non è del tutto soddisfacente perché dipende in modo sostanziale da alcune assunzioni fatte *ad hoc*. Elaborati esperimenti di fisica, suggeriti da convincenti basi teoriche, sono stati ideati con lo scopo di chiarire l'origine di tali assunzioni e di giungere all'unificazione delle interazioni fondamentali. Tali esperimenti prevedono precise misure delle proprietà di decadimento di alcuni nuclei che possono essere effettuate utilizzando fasci puri di ioni radioattivi prodotti dalle infrastrutture indicate.

1.5.2 Studio della struttura di nuclei complessi

All'interno del nucleo le interazioni tra i nucleoni dipendono dalla densità di protoni e neutroni associata al particolare tipo di nucleo perciò sono diverse da quelle esistenti tra due nucleoni liberi. Al momento non esiste un modello generale che consenta di quantificare l'entità di tali interazioni per tutti i nuclei, in quanto i calcoli quantomeccanici sono applicabili solo ai nuclei più leggeri. Perciò l'obiettivo della fisica nucleare è quello di ottenere una trattazione unitaria che permetta di derivare l'effettiva interazione tra le particelle nucleari, superi le incongruenze dei modelli correnti e sia applicabile anche a nuclei con rapporto protoni/neutroni estremo, come ad esempio i nuclei esotici. Per questo scopo lo studio dei fasci di ioni radioattivi può fornire un prezioso contributo

1.5.3 Misura della dimensione del nucleo: i nuclei "halo"

La dimensione di un nucleo è legata al numero di nucleoni che lo costituiscono secondo la relazione in cui R (fm) è il raggio nucleare, R_0 è una costante che vale $1,2 \text{ fm}^2$ e A è pari al numero di nucleoni dell'atomo.

$$R = R_0 \cdot A^{1/3} \quad (1.8)$$

Allontanandosi dalla valle di stabilità si incontrano notevoli deviazioni da tale legge: infatti, le energie di legame tra le particelle di uno stesso nucleo possono diminuire al punto da causare la formazione di nuclei eccezionali, chiamati "ad anello" o "nuclei halo". Questi ultimi sono caratterizzati da un numero di neutroni molto maggiore dei corrispettivi isotopi stabili; inoltre, uno o due neutroni, debolmente legati al nucleo, orbitano attorno perciò sono detti "neutroni di valenza". Un esempio di nucleo *halo* è ^{11}Li (Figura 1.12a); esso ha un diametro medio confrontabile con quello del ^{48}Ca , tuttavia, se si considera la nuvola probabilistica relativa alle orbite dei due neutroni di valenza, il nucleo assume dimensioni paragonabili a quelle del ^{208}Pb .

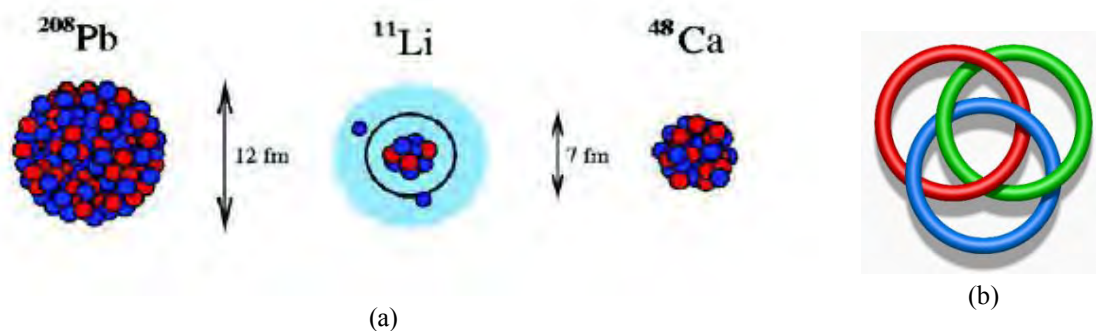


Figura 1.12. Nuclei halo: a) confronto tra le dimensioni del nucleo halo ^{11}Li , e b) sistema di anelli borromeici

Il nucleo ^{11}Li è un sistema a tre corpi (i due neutroni esterni e il nucleo centrale) e rappresenta un esempio naturale di sistema Borromeico: in topologia tre anelli Borromeici sono legati l'un l'altro in modo tale che l'asportazione di uno di essi permetta la separazione dei due restanti, come si osserva da Figura 1.12b. I nuclei ad anello sono anche detti "nuclei Borromeici" perché, se uno dei loro costituenti viene a mancare, gli altri divengono immediatamente instabili e possono essere facilmente separati tra loro.

Attualmente per la misura della distribuzione dei protoni si usano fasci radioattivi a bassa energia e luce laser collineata, mentre vengono utilizzati fasci radioattivi ad alta energia per la determinazione della distribuzione di tutti i nucleoni.

² Un fermi (simbolo fm) è un'unità di misura della lunghezza e si ha che $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$

1.5.4 Produzione di elementi super pesanti

Gli elementi naturali sono circa 90, dall'idrogeno all'uranio. Recentemente tramite reazioni di fusione nucleare si è resa possibile la sintesi di nuovi elementi ad elevato peso atomico. Così il numero dei costituenti della tavola periodica è stato esteso fino al numero atomico 112 e si prospetta di raggiungere il 116. Questi elementi vengono chiamati "super pesanti" e si caratterizzano per le fortissime forze di repulsione coulombiana. Sembra che la loro formazione avvenga attorno alla cosiddetta "isola di stabilità", una combinazione di 114 protoni e 184 neutroni che sembra conferire una notevole stabilità al nucleo. La recente disponibilità di fasci intensi, costituiti da nuclei instabili ricchi di neutroni (*neutron-rich*) e accoppiati a target stabili, anch'essi ricchi di neutroni, potrebbe aprire definitivamente la strada ad uno studio e ad un'indagine accurata di tale fenomeno.

1.5.5 Applicazioni in fisica dello stato solido

La tecnica *Radiotracer diffusion*, nata nel 1920, consiste nell'impiantazione di nuclei radioattivi all'interno di un solido e nello studio del loro decadimento tramite rilevazione delle particelle o dei raggi gamma da essi emessi. Tale tecnica consente di captare segnali anche molto deboli e rappresenta uno dei metodi più comunemente usati per studiare la diffusione atomica nei solidi. Il sistema ospitante viene drogato con radioisotopi "sonda" tramite diffusione, reazione nucleare o per impianto ionico. La scelta dell'isotopo radioattivo viene effettuata in base alla natura chimica ed alle proprietà nucleari di quest'ultimo. L'utilizzo di questa tecnica permette di:

- analizzare l'interazione tra l'atomo sonda e l'intorno reticolare tramite l'osservazione dei prodotti di decadimento;
- ottenere informazioni riguardanti il campo elettrico e magnetico all'interno del cristallo;
- studiare i processi diffusivi e le interazioni degli atomi sonda nel sistema;
- indagare le tipologie di difetti presenti nel cristallo.

1.5.6 Drogaggio di semiconduttori

Il recente sviluppo di semiconduttori di dimensioni ridotte con proprietà ottiche ed elettriche ottimali richiede un controllo completo dei difetti presenti in essi. Questi possono essere intrinseci, come le vacanze interstiziali, o estrinseci, come i droganti e le impurità atomiche, e controllano le proprietà sopracitate. Perciò sia la ricerca di base che quella applicata stanno concentrando notevoli sforzi nello studio dei difetti e, in particolare, dell'attivazione elettrica dovuta ai droganti contenuti nei semiconduttori.

Analogamente agli atomi stabili, gli isotopi radioattivi influenzano le proprietà ottiche ed elettroniche dei semiconduttori in base alla loro natura chimica ed alla posizione all'interno del reticolo cristallino. Inoltre, tali proprietà dipendono, oltre che dalla tipologia di semiconduttore, anche dalle sue dimensioni: per componenti molto piccoli possono essere alterate da un difetto presente con concentrazione inferiore a 10^{12} atomi/cm³. Perciò, controllare affidabilmente le prestazioni dei semiconduttori sono necessarie tecniche aventi un'elevata sensibilità chimica e di misura al fine di determinare basse concentrazioni di difetti.

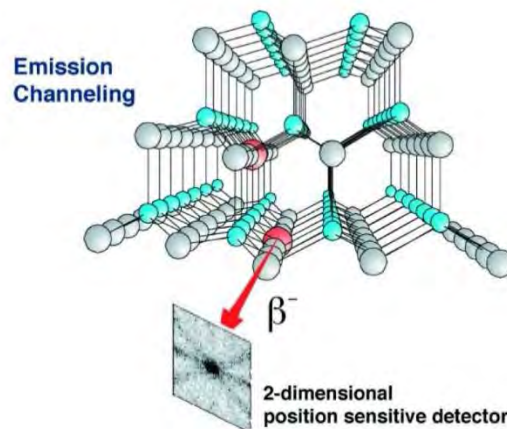


Figura 1.13. Emission channeling di elettroni da parte di un atomo radioattivo situato in un sito del reticolo cristallino

Per decenni la principale tecnica di rilevazione delle impurità in un cristallo è stata la *channeling* (Figura 1.13). In questa pratica un fascio di ioni viene guidato lungo le righe atomiche o i piani del cristallo ma la minima concentrazione rilevabile è pari a 10^{18} atomi/cm³. La sensibilità può essere notevolmente aumentata con l'*emission channeling* impiantando nel cristallo impurezze radioattive. Queste emettono particelle cariche che vengono raccolte lungo differenti direzioni cristalline permettendo la determinazione del sito cristallografico dell'atomo emittente con un'accuratezza di pochi decimi di Å.

1.5.7 La tomografia ad emissione positronica

La tomografia ad emissione positronica (PET) è una tecnica di diagnostica usata in medicina nucleare che sfrutta l'emissione di positroni per realizzare immagini tridimensionali o mappe ad alta risoluzione degli organi interni dei pazienti.

Il positrone, detto anche antielettrone, è l'equivalente di antimateria dell'elettrone e ha carica elettrica pari a +1. L'antimateria è la materia composta da antiparticelle, particelle aventi la stessa massa ma caratteristiche opposte rispetto a quelle che costituiscono la materia ordinaria. Quando un positrone si annichilisce con un elettrone

la loro massa si converte in energia tramite emissione di due fotoni nella banda dei raggi gamma. Un positrone può essere generato per decadimento radioattivo (si veda il §1.1) o dall'interazione con la materia di fotoni aventi energia superiore a 1.022 MeV.

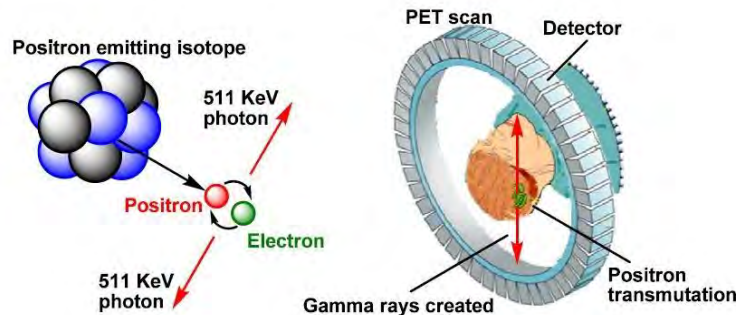


Figura 1.14. Schema del funzionamento della tecnica di analisi PET

Anche se viene principalmente utilizzata per studiare le interazioni tra particelle elementari, l'antimateria trova applicazione tecnologica nella PET. Tale procedura inizia con l'iniezione nel soggetto da analizzare di un isotopo tracciante di breve vita media, legato chimicamente ad una molecola attiva a livello metabolico (spesso uno zucchero). In un primo tempo si attende che tale molecola raggiunga un determinato livello di concentrazione all'interno dei tessuti vitali e il soggetto viene posizionato nello scanner (Figura 1.14). In seguito l'isotopo decade emettendo un positrone il quale, dopo un percorso al massimo di pochi millimetri, si annichilisce con un elettrone producendo una coppia di fotoni che si muovono in direzioni opposte tra loro (sfasate di 180°). Questi ultimi vengono rilevati dal dispositivo di scansione grazie all'impiego di speciali tubi fotomoltiplicatori. I radionuclidi utilizzati nella scansione PET sono generalmente isotopi con un breve tempo di dimezzamento³, come ^{11}C (20 minuti), ^{13}N (10 minuti), ^{15}O (2 minuti) e ^{18}F (110 minuti). A causa di ciò i radioisotopi devono essere prodotti da un ciclotrone posizionato in prossimità dello scanner PET.

La rilevazione deve essere simultanea per entrambi i fotoni: quelli che non raggiungono il rilevatore in coppia entro pochi nanosecondi non vengono presi in considerazione. La direzione di ogni coppia di fotoni individua una retta; quindi tramite due coppie è possibile individuare il punto di emissione dei fotoni. Lo scanner utilizza la rilevazione delle coppie di fotoni per realizzare una mappa della densità dell'isotopo nel corpo che mostra la diversa concentrazione della molecola campione nei tessuti.

Tale mappa viene poi letta ed interpretata da uno specialista in medicina nucleare o radiologia al fine di determinare una diagnosi. Spesso le rilevazioni ottenute con la PET vengono confrontate con le scansioni realizzate tramite risonanza magnetica nucleare

³ Il tempo di dimezzamento equivale al tempo richiesto dal decadimento perché il numero di nuclei radioattivi si dimezzi rispetto al suo valore iniziale

(RMN) fornendo informazioni anatomiche, morfologiche e metaboliche. Mentre altri metodi di scansione, come la TAC (Tomografia Assiale Computerizzata), permettono di identificare alterazioni organiche e anatomiche del corpo umano, la PET è in grado di rilevare anche alterazioni a livello biologico-molecolare che spesso precedono l'alterazione anatomica. Ciò è possibile tramite l'uso di opportuni marcatori che presentano una diversa velocità di assorbimento a seconda del tessuto interessato. Inoltre, con una scansione PET è possibile visualizzare e quantificare con discreta precisione il cambio di afflusso sanguigno nelle varie strutture anatomiche.

La PET viene utilizzata estensivamente negli ambiti di oncologia clinica per l'analisi dei tumori e la ricerca in metastasi, e nelle ricerche cardiologiche e neurologiche. In particolare, questa tecnica gioca un ruolo sempre maggiore nella verifica della risposta alla terapia, specialmente per le terapie anticancro. Si prospettano quindi ulteriori applicazioni e sviluppi di questa tecnologia medica.

1.5.8 Applicazioni in astrofisica

L'astrofisica nucleare ha come scopo la comprensione della struttura, dell'evoluzione e della composizione dell'universo e dei suoi costituenti.

Le stelle generano energia tramite reazioni nucleari che coinvolgono sia nuclei stabili sia radioattivi. Tali reazioni talvolta procedono stabilmente e durano miliardi di anni, altre volte hanno un carattere esplosivo e una durata di pochi minuti o secondi. Nelle diverse fasi della consunzione delle stelle vengono sintetizzati nuovi elementi chimici sia tramite processi di nucleosintesi, che seguono strettamente la valle di stabilità, sia attraverso processi che si svolgono nella terra incognita (si veda §1.1).

Per sviluppare un modello che descriva il meccanismo di nucleosintesi, è necessario misurare le rese delle reazioni nucleari relative ai principali cicli astrofisici e le caratteristiche di decadimento di molti nuclei tuttora sconosciuti. Queste informazioni essenziali includono i tempi di vita, le masse ed i principali canali di decadimento dei nuclei instabili e possono essere misurate unicamente se si ha a disposizione un fascio radioattivo. Perciò, si prevede che la nuova generazione di infrastrutture per la produzione di fasci radioattivi, risulterà di fondamentale importanza per la comprensione della sintesi elementare dell'universo.

1.6 Conclusioni

Negli ultimi anni ha assunto sempre maggiore importanza lo studio dei fasci di ioni radioattivi, *RIBs*, in particolare dei meno noti isotopi *neutron-rich* al di sotto della valle di stabilità. Ciò ha spinto la comunità scientifica internazionale a costruire numerose

RIBs facilities per la loro produzione ricorrendo a due differenti tecniche: *ISOL* e *In-Flight Separation*. Il progetto *SPES* in fase di realizzazione presso i Laboratori Nazionali di Legnaro costituisce uno stadio intermedio per la costruzione di un'unica grande *facility* europea di tipo *ISOL* ad alte prestazioni denominata *EURISOL*. Tale progetto prevede l'allestimento di una *facility* di seconda generazione che verrà suddivisa in diverse sezioni sperimentali con aree dedicate a seconda del loro ambito di ricerca. La sezione *SPES- β* prevede la produzione dei fasci con una resa di 10^{13} fissioni/s all'interno un *target* formato da sette dischi coassiali in carburo di uranio bombardato da un fascio protonico con corrente massima di 0.7 mA a 70 MeV. Le applicazioni sperimentali di questi fasci spaziano dalla fisica teorica a quella applicata estendendosi ai campi della fisica nucleare, dell'astrofisica, della fisica dello stato solido e della medicina.

Capitolo 2

Il *target ISOL*

Come presentato nel §1.2.1 una *facility ISOL* si caratterizza come una sequenza di operazioni finalizzate alla produzione di un fascio di ioni radioattivi. Questa tesi si concentra in particolare sul *target* di produzione che è il punto cruciale di tutta l'infrastruttura, poiché dall'interazione tra questo ed il fascio primario vengono generate le specie radioattive di interesse. Il presente capitolo si divide in tre parti: la prima descrive i meccanismi responsabili della generazione del fascio, come la produzione degli isotopi e il successivo rilascio, la seconda le proprietà chimiche, termiche e microstrutturali che il materiale costituente il *target* deve possedere per ottimizzare i fenomeni suddetti. Infine, la terza elenca i materiali che sono stati preferiti come *target ISOL* in base alle proprietà prima espone.

2.1 La produzione di isotopi in un *target ISOL* (Corradetti, 2013)

La produzione di isotopi in un *target ISOL* viene ottenuta tramite una serie di reazioni nucleari tra il fascio primario ed il bersaglio. La quantità di specie ottenibili e l'intensità del fascio secondario dipendono da alcune proprietà basilari sia del fascio primario che del *target* stesso. A seconda delle specie volute si utilizzano fasci a diversa energia come protoni e neutroni a bassa energia (30 - 100 MeV), protoni ad alta energia (500 - 1500 MeV), ioni pesanti (4 - 100 MeV/u), neutroni termici (con energia inferiore a 0.1 eV) ed elettroni.

L'intensità del fascio prodotto nel *target* I_{prod} (A) di uno specifico isotopo può essere ricavata a partire dall'intensità del fascio primario, Φ (A), con la (2.1) tratta da Van Duppen (2006). L'equazione considera anche la sezione d'urto, σ (cm² o barn⁴), della reazione nucleare che produce quell'isotopo e il numero di atomi per unità di superficie del *target*, N_{tg} (atomi/cm²). Alcune sezioni d'urto specifiche relative a diverse reazioni nucleari per differenti valori di energia del fascio primario si trovano tabulate in letteratura.

$$I_{prod} = \Phi \cdot \sigma \cdot N_{tg} \quad (2.1)$$

⁴ 1 barn = 10⁻²⁴ cm²

Il numero di atomi per unità di superficie è calcolabile con la (2.2), in cui N_a è il numero di Avogadro, pari a $6.022 \cdot 10^{23}$ atomi/mol, l (cm) lo spessore del *target*, ρ (g/cm³) la sua densità e PM (g/mol) il peso molecolare del materiale che lo costituisce.

$$N_{tg} = \frac{N_a \cdot l \cdot \rho}{PM} \quad (2.2)$$

Di seguito vengono elencate le quattro tipologie principali di reazioni nucleari che possono avvenire dall'impatto tra il fascio primario ed il *target* e che producono gli isotopi in una *facility ISOL*.

1. Fissione: viene usata per produrre specie *neutron-rich* in un ampio intervallo di masse utilizzando come materiali per il *target* ²³⁵U, ²³⁸U, ²³²Th o altri attinidi a lungo tempo di emivita. La reazione si caratterizza per una scissione del nucleo del *target* che produce due isotopi con masse tra loro simili, tipicamente comprese tra i 90 e 150 uma, e alcuni neutroni come sottoprodotti. Su questo tipo di reazione si basa tutto il processo di produzione di ioni radioattivi *neutron-rich* nel progetto SPES- β .
2. Spallazione: è caratterizzata dal distacco dal nucleo del *target* di un gran numero di protoni, neutroni e di particelle α portando alla formazione di un nuovo isotopo con una massa simile a quella iniziale. A causa dell'elevato numero di neutroni emessi la spallazione produce solitamente isotopi *proton-rich*.
3. Frammentazione: può avvenire sia la frammentazione del *target*, bombardato da un fascio di protoni ad alta energia, sia degli ioni del fascio primario nel caso di utilizzo di un fascio di ioni pesanti contro un *target* leggero. Questa reazione produce un'ampia varietà di isotopi, sia con massa vicina agli atomi del *target* o degli ioni incidenti sia nuclei molto leggeri.
4. Reazioni di fusione ed evaporazione di ioni pesanti e leggeri o reazioni dirette: con reazioni di fusione di ioni leggeri con il *target* vengono prodotti isotopi *proton-rich* vicini alla linea di stabilità, invece con reazioni di fusione ed evaporazione di ioni pesanti si generano nuclei ricchi di protoni ma molto lontani dalla linea di stabilità. Si noti che questo tipo di reazioni non coinvolgono materiali fissili, così il numero di isotopi prodotti per ogni tipo di *target* è molto limitato rispetto alle tre reazioni precedenti.

2.2 Il rilascio di isotopi da un *target ISOL*

Non appena gli isotopi radioattivi vengono generati tramite le reazioni precedentemente elencate, iniziano a muoversi per diffusione all'interno del *target* con una velocità che

dipende dalla temperatura e dalla microstruttura del materiale. Allo stesso tempo i nuclidi cominciano a decadere, ciascuno con un proprio tempo di dimezzamento $\tau_{1/2}$ (s) che equivale alla durata necessaria perché il numero di atomi radioattivi si dimezzi per decadimento. Una volta raggiunta la superficie del *target*, gli isotopi si muovono per effusione nel volume circostante e, dopo numerose collisioni, giungono fino alla sorgente di ionizzazione. Ogni urto con il *target* o con il suo contenitore porta all'assorbimento del nuclide in superficie e generalmente è seguito dal suo desorbimento dopo un certo tempo denominato “*sticking time*”. Altri eventi possibili sono la reazione chimica con gli atomi superficiali e la ridiffusione all'interno del *target*, anche se quest'ultima risulta meno probabile se si mantiene la sua superficie ad elevata temperatura (Corradetti, 2013).

In questa sezione verranno presentate le grandezze che regolano questi meccanismi e le relative formule. In seguito queste saranno utili per scrivere le equazioni che modellano i fenomeni di rilascio degli isotopi dal *target*.

Intensità del fascio secondario

Per il calcolo dell'intensità del fascio secondario, I (A, tipicamente mA o μ A), si rimanda all'equazione (2.1) riportata da Corradetti (2013). Questa può essere calcolata con la (2.3) a partire dall'intensità del fascio prodotto, I_{prod} , e considerando l'efficienza totale ε_{tot} dell'intero processo di estrazione degli isotopi successivo alla produzione. Come ogni fenomeno fisico reale, anche la generazione di isotopi è caratterizzata da un certa perdita in efficienza. Il termine ε_{tot} tiene conto di tutti i contributi dei diversi stadi del processo *ISOL* secondo la (2.4): l'efficienza di rilascio degli isotopi dal target ε_{d+e} , l'efficienza di ionizzazione ε_i e l'efficienza di trasporto ε_t degli ioni prodotti. Quest'ultima comprende in generale tutte le rese relative alla separazione in massa e all'accelerazione delle specie prodotte fino al loro effettivo utilizzo.

$$I = I_{prod} \cdot \varepsilon_{tot} = \Phi \cdot \sigma \cdot \frac{N_a \cdot l \cdot \rho}{PM} \cdot \varepsilon_{tot} \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{d+e} \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_t \quad (2.4)$$

Efficienza di rilascio

L'efficienza di rilascio è stata indicata con il simbolo ε_{d+e} perché è strettamente legata ai fenomeni di diffusione ed effusione che caratterizzano lo spostamento dei nuclidi prodotti dal *target* fino alla sorgente di ionizzazione. Questi due processi rappresentano lo stadio più lento, o determinante, di tutto il processo *ISOL*. L'efficienza di rilascio per un isotopo specifico, quindi caratterizzato da univoci valori di Z e A , è calcolabile con la (2.5). In essa l'efficienza è uguale all'integrale nel tempo della probabilità di rilascio

degli atomi dal *target*, $p(t)$, moltiplicata per un termine che ne considera il decadimento radioattivo, $e^{-\lambda t}$.

$$\varepsilon_{d+e}(\lambda) = \int_0^{\infty} p(t)e^{-\lambda t} dt \quad (2.5)$$

Il contributo del decadimento dell'isotopo radioattivo è costituito da $e^{-\lambda t}$: un termine che misura la frazione di isotopi che non decadono ad una specie diversa da quella prodotta inizialmente con la collisione del fascio. Il decadimento ha una dipendenza esponenziale dal tempo, esplicitata dall'equazione differenziale (2.6) che ha come soluzione la (2.7). $N(t)$ (atomi) è il numero di un certo tipo di nuclidi (Z, A) presenti al tempo t , mentre N_0 (atomi) è il numero di isotopi iniziale, per $t = 0$. La variabile λ (s^{-1}) viene denominata costante di decadimento, è caratteristica di quell'isotopo specifico ed è direttamente proporzionale alla sua velocità di decadimento $dN(t)/dt$ (atomi/s). Per la definizione di tempo di dimezzamento, λ è legata a $\tau_{1/2}$ dalla (2.8) ed equivale all'inverso del tempo necessario a diminuire la quantità di nuclidi presenti del 63.2%. Dalla (2.5) emerge chiaramente come la resa di un certo isotopo aumenti con il suo tempo di dimezzamento proprio perché il nuclide ha più tempo a disposizione per uscire dalla camera *target* senza decadere ad una specie diversa.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N \quad (2.6)$$

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.7)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.8)$$

Il secondo termine nella (2.5), $p(t)$, prende il nome di “funzione di ritardo” e rappresenta la probabilità che un certo atomo, generato all'istante $t = 0$, a definite condizioni di produzione (sistema *target*-sorgente, temperatura, etc.), venga rilasciato dalla sorgente di ionizzazione. Notevoli sforzi sono stati fatti per la determinazione analitica di questa funzione che dipende dai fenomeni di diffusione ed effusione, come si approfondirà in seguito.

Perciò, il calcolo dell'efficienza di rilascio presuppone la conoscenza della funzione di ritardo complessiva dei fenomeni di diffusione ed effusione. Nei paragrafi seguenti i meccanismi ad essi correlati verranno approfonditi con il calcolo delle funzioni di ritardo e delle relative efficienze da cui sarà possibile determinare la funzione di ritardo totale.

Dal lavoro di Portillo *et al.* (2002) è possibile ricavare la velocità di produzione di uno specifico isotopo all'interno del *target*, $dN(t)/dt$ (atomi/s), tenendo conto dei diversi aspetti che regolano il numero di atomi finale: la produzione, il rilascio ed il

decadimento. Si tratta di un'equazione semplificata in cui non è presente alcun riferimento alla dipendenza del flusso di isotopi dalla geometria del *target* e dalle loro coordinate spaziali. Considerando N nuclei di un certo isotopo (Z, A) prodotti al tempo $t = 0$ si ricava la seguente espressione:

$$\frac{dN(t)}{dt} = J(t)P - F(t) - \lambda N(t) + \sum_n \lambda_n N_n . \quad (2.9)$$

$J(t)$ (atomi/s) è il flusso incidente del fascio primario, P la probabilità di produzione di quell'isotopo specifico e $F(t)$ (atomi/s) il flusso di atomi che lasciano il *target* e perciò si sottraggono a quelli presenti. Come già osservato, $\lambda N(t)$ (atomi/s) è il contributo negativo dovuto al decadimento degli isotopi. Tuttavia, il decadimento produce anche un contributo positivo costituito da $\lambda_n N_n$ (atomi/s) che equivale alla somma di tutti i diversi atomi che decadono all'isotopo di interesse.

A partire dall'equazione precedente è possibile ricavare una forma alternativa per il calcolo dell'efficienza di rilascio di un certo isotopo (Portillo *et al.*, 2002). Questa si determina con la (2.10) ed equivale alla frazione di isotopi prodotti che effettivamente lasciano la camera *target* e raggiungono la sorgente di ionizzazione. Perciò, si calcola come il rapporto tra il numero di atomi fuoriusciti, equivalente all'integrale di $F(t)$ nel tempo, e il numero totale di atomi prodotti nell'impatto iniziale, N_0 .

$$\varepsilon_{d+e}(\lambda) = \frac{\int_0^\infty F(t) dt}{N_0} \quad (2.10)$$

Si avrà modo di attestare che le proprietà termiche, chimiche e morfologiche del materiale e l'accurata progettazione della geometria del *target* e della sorgente rappresentano i punti chiave per massimizzare l'efficienza di questo stadio e ridurre al minimo i tempi, evitando così la perdita per decadimento degli isotopi prodotti.

Intensità del fascio secondario in funzione del tempo

Partendo dall'ipotesi che le efficienze di ionizzazione e trasporto siano sostanzialmente indipendenti dal tempo, è possibile calcolare l'intensità di corrente secondaria in funzione del tempo, $i(t)$ (A), per una certa specie isotopica. Questa viene mostrata nell'equazione (2.9) tratta da Bennett (2002) in cui l'efficienza di rilascio si trova nella sua forma differenziale, cioè priva dell'integrale.

$$i(t) = \Phi \cdot \left(\frac{N_a \cdot \sigma \cdot l \cdot \rho}{PM} \right) \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_t \cdot p(t) \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.11)$$

Tempo di ritardo

In qualche caso, insieme alla funzione di ritardo verrà calcolato anche il “tempo di ritardo” i cui studi relativi hanno acquisito sempre più importanza data la brevità della vita media degli isotopi prodotti. Questo viene definito come il tempo che intercorre dalla produzione del fascio di nuclidi al loro effettivo utilizzo. Il tempo di ritardo totale può essere approssimativamente ottenuto dalla somma dei tempi di diffusione ed effusione dal momento che sono i fenomeni più lenti. Questi tempi vengono quantificati con equazioni modellate principalmente sulla base dei meccanismi di rilascio. In generale, il tempo di diffusione è definito come il tempo impiegato dal 70% della particelle per abbandonare il *target*, mentre il tempo di effusione intercorre dal momento in cui un isotopo abbandona la superficie del bersaglio a quello in cui lascia la sorgente di ionizzazione.

2.2.1 Diffusione

La diffusione può essere definita come il trasporto di materia lungo un percorso in cui esiste un gradiente di concentrazione. La diffusione allo stato solido è governata dalle leggi di Fick che si basano su un metodo statistico il quale permette di ricavare il flusso di particelle che si muovono per effetto di un gradiente di concentrazione fino al suo annullamento.

La prima legge di Fick si applica in condizioni stazionarie, ovvero quando il gradiente di concentrazione è costante nel tempo. Per uno spazio tridimensionale si ha

$$\mathbf{J} = -D\nabla c . \quad (2.12)$$

J (mol/m²·s) è il flusso di particelle, ∇c (mol/m³) il gradiente della loro concentrazione e D (m²/s) il coefficiente di diffusione o diffusività, che dipende strettamente dalle proprietà chimico-fisiche della sostanza diffondente e del mezzo solido in cui diffonde. Il segno negativo nell'equazione indica che il flusso ha direzione opposta rispetto al gradiente, cioè si propaga verso le zone a minor concentrazione.

Microscopicamente la diffusione è il risultato di numerose transizioni atomiche dell'atomo diffondente tra posizioni fisicamente ed energeticamente contigue nel solido. Tuttavia, per operare il salto tra queste diverse posizioni, l'atomo deve possedere energia sufficiente che gli permetta di superare la barriera di attivazione diffusionale, definita come E_d (J). Perciò la diffusività è calcolabile con una legge di tipo Arrhenius e il suo valore dipende dalla temperatura.

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{k_b T}} \quad (2.13)$$

In questa espressione D_0 è il coefficiente di diffusione per temperatura tendente ad infinito e dipende dai parametri della cella cristallina, T (K) è la temperatura e k_b la

costante di Boltzmann pari $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Si osserva che la diffusività cresce all'aumentare della temperatura del sistema.

In realtà, la prima legge di Fick è insufficiente per descrivere dei fenomeni reali, dal momento che il gradiente di concentrazione non risulta costante nel tempo a causa del flusso di materia. Perciò, Fick formulò anche una seconda legge supponendo che il coefficiente D fosse indipendente dalla concentrazione:

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c . \quad (2.14)$$

Si tratta di un'equazione differenziale parziale, del secondo ordine rispetto allo spazio e del prim'ordine rispetto al tempo. Fisicamente, questa formula indica che nelle regioni in cui il profilo di concentrazione spaziale ha derivata seconda, e, perciò, concavità negativa, la concentrazione delle particelle diminuisce nel tempo.

Nel caso di *target* solidi granulari sinterizzati con microstruttura porosa, come quelli che vengono impiegati anche per il progetto *SPES-β*, i due meccanismi di diffusione preponderanti sono:

- diffusione nel mezzo solido,
- diffusione nei pori del solido.

Come si avrà modo di verificare, questi processi vengono influenzati dalla dimensione dei grani, dalla struttura dei pori e dalle proprietà chimico-fisiche degli isotopi diffondenti e della matrice. Dati i valori di diffusività molto minori in un mezzo solido anziché gassoso, si può supporre che il primo meccanismo sia estremamente più lento rispetto agli altri e che, perciò, controlli il tempo di diffusione. Si intuisce, quindi, che è possibile accelerare la diffusione se si favorisce la migrazione delle particelle tramite i pori piuttosto che attraverso il solido.

Per un solido costituito idealmente da grani sferici di uguali dimensioni la funzione di ritardo della diffusione $p_d(t)$ è calcolabile con l'espressione seguente in cui μ (m^{-1}) viene detto "parametro di diffusione" e r (m) è il raggio dei grani (Portillo *et al.*, 2002). Questo parametro è direttamente proporzionale alla velocità di diffusione.

$$p_d(t) = \frac{6\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \cdot \mu t} \quad (2.15)$$

$$\mu = \pi^2 \frac{D}{r^2} \quad (2.16)$$

La (2.15) dimostra che per massimizzare la diffusione è necessario ridurre al minimo le dimensioni dei grani cristallini. Infatti, il valore del coefficiente di diffusione che è maggiore a bordo grano rispetto all'interno, come dimostrato per la prima volta da Whipple (1954). Ciò accade a causa del disordine reticolare, che determina uno spazio

più ampio per gli spostamenti degli atomi, e dell'alto contenuto energetico di queste zone che ne facilita il salto. Dalla funzione di ritardo si calcola l'efficienza di diffusione applicando la (2.10) e si ottiene la (2.17). Questa equazione conferma quanto detto in precedenza per la massimizzazione dell'efficienza di diffusione.

$$\varepsilon_d(\lambda) = \frac{6\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(\lambda+n^2\mu)t}}{\lambda + n^2\mu} \quad (2.17)$$

2.2.2 Effusione

Una volta che i radioisotopi hanno raggiunto la superficie esterna del *target*, si muovono per effusione all'interno della camera in un regime di "flusso molecolare". Tale definizione si applica quando le particelle si spostano con un moto casuale, in assenza di un gradiente di pressione all'interno di un contenitore e la probabilità di urto reciproco è molto maggiore rispetto a quella di urto contro le pareti. In tal caso il libero cammino medio delle particelle deve essere comparabile con le dimensioni del contenitore. Una situazione del genere può verificarsi quando si evacua in opportune condizioni geometriche un gas da un contenitore con un orifizio. (Knudsen, 1934).

A queste condizioni la fuoriuscita degli isotopi dalla camera *target* è regolata solamente dalla probabilità che la particella percorra il tragitto corretto nel minor tempo possibile. Tra i parametri più importanti da cui tale processo può dipendere, Biasetto *et al.* (2009a) identificano i seguenti:

- il numero medio di urti delle particelle (ω) con la parete del contenitore o la superficie del *target*,
- il tempo medio di arresto per collisione o *sticking time* τ_s (s),
- il tempo medio di volo o *flight time* τ_f (s) che intercorre tra due collisioni.

Nel lavoro di Portillo *et al.* (2002) la funzione di ritardo dell'effusione $p_e(t)$ viene espressa con la (2.18) in cui ν (s^{-1}) è una variabile inversamente proporzionale al tempo medio di effusione. Viene calcolato, perciò, anche il tempo medio di effusione τ_e (s) che dipende sia dal tempo medio di arresto sia dal tempo medio di volo moltiplicato per il numero di collisioni che una particella subisce prima di fuoriuscire dal contenitore, come mostra la (2.19).

$$p_e(t) = \nu \cdot e^{-\nu t} \quad (2.18)$$

$$\tau_e = \frac{1}{\nu} = \omega(\tau_s + \tau_f) \quad (2.19)$$

$$\tau_s = \tau_0 e^{-\frac{H_a}{kT}} \quad (2.20)$$

Inoltre, la (2.20) presenta l'equazione di Frenkel per la determinazione del tempo medio di arresto che risulta dipendente dalla temperatura, dal periodo di vibrazione reticolare τ_0 (s) e dall'entalpia di assorbimento H_a (J) la quale è una proprietà intrinseca degli atomi che effondono e del materiale con cui collidono.

$$\varepsilon_e(\lambda) = \frac{\nu}{\nu + \lambda} \quad (2.21)$$

L'equazione (2.21) mostra l'efficienza di effusione calcolata dalla funzione di ritardo (2.18). Al crescere del valore di ν cresce anche l'efficienza fino a tendere a uno e al contempo diminuisce il tempo medio di effusione. Generalmente si verifica che $\nu > \mu$, cioè la velocità di effusione è maggiore di quella di diffusione.

2.2.3 Effetto combinato di effusione e diffusione

In questo paragrafo verrà calcolata la funzione di ritardo complessiva di diffusione ed effusione e quindi l'efficienza di rilascio totale. Per farlo occorre assumere che il processo effusivo segua sempre quello diffusivo, e cioè che sia nulla la probabilità di ridiffusione delle particelle all'interno del solido sul quale impattano. In questo modo si può ottenere la funzione di ritardo totale $p(t)$ come convoluzione delle due funzioni singole riferite alla diffusione ed effusione (Portillo *et al.*, 2002). Come si osserva dalla (2.22) la diffusione ha luogo in un intervallo di tempo compreso tra 0 e τ , mentre l'effusione tra τ e t . Infine, sostituendo le espressioni precedentemente ricavate per entrambe le funzioni di ritardo si ottiene la (2.23).

$$p(t) = \int_0^t p_d(\tau) p_e(t - \tau) d\tau \quad (2.22)$$

$$p(t) = \frac{6\nu\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu t} - e^{-n^2\mu t}}{n^2\mu + \nu} \quad (2.23)$$

Dalla funzione di ritardo si ricava l'equazione (2.24) tramite la (2.5) e così si determina l'efficienza di rilascio, ε_{d+e} , del processo totale di diffusione ed effusione. L'espressione contiene un termine W ($m^{1/2}/s^{1/2}$) che viene esplicitato con la (2.25). Invece, l'equazione (2.26) è stata ottenuta da uno studio di Carraz *et al.* (1979): il primo passaggio deriva dallo sviluppo in serie della (2.24) per isotopi con tempi di vita brevi ($\lambda > \mu$), il secondo dalla sostituzione di μ tratta dall'equazione (2.16) e il terzo dall'ipotesi che l'effusione sia più rapida del decadimento radioattivo ($\nu \gg \lambda$).

L'equazione (2.26) conferma quanto è già stato dedotto dalle equazioni precedenti: *target* con grani di piccole dimensioni e grande diffusività presentano un'elevata efficienza.

$$\varepsilon_{d+e}(\lambda) = \frac{3\nu}{\nu + \lambda} \left(\frac{W \coth(W) - 1}{W^2} \right) \quad (2.24)$$

$$W = \pi \sqrt{\frac{\lambda}{\mu}} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon_{d+e}(\lambda) = \frac{3}{\pi} \sqrt{\frac{\mu}{\lambda}} \left(\frac{\nu}{\nu + \lambda} \right) = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \left(\frac{\nu}{\nu + \lambda} \right) = \frac{3}{r} \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \quad (\nu \gg \lambda > \mu) \quad (2.26)$$

Per isotopi di vita estremamente breve, tali che la velocità di decadimento sia maggiore di quella di effusione ($\lambda \gg \nu \gg \mu$), l'efficienza di rilascio è inversamente proporzionale a $\lambda^{3/2}$. In tal caso la costante di decadimento influenza sensibilmente la velocità del processo di estrazione degli radionuclidi.

Infine, per isotopi aventi un tempo di dimezzamento sensibilmente più lungo rispetto ai processi di diffusione ed effusione ($\nu \gg \mu \gg \lambda$) e per temperature del *target* sufficientemente elevate si può osservare come la resa converga ad uno stesso valore indipendentemente dalla temperatura del target (Corradetti *et al.*, 2013a).

2.3 Proprietà di un *target ISOL*

In questa sezione verranno descritte in dettaglio le proprietà richieste per rendere il rilascio di un *target ISOL* più rapido possibile. In particolare, si cercherà di massimizzare i valori dell'intensità di corrente secondaria e dell'efficienza di rilascio, esplicitate rispettivamente nelle equazioni (2.11) e (2.24), per velocizzare lo stadio di diffusione ed effusione che è il più lento di tutto il processo. Inoltre, si farà riferimento alle condizioni di esercizio del *target* stesso che ne impongono altre caratteristiche essenziali. Come si potrà notare, a proprietà chimiche e fisiche del materiale si affiancano proprietà di tipo geometrico. La scelta del materiale più adatto, quindi, deve essere sinergica ad un'oculata progettazione di tutto il sistema *target* per ottenere la massima efficienza possibile dal processo.

2.3.1 Proprietà chimiche

Innanzitutto, la scelta del materiale del *target* dipende dalla reazione nucleare attesa per la generazione degli isotopi di interesse. Ad esempio, un *target* contenente materiale fissile, come quello che verrà impiegato nella fase SPES- β , è sufficiente per generare un ampio spettro di isotopi *neutron-rich* tramite reazioni di fissione originate dall'interazione con il fascio primario. Diversamente, un solo materiale può produrre una quantità limitata di specie *proton-rich* (si veda il §2.1). Per massimizzare il fascio prodotto esplicitato con la (2.11), si scelgono *target* ad elevata densità superficiale, N_{tg} ,

e sezione d'urto, σ , relativa alla reazione nucleare desiderata con il fascio primario a disposizione.

Invece, per diminuire il valore della variabile ν nella (2.24) è utile effettuare una scelta opportuna della coppia di materiali del *target* e dell'isotopo prodotto. In particolare, occorre cercare di minimizzare l'entalpia di assorbimento, H_a , in modo da ridurre il tempo medio di arresto. In genere, per limitare l'interazione chimica tra isotopi e *target* che segue la collisione, è opportuno scegliere materiali con proprietà chimiche molto differenti tra loro in modo da favorirne un più rapido desorbimento. Inoltre, si cerca sempre di avere un'elevata diffusività dei nuclidi nel *target* dal momento che questa è determinante nella valutazione del tempo di ritardo totale del processo (Corradetti, 2013).

Infine, occorre prestare attenzione alla purezza del materiale scelto, evitando la presenza di atomi di massa maggiore o simile a quella dei nuclei del *target* che, pur interagendo con il fascio primario, non contribuiscono alla formazione delle specie radioattive di interesse. Infatti, l'elevato "potere d'arresto"⁵ di questi nuclei aumenta notevolmente la temperatura del *target* causando seri ostacoli al processo di dissipazione del calore (Mella, 2013).

2.3.2 Temperatura limite

Secondo la (2.24) un'elevata diffusività del *target* favorisce il rilascio, perciò è necessario che esso operi alla massima temperatura possibile in accordo con la (2.13). Questa dipende dalla tensione di vapore del materiale del *target* e dalle sue proprietà chimiche, come verrà illustrato meglio in seguito. Per questo motivo, si parla di "temperatura limite" di un *target* intesa come la temperatura alla quale l'efficienza di quel particolare processo *ISOL* inizia a decadere al di sotto di un valore accettabile. Le possibilità di scelta sono piuttosto limitate, ricorrendo a materiali altamente refrattari per temperature che si spingono comunemente fino a 2000 °C.

Poiché in un processo *ISOL* si lavora in condizioni di alto vuoto, la massima temperatura non è determinata dal punto di fusione del materiale che costituisce il *target*, bensì dalla sua tensione di vapore. Un'elevata tensione di vapore alla temperatura di lavoro determina la presenza in fase gas di molecole indesiderate che inquinano il fascio di isotopi prodotti e compromettono il funzionamento della sorgente di ionizzazione, che ha un'efficienza accettabile solo se mantenuta in alto vuoto. Nel caso della sorgente *SPES-β* la pressione al suo interno non può superare i 10^{-4} - 10^{-5} mbar per una temperatura di lavoro di 2000 °C (Mella, 2013). Un nuovo dispositivo è

⁵ In fisica nucleare il potere d'arresto (*stopping power*) è la forza ritardante applicata da un nucleo su una particella carica che vi è diretta contro e che si traduce in una perdita di energia da parte della particella stessa.

stato messo a punto nell'ambito del progetto *SPES-β* per la determinazione della tensione di vapore: per ulteriori approfondimenti si rimanda al Capitolo 6.

La tensione di vapore, p (Pa), è funzione della temperatura secondo l'equazione di Clapeyron (2.27) che vale per una condizione di equilibrio termodinamico tra le due fasi. Stavolta λ (J/kg) è il calore latente per unità di massa della transizione di fase, v_a e v_b (m³/kg) i volumi specifici rispettivamente delle due fasi. Da questa è poi possibile ricavare l'equazione di Antoine (2.28) che si applica per intervalli di temperatura molto ampi: A , B e C sono costanti calcolabili sperimentalmente e, ormai per molti casi, tabulate. Infine, considerando il calore latente costante con la temperatura, si può ottenere l'equazione di August (2.29).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_a - v_b)} \quad (2.27)$$

$$\log p = A - \frac{B}{C + T} \quad (2.28)$$

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (2.29)$$

La determinazione della tensione di vapore è possibile misurando all'equilibrio la composizione chimica in funzione della temperatura per uno specifico materiale in determinate condizioni di esercizio, come verrà spiegato nel §6.3.1.

Infine, la temperatura massima raggiungibile può essere influenzata anche da eventuali reazioni chimiche che modificano le proprietà del *target* durante la sua messa in opera. Si tratta di reazioni tra i materiali impiegati, di dissociazione termica che producono ulteriori specie volatili indesiderate o processi di amorfizzazione del materiale che ne modificano le proprietà microstrutturali.

2.3.3 Altre proprietà termiche

Oltre alla temperatura limite, occorre tenere in considerazione altre proprietà termiche del materiale in questione, in particolare la conducibilità ed emissività⁶ che sono un indice diretto della capacità del materiale di dissipare l'energia ricevuta.

Con la prima il *target* dissipa sotto forma di calore l'ingente potenza trasferitagli sia dal fascio incidente (fino a 70 MeV per il progetto *SPES-β*), sia dal sistema di riscaldamento ausiliario previsto. Una volta nota la conducibilità e i coefficienti di

⁶ L'emissività è pari alla frazione di energia irraggiata da un certo materiale rispetto ad un corpo nero che si trova alla stessa temperatura. In fisica un corpo nero è un oggetto ideale in grado di assorbire tutta la radiazione elettromagnetica incidente e di re-irradiarla; ha, quindi, coefficienti di riflessione e trasmissione nulli e il coefficiente di assorbimento è uguale a quello di emissione.

dilatazione lineare, sarebbe possibile stimare le tensioni termiche agenti sul materiale a partire dalla distribuzione di temperatura.

Invece, l'emissività determina la capacità dell'oggetto di restituire tutto il calore ricevuto tramite irraggiamento. Nelle condizioni tipiche di lavoro di un *target ISOL* (alte temperature e alto vuoto), l'irraggiamento costituisce il meccanismo di propagazione del calore predominante per la legge di Stefan-Boltzmann (2.24).

$$\dot{q} = \sigma \cdot T^4 \quad (2.30)$$

Infatti, per la convezione e conduzione il flusso di calore, \dot{q} (W/m²), dipende direttamente dalla temperatura, mentre per l'irraggiamento tale dipendenza è di tipo esponenziale. Questo effetto è ancor più accentuato in vuoto dove i meccanismi di convezione sono ridotti al minimo per la mancanza del mezzo gassoso.

2.3.4 Dimensione dei grani

Il raggio medio dei grani, r , deve essere il minore possibile secondo la (2.26). Nel caso di *target* sinterizzati, come quelli impiegati per il progetto *SPES-β*, occorre tener conto che la dimensione finale dei grani è strettamente correlata al processo chimico-fisico di sinterizzazione che produce un ingrossamento dei grani a scapito dei vuoti presenti, i quali si riducono visibilmente. Inoltre, la diminuzione del grado di porosità determina un aumento di diffusività degli isotopi nel *target* incrementando la durata dello stadio diffusivo. Perciò, la scelta della granulometria delle polveri utilizzate per la sintesi del *target* ha un'importanza decisiva per le dimensioni finali dei grani. Solitamente, vengono scelte polveri fini, ma non sub-micrometriche che sono molto più reattive e favoriscono la coalescenza dei grani durante sinterizzazione (Corradetti, 2013), anche se recentemente *target* nanostrutturati sono stati impiegati con successo per la produzione di isotopi presso facilities ISOL (Stora, 2013).

2.3.5 Porosità

Come già evidenziato nel §2.2.1, una microstruttura porosa del *target* può contribuire in modo decisivo a massimizzare la diffusività degli isotopi. Infatti, generalmente si verifica sempre che $v > \mu$, cioè la velocità di effusione nel vuoto è maggiore di quella di diffusione in un mezzo solido. Perciò, una proprietà essenziale per il *target* è che possieda un tipo di porosità tale da rendere più probabile la diffusione attraverso i pori piuttosto che nel solido.

Per una valutazione complessiva dell'effetto della porosità sull'efficienza di rilascio occorre tener conto di numerosi fattori tra i quali il grado di porosità, la sua distribuzione dimensionale e morfologia.

Il grado di porosità totale, o semplicemente porosità, equivale alla frazione volumetrica del vuoto presente rispetto al solido, perciò è inversamente proporzionale alla sua densità e si calcola con la (2.31). La porosità si indica con P (%), mentre ρ_c (g/cm^3) e ρ_{th} (g/cm^3) sono rispettivamente la densità sperimentale del campione e la sua densità teorica. La prima si determina sperimentalmente misurando massa e volume del campione di interesse e in questo modo considera tutto il volume occupato dal campione comprensivo dei suoi pori chiusi ed aperti. Invece, la densità teorica è la densità che uno specifico materiale avrebbe se fosse completamente denso, cioè privo di pori ed è ricavabile analiticamente. Le equazioni per il calcolo della densità teorica si trovano in Appendice A.2.

$$P = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_{th}}\right) \cdot 100 \quad (2.31)$$

Oltre alla quantità di pori presenti, anche le loro dimensioni giocano un ruolo fondamentale nel definire le proprietà di rilascio del *target*. Chiaramente, tanto più grandi saranno i pori del materiale, tanto più verrà favorita la diffusione degli isotopi attraverso gli stessi. La notazione *IUPAC* definisce “micropori” quei pori con diametro inferiore a 2 nm, “mesopori” quelli con diametro compreso tra 2 nm e 50 nm e “macropori” con diametro superiore a 50 nm. Tramite misure dedicate è possibile determinare la distribuzione dimensionale della porosità e quindi indagare quali siano le loro dimensioni medie.

L'efficienza di rilascio di un *target* dipende anche dalla morfologia dei pori in base a cui si distinguono pori chiusi, aperti e interconnessi. I pori chiusi sono vuoti isolati e circondati dalla matrice solida, mentre la porosità aperta è costituita da vuoti singoli o tra loro connessi aperti sulla superficie del solido e che permettono il trasporto di massa al loro interno tramite capillarità o convezione. Infine, si definiscono interconnessi o permeabili quei pori aperti che collegano due superfici della matrice attraverso cui si può avere trasporto di materia applicando un gradiente di pressione tra le superfici. Come si vedrà nel §5.1.1, il grado di interconnessione di un materiale è quantificabile tramite misure specifiche, ad esempio di permeabilità.

La Figura 2.1 mostra in modo semplificato i diversi percorsi possibili per un nuclide appena formatosi (in rosso), fino al raggiungimento della superficie del *target*. Il tragitto (1) è quello interno al cristallo e, come si è detto, è anche il più lento. La diffusione nella matrice può essere di tipo transgranulare se avviene dentro i grani stessi o intergranulare se avviene a bordo grano. Quest'ultima è più rapida della prima grazie alla minore energia richiesta per muoversi lungo i bordi che è dovuta all'elevato disordine presente in queste zone di confine tra i cristalli

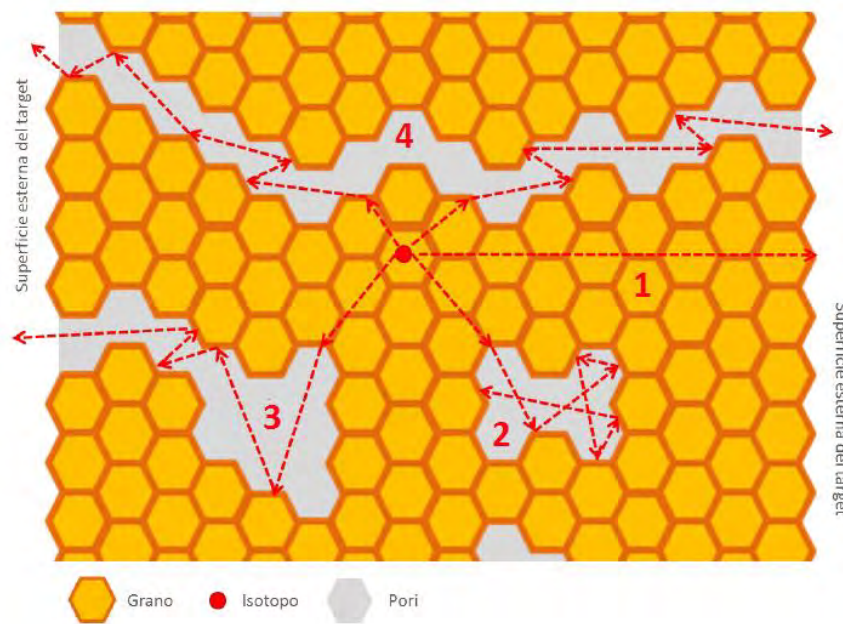


Figura 2.1. Schematizzazione dei diversi percorsi possibili attraverso un target poroso per un isotopo formatosi a seguito di una reazione nucleare tra le particelle del fascio incidente e gli atomi del target

Se è presente anche un certo grado di porosità, sono possibili altri tragitti. Ad esempio, il percorso (2) indica il raggiungimento da parte dell'isotopo di un poro chiuso all'interno della matrice. In questo caso la particella urterà più volte contro le pareti del poro fino a ridiffondere nella matrice. Se invece il poro è di tipo aperto (3) o aperto interconnesso (4) l'isotopo potrà diffondere attraverso il canale fino alla superficie del *target*. Perciò, è chiaro come una porosità di tipo aperto contribuisca effettivamente alla diminuzione dei tempi di diffusione.

Hy *et al.* (2012) hanno dimostrato che la porosità interconnessa è ancor più vantaggiosa di quella aperta perché aumenta sensibilmente la resa di rilascio del *target*. Infatti, i pori aperti permettono la fuoriuscita degli isotopi verso entrambe le superfici del solido costituendo un percorso preferenziale per l'effusione degli isotopi nel mezzo gassoso, che risulta molto più rapida rispetto alla diffusione nel solido. D'altra parte, i pori aperti superficiali hanno solitamente una profondità decisamente inferiore allo spessore del *target*. Perciò, la particella dovrà compiere un tragitto molto più lungo in fase solida prima di raggiungere il poro stesso. Infine, la presenza di porosità aperta interconnessa può determinare non solo un sensibile incremento della diffusività, ma anche una diminuzione del numero di collisioni tra le particelle prodotte ed il *target* stesso, riducendo, quindi, il tempo di estrazione secondo la (2.21).

In sintesi, risulterebbe molto vantaggiosa una microstruttura altamente porosa, anche se la necessità di mantenere una certa resistenza meccanica nonché una minima quantità di materiale fissile pone un limite al grado di porosità massimo.

2.3.6 Proprietà meccaniche

Una valutazione delle proprietà meccaniche sarebbe molto importante al fine di determinare la prestazione del *target* posto in esercizio che viene sottoposto a tensioni termiche radiali molto elevate. Infatti, il fascio colpisce il bersaglio solo in una certa area focalizzata al centro e, perciò, lo riscalda in maniera differenziale. Inoltre, elevati livelli di irraggiamento e temperatura possono modificare sensibilmente le proprietà iniziali del materiale durante la sua messa in opera a causa di modificazioni microstrutturali come l'ingrossamento dei grani, trasformazioni di fase o fenomeni di amorfizzazione (Hy *et al.*, 2012)

Di fatto, sarebbe necessario misurare le proprietà meccaniche dei materiali in questione portandoli a valori di temperatura e vuoto comparabili con le condizioni di esercizio effettive del *target* (Scarpa *et al.*, 2011). Tuttavia, poiché apparecchiature in grado di compiere misure in condizioni così estreme sono ancora in fase di sviluppo (Neuman *et al.*, 2013), non si trovano articoli in letteratura che forniscano informazioni sulle proprietà meccaniche dei materiali finora proposti per quest'applicazione.

2.3.7 Proprietà geometriche

In ultima istanza, il *target* non può prescindere da alcune caratteristiche geometriche di cui si deve tener conto in fase di progettazione di tutto l'apparato. Infatti, applicando la seconda legge di Fick per un certo tipo di isotopo prodotto, è possibile determinarne le dimensioni ottimali per il rilascio L'equazione (2.32) proposta da Zhang e Alton (2004) è stata ottenuta considerando anche i contributi relativi alla produzione e al decadimento degli isotopi, rispettivamente espressi con $S(t)$ e $E(t)$ ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$).

$$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = D\nabla^2 c(t) + S(t) - E(t) \quad (2.32)$$

$$x = \pi\sqrt{D\tau_{1/2}} \quad (2.33)$$

$$d_r \cong 4.8\sqrt{D\tau_{1/2}} \quad (2.34)$$

$$d_s = 2\pi\sqrt{D\tau_{1/2}} \quad (2.35)$$

Le soluzioni dell'equazione differenziale sono riportate nelle espressioni (2.33), (2.34) e (2.35) e dipendono dal tempo di dimezzamento, $\tau_{1/2}$, della specie considerata. Rispettivamente, la prima è stata calcolata per una geometria piatta di spessore x (cm), la seconda per una bacchetta di diametro d_r (cm) e la terza per una sfera di diametro d_s (cm).

2.4 Materiali per *target ISOL*

Nello sviluppo della tecnologia *ISOL* sono stati impiegati *target* con materiali e geometrie anche molto diverse tra loro. In questa sezione verranno descritti brevemente i materiali fino ad oggi sperimentati per questa specifica applicazione. Come riferimento per la scelta del materiale più adatto per un *target ISOL* si considerano le proprietà elencate nel §2.3 ma anche il tipo di processo e di interazioni nucleari previste tra il fascio primario ed il bersaglio.

2.4.1 Metalli puri

Bersagli metallici in forma di polveri sinterizzate o di fogli sottili sono stati ampiamente impiegati nei processi *ISOL*, soprattutto per produrre reazioni di spallazione. I metalli più adatti allo scopo sono quelli appartenenti ai gruppi 4 e 5 della tavola periodica per l'elevata temperatura limite (Zhang e Alton, 2004) e resa di rilascio degli isotopi (Corradetti, 2013). In Tabella 2.1 vengono espresse le temperature limite per alcuni tra i più refrattari dei metalli puri esistenti, sottolineando quelli appartenenti ai gruppi di interesse.

Tabella 2.1. Temperature limite per i metalli puri più refrattari, tra cui anche quelli appartenenti ai gruppi 4 e 5 (sottolineati)

Elemento	Temperatura limite (K)	Elemento	Temperatura limite (K)
<u>Zr (zirconio)</u>	2307	<u>Ta (tantalio)</u>	2918
<u>Nb (niobio)</u>	2618	W (tungsteno)	3108
Mo (molibdeno)	2428	Re (renio)	2903
Rh (rodio)	2013	Ir (iridio)	2443
<u>Hf (afnio)</u>	2313	Pt (platino)	2068

Un esempio è il *target RIST* sviluppato e collaudato per la *facility ISOLDE* al *CERN*, costituito da un cilindro di tantalio contenente 3600 dischi in tantalio di spessore pari a 25 μm . La presenza di un foro centrale in ognuno di essi e la loro sottigliezza incrementa le proprietà diffusive ed effusive di questo *target* garantendo un'elevata efficienza anche per isotopi di vita breve (Mustapha e Nolen, 2003).

Un'altra possibilità è rappresentata dall'utilizzo di metalli liquidi, come quelli sperimentati nella *facility HRIBF* presso *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) in cui si ottennero isotopi di arsenico e germanio da un *target* liquido di germanio e di rame da un *target* di nichel (Stracener *et al.*, 2004). Il vantaggio principale nell'utilizzo di un bersaglio liquido risiede nel più rapido rilascio dovuto all'aumento della resa di diffusione. Infatti, la diffusività di questi materiali è di parecchi ordini di grandezza superiore a quella dei corrispettivi solidi, oltreché risulta favorita dalle correnti

convettive. Di contro, l'impiego di metalli liquidi comporta una notevole quantità di accorgimenti in fase di progettazione e di utilizzo per evitare le probabili interazioni chimiche con il materiale di supporto e l'elevata tensione di vapore che comprometterebbe il funzionamento della sorgente di ionizzazione.

2.4.2 Ossidi

I *target* a base di ossidi possono essere composti da polveri sinterizzate, fibre (Zhang e Alton, 2004) o film sottili depositati su substrati altamente permeabili (Alton *et al.*, 2004). Dal punto di vista applicativo l'ostacolo maggiore all'impiego degli ossidi è dato dalla loro reattività che ne limita le possibilità di contatto superficiale con gli altri materiali che supportano l'intero apparato del *target* (solitamente tantalio e grafite per le loro proprietà refrattarie). L'innescò di reazioni chimiche indesiderate diminuisce in maniera sensibile la temperatura limite di questi *target*. Come esempio si riporta il caso dell'ossido di alluminio (Al_2O_3) studiato da Zhang e Alton (2004). Ad una pressione di circa $2.67 \cdot 10^{-4}$ mbar la temperatura limite dell'allumina è di 1900 °C in contatto con il tungsteno, ma si abbassa fino a circa 1630 °C in presenza del tantalio e decade vistosamente a 1050 °C con la grafite. In generale, vale la regola per cui gli ossidi metallici non devono essere posti in contatto con la grafite a causa dell'elevata affinità chimica che innesca le reazioni di riduzione al metallo puro o al carburo corrispondente producendo un'elevata quantità di CO.

Un'ulteriore problematica è costituita dalla loro facilità a sinterizzare alle temperature di esercizio limitando il loro impiego a lungo termine e inficiando in modo particolare la resa degli isotopi a minor tempo di vita.

Gli ossidi più comuni nella tecnologia ISOL sono HfO_2 (Stracener *et al.*, 2004), ZrO_2 , ThO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO (Ravn *et al.*, 1987). Gli ossidi di metalli alcalino terrosi si sono dimostrati particolarmente adatti alla produzione di isotopi *proton-rich* di gas, come l'argon. Inoltre, gli ossidi di zirconio, afnio e torio si sono dimostrati stabili anche in contatto con componenti in tantalio. Eventualmente, i contenitori di tantalio possono essere ricoperti di uno strato protettivo di tungsteno o renio per prevenire la reazione con il *target* (Mella, 2013).

Infine, tra i vantaggi riguardanti l'uso degli ossidi si trovano l'elevata purezza, che è maggiore rispetto ai carburi, e le alte rese dovute a brevi tempi di ritardo benché inferiori ai carburi.

2.4.3 Solfuri e boruri

Queste due categorie differenti vengono presentate insieme perché entrambe sono state sperimentate con la tecnologia ISOL, ma con scarso successo.

Per quanto riguarda i solfuri, solo una piccola parte di essi ha proprietà sufficientemente refrattarie per questa specifica applicazione. Il più degno di nota è il solfuro di cerio (CeS) che è stato impiegato per la produzione di isotopi *proton-rich* ^{33}Cl , ^{34}Cl (Stracener *et al.*, 2004), ^{29}P e ^{30}P (Zhang e Alton, 2004), a loro volta utilizzati per esperimenti di astrofisica. Il solfuro di cerio ha una reattività molto simile a quella degli ossidi, anche se con la grafite mantiene una temperatura limite maggiore, di circa 1800 °C. Un altro solfuro refrattario è il solfuro di torio (ThS) che, essendo fissile, apre la strada a produzioni nuove rispetto a quelle tipiche del CeS. Anche questo materiale è reattivo con i metalli e la grafite (Corradetti, 2013).

Differentemente, i test condotti sui boruri metallici hanno dimostrato come i loro tempi di rilascio siano eccessivamente lunghi. Il boruro di calcio (CaB_6) risultò il più rapido ma presentava una quantità di impurezze tale da causare malfunzionamento del sistema, in particolare della sorgente di ionizzazione (Ravn *et al.*, 1987).

2.4.4 Carburi (Corradetti, 2013)

La classe dei carburi verrà ora descritta con maggior dettaglio essendo i materiali di gran lunga più diffusi nella produzione dei *RIB*, nonché quelli scelti come *target* per il progetto *SPES*.

Di regola, per carburo si intende un composto binario formato dal carbonio e da un atomo di elettronegatività minore o simile, solitamente un metallo. La maggior parte di questi composti sono classificabili come ceramici per la presenza di legami forti covalenti, e alcuni di essi presentano caratteristiche refrattarie. In genere, si tratta di materiali particolarmente duri, resistenti e di notevole stabilità termica e chimica, che li rende utilizzabili anche in condizioni ambientali estreme. Inoltre, sono solitamente caratterizzati da una buona conducibilità elettrica e termica e da un'elevata velocità di sinterizzazione che risulta vantaggiosa nella loro preparazione.

La ricerca di materiali per *target ISOL* si è concentrata sui carburi a partire dagli anni '70 e, tramite una serie di test *on-line*⁷ e *off-line*⁸, è stata dimostrata una resa di rilascio maggiore rispetto agli altri materiali fino ad ora descritti.

I problemi principali nell'utilizzo dei carburi sono rappresentati dalla loro estrema reattività con l'ossigeno e con il tantalio. Infatti, la contaminazione di ossigeno può avere un grande impatto sulle proprietà chimico-fisiche del materiale, anche se è presente in concentrazioni estremamente basse, come qualche ppm. La diffusione

⁷ Un test *on-line* consiste in una misura della produzione di *RIB* da parte di un certo *target* nel corso dell'irradiazione con il fascio primario.

⁸ Un test *off-line* consiste in una misura della produzione di *RIB* da parte di un certo *target* dopo l'irradiazione con il fascio primario. Ad impianto funzionante si irradia il *target* per un tempo prestabilito (attivazione), poi il fascio viene interrotto e il *target* lasciato raffreddare, infine il *target* viene riscaldato separatamente e si misura la sua resa di rilascio.

dell'ossigeno nel cristallo è più rapida per reticoli insaturi di carbonio, altrimenti avviene più lentamente per sostituzione al carbonio in posizione reticolare. Per evitare la contaminazione, la sintesi di questi materiali deve sempre avvenire in vuoto o in atmosfera inerte, oppure sono necessari opportuni trattamenti ad alta temperatura (2000 °C) e in vuoto (10^{-6} mbar) successivamente ad essa. Invece, il problema della reattività con il tantalio può essere superato tramite l'utilizzo di contenitori e supporti in grafite.

I più utilizzati sono i carburi degli attinidi ($89 \leq Z \leq 103$) per le eccellenti proprietà termiche. Queste ne consentono l'impiego ad alte temperature massimizzando, così, la velocità di rilascio e favorendo lo scambio di calore per irraggiamento. Tra essi si citano il carburo di torio e il carburo di uranio (§3.1), che è il più importante grazie all'ampio spettro di isotopi che può produrre con la fissione.

Diffusi sono anche i carburi delle terre rare (scandio, ittrio e lantanidi: $Z = 21$, $Z = 39$, $57 \leq Z \leq 71$), come il carburo di lantanio (§3.2), anche se presentano una serie di problematiche legate alle modalità di preparazione. Infatti, i tempi di degassamento sono molto elevati e si riscontra una sostanziale perdita di materiale per evaporazione. Come sarà meglio descritto nel §3.2, tali complicazioni derivano dal processo di preparazione a causa della formazione di composti stabili e volatili responsabili della lentezza di degassamento e della perdita di materiale.

Oggi i *target* in carburo sono generalmente dei compositi in cui il carburo di interesse è disperso in una matrice di carbonio. Ravn *et al.* (1987) hanno dimostrato che questa configurazione ha effetti positivi nel rilascio degli isotopi.

2.4.4.1 Classi di carburi

I carburi possono essere suddivisi in quattro categorie diverse in base al tipo di struttura e di legami chimici che li caratterizzano e che ne determinano le proprietà chimico-fisiche.

- Carburi “salini” (*saltlike*): sono composti con i metalli più elettropositivi e hanno proprietà molto simili a quelle di altri composti ionici. Questi carburi sono tipici degli elementi appartenenti ai gruppi 1, 2 e 3, dell'alluminio e molti lantanidi ed attinidi. Questi carburi si distinguono per la forma dell'anione carbonico che può essere di tipo C^{4-} , C^{2-} e C_3^{4-} .

La prima categoria è quella dei carburi che liberano metano (*methanides*) se vengono a contatto con acqua. I più noti sono il carburo di alluminio, Al_4C_3 , e di berillio, Be_2C .

Il secondo caso riguarda, invece, gli “acetiluri” (*acetylides*) che rilasciano acetilene per idrolisi e sono tipicamente carburi di metalli alcalini, alcalino-terrosi, lantanidi e qualche attinide, come l'uranio (si veda il §3.1). Il più

comune è il carburo di calcio, CaC_2 avente una struttura cristallina tetragonale ottenuta dalla distorsione della cella cubica di tipo NaCl per la presenza dei due atomi di carbonio agli spigoli della cella.

In particolare, i carburi dei lantanidi, tra cui il carburo di lantanio descritto nel §3.2, possono essere prodotti dal riscaldamento di una miscela di ossidi di tipo M_2O_3 e carbonio o per combinazione diretta del metallo con il carbonio tramite fusione in atmosfera inerte. Questi carburi sono altamente reattivi con l'acqua e idrolizzano facilmente producendo una miscela complessa di idrocarburi. La maggior parte di essi presenta una struttura cristallina simile a CaC_2 , ma, a differenza di quest'ultima, nei carburi dei lantanidi e di alcuni attinidi, come UC_2 , l'atomo metallico è trivalente. Ciò comporta che tre elettroni vengano condivisi nel legame tra metallo e carbonio e, quindi, un aumento di conducibilità elettrica rispetto agli altri carburi salini.

Infine, l'anione C_3^{4-} è tipico dei carburi di litio, Li_4C_3 , e magnesio, Mg_2C_3 che per reazione con l'acqua producono diversi tipi di idrocarburi, come il metilacetilene e il propadiene.

- Carburi covalenti: sono formati dalla combinazione del carbonio con atomi di elettronegatività e dimensioni simili. Perciò, solo il carburo di silicio, SiC , e quello di boro, B_4C (si veda il §3.3), possono essere definiti dei composti completamente covalenti. Entrambi vengono ottenuti per riduzione del corrispondente ossido con il carbonio in un forno elettrico e entrambi sono materiali estremamente duri e chimicamente inerti.
- Carburi interstiziali: si formano quando si osserva una significativa differenza di elettronegatività e dimensioni tra il metallo, solitamente di transizione, e l'atomo di carbonio. Ciò permette al carbonio di occupare i siti ottaedrici interstiziali della cella metallica senza distorsioni eccessive. In questo caso il legame è in parte ionico e in parte covalente, anche se la maggior parte di questi carburi presentano proprietà molto simili ai metalli poiché la presenza del carbonio interstiziale non ne altera la struttura cristallina, anzi la stabilizza. Infatti, questi carburi hanno maggior durezza e punto di fusione rispetto al metallo puro. Inoltre, possiedono una conducibilità termica ed elettrica più elevata rispetto ai comuni ceramici e talvolta possono dimostrarsi pure malleabili. Se il raggio atomico del metallo è sufficientemente grande, come nel caso dei metalli della prima serie, si possono formare monocarburi metallici del tipo MC. Generalmente un metallo può formare più di un carburo a seconda dei numeri di ossidazione possibili. Infine, data la stabilità strutturale, la maggior parte di questi composti è chimicamente inerte.

- Carburi intermedi: sono formati da alcuni atomi del gruppo 6, 7, 8 e 9 come manganese, nickel, ferro, cobalto e cromo. Il raggio atomico di questi elementi è non è sufficientemente grande da consentire siti interstiziali al carbonio senza incorrere in severe distorsioni della cella cristallina. Ne consegue che la struttura sia più complessa con atomi di carbonio abbastanza vicini da potere formare dei legami carbonio-carbonio. Le proprietà di questi carburi sono intermedie tra i più reattivi carburi salini e gli interstiziale inerti. Questi carburi possono essere idrolizzati con acqua o acidi diluiti per produrre idrocarburi o idrogeno e non sono refrattari, ad eccezione del carburo di cromo, Cr_3C_2 .

2.4.4.2 Metodi di produzione

Nella sintesi dei carburi metallici si impiegano diversi processi che verranno brevemente elencati in seguito.

- Combinazione diretta: questo processo prevede un trattamento termico ad alta temperatura, oltre i 2000 °C, di una miscela di polveri dell'elemento interessato e grafite in quantità tale da poter ottenere carburi puri a differenti stechiometrie. Tuttavia, le polveri metalliche, in particolare quelle degli alcalini e alcalino-terrosi, sono fortemente reattive in aria così da rendere inevitabile la presenza di ossidi che inquinano il prodotto finale.
- Riduzione carbotermica: con questo metodo vengono fatte reagire ad elevate temperature le polveri di ossido con una sorgente di carbonio (grafite, carbonio pirolitico, etc.). Per limitare la contaminazione di ossigeno questo processo deve essere effettuato in alto vuoto, altrimenti occorre effettuare un ulteriore trattamento in vuoto spinto a ad alte temperature dopo la produzione.
- Riduzione con idrocarburi gassosi: si effettua a temperature minori rispetto ai due casi precedenti ma richiede gas di notevole purezza incrementando così il costo dell'operazione. Il processo viene tipicamente impiegato per la produzione di film sottili; nel caso di campioni massivi la polvere deve essere finemente dispersa per aumentare il più possibile la superficie disponibile per la reazione solido-gas. In questo modo si accrescono i rischi di contaminazione da ossigeno. Inoltre, dato che l'idrogeno prodotto dalla reazione può diffondere nel solido e creare dei difetti, solitamente il processo viene seguito da un trattamento termico in alto vuoto.
- Sintesi sol-gel: utilizza un precursore organo-metallico che viene convertito nel carburo di interesse tramite una serie di trattamenti termici e chimici. Inizialmente si dissolve il reagente in un opportuno solvente così da produrre

una sospensione colloidale che poi viene trasformata in un gel⁹. In seguito, il gel viene essiccato ottenendo una miscela solida composta dal precursore metallico e da quello del carbonio, e poi riscaldato per produrre il carburo finale tramite un processo di pirolisi. Il vantaggio di questo metodo risiede nella temperatura richiesta, che è molto minore rispetto a tutti i processi precedentemente descritti.

2.5 Conclusioni

Tra tutti i processi e i componenti che caratterizzano una *facility ISOL* questo capitolo si è soffermato sul *target* che è un punto cruciale per l'intera l'infrastruttura. In esso avvengono due fenomeni di fondamentale importanza: la produzione degli isotopi e il successivo rilascio. I nuclidi si generano dalle reazioni nucleari innescate nel *target* dal fascio incidente e poi fuoriescono dalla camera *target* fino a giungere alla sorgente di ionizzazione tramite processi di diffusione nel materiale solido ed effusione nel vuoto. Dalle formule analitiche che descrivono questi fenomeni è possibile ricavare quali siano le proprietà necessarie affinché un *target* raggiunga la massima efficienza. Tra queste maggiore importanza acquisiscono le proprietà termiche, chimiche e microstrutturali, come la dimensione dei grani e la porosità, che vengono soddisfatte solo da alcune classi di materiali. Le migliori prestazioni sono state ottenute dai carburi, che perciò sono i materiali più diffusi come *target ISOL*.

⁹ Si definisce “gel” un materiale costituito da un liquido disperso in una fase solida interconnessa.

Capitolo 3

Materiali per il *target SPES*

In questo capitolo verranno approfonditi i materiali che sono stati studiati specificamente per il *target SPES*, in primo luogo i due materiali scelti come standard: i carburi di uranio e di lantanio. Il primo è stato effettivamente scelto per il *target*, il secondo è servito ad effettuare in modo più immediato degli studi preliminari sul *target* e le sue proprietà senza i rischi e le problematiche dovuti alla radioattività dell'uranio. Di entrambi sono state indagate le proprietà termiche, chimiche e i metodi di produzione, che costituiscono un punto cruciale per la loro messa in opera nell'ambito della *facility*, come già evidenziato nel §2.3. Infine, verranno presentati alcuni materiali alternativi agli standard, che sono stati studiati e sperimentati al fine di incrementarne l'efficienza di rilascio o di produrre isotopi diversi da quelli ottenibili con il carburo di uranio.

Si puntualizza che i valori di porosità totale riportati sia per gli standard UC_x e LaC_x per il *target SPES* sia per i materiali del §3.3 sono diversi da quelli riportati negli articoli presi come riferimento. Questi valori, infatti, risultavano errati a causa di un calcolo scorretto della densità teorica da cui la porosità totale è stata poi ricavata. Per un approfondimento dettagliato sulle formule per il calcolo della porosità totale e soprattutto della densità teorica corretta si rimanda all'Appendice A.2.

3.1 Il carburo di uranio (Corradetti, 2013)

Come già sottolineato nel §2.4.4, il carburo di uranio è oggi il materiale più diffuso per la produzione di *target ISOL* per l'ampio spettro di isotopi ottenibili dalla fissione del ^{238}U e l'elevata temperatura limite, che consente di massimizzare la velocità di rilascio e lo scambio termico per irraggiamento. Lo studio delle proprietà di questo materiale risale agli anni '50 in cui venne impiegato come combustibile per i reattori nucleari, in alternativa al biossido di uranio, UO_2 .

Come si osserva dal diagramma di fase di Figura 3.1 (Wilkinson, 1962), il carburo di uranio esiste in tre forme stechiometriche: UC , U_2C_3 e UC_2 .

L'uranio puro possiede tre forme cristalline allotropiche (α , β e γ) le cui temperature di transizione corrispondono rispettivamente a 667 °C, 775 °C e 1132 °C che è la temperatura di fusione dell'uranio. La presenza del carbonio abbassa queste temperature

di transizione formando degli eutettici a 665.9 °C, 771.8 °C e 1116.6 °C. In generale, si osserva come la combinazione con il carbonio aumenti le temperature di fusione ampliando la zona solida. Il massimo punto di fusione raggiunge i 2580 °C con la composizione UC_{1.1}. Ciò consente ai carburi di poter supportare in esercizio temperature molto maggiori rispetto all'uranio puro.

Il monocarburo di uranio, UC, ha una struttura cubica a facce centrate, CFC, contiene il 4.8% di carbonio in peso ed è la fase più stabile: da temperatura ambiente fino alla sua temperatura di fusione (2390 °C). Le sue proprietà sono state estensivamente studiate per utilizzarlo come combustibile nucleare: ha elevata densità di uranio, punto di fusione e conducibilità termica. Inoltre, questo carburo mantiene la sua struttura cristallina anche in un ampio intervallo non stechiometrico ad alte temperature. Per temperature superiori a 1130 °C si possono formare carburi ipostechiometrici (rapporto molare U/C < 1), costituiti da uranio metallico e carburo di uranio, o iperstechiometrici, (U/C > 1) con il monocarburo e carburi a maggior tenore di carbonio, indicati con il simbolo UC_{1±x}.

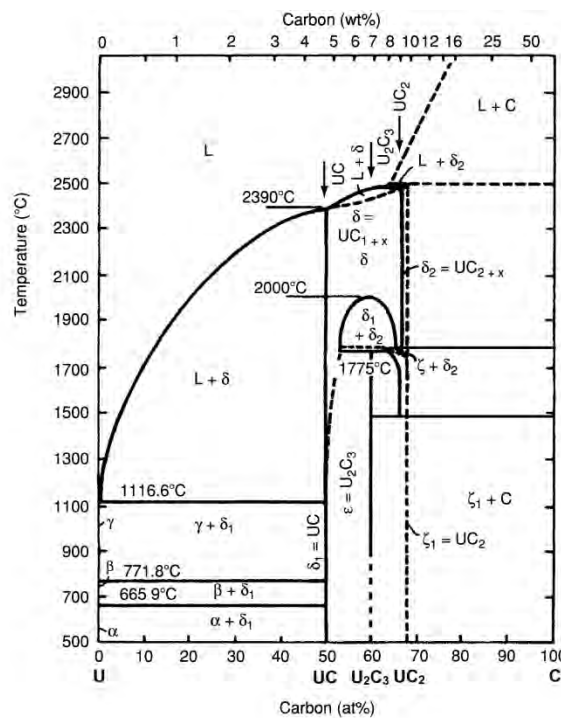


Figura 3.1. Diagramma di fase uranio - carbonio a pressione atmosferica (Wilkinson, 1962)

Il carburo di uranio trivalente, U₂C₃, ha una struttura cubica a corpo centrato, CCC, ed è metastabile a basse temperature, dove si ritrova il monocarburo iperstechiometrico. Il suo campo di stabilità è approssimativamente tra 900 °C e 1820 °C cui decompone

formando due fasi distinte, UC e UC₂, che poi a 2050 °C danno luogo ad un'unica soluzione solida, UC_{1+x}, stabile circa fino a 2500 °C.

Infine, il dicarburo di uranio, UC₂, si forma ad alta temperatura (1480 °C) e rimane stabile fino a fusione (2427 °C). In questo intervallo si osservano due forme allotropiche per UC₂: una tetragonale a bassa temperatura (α - UC₂) e una cubica ad alta temperatura (β - UC₂). La transizione di fase è martensitica e si osserva circa a 1777 °C. Entrambe le forme sono stabili anche in un intervallo ipostechiometrico (α - UC_{2-x} e β - UC_{2-x}) delimitato dall'equilibrio con U₂C₃.

Tabella 3.1. Alcune tra le principali proprietà dei tre carburi di uranio stechiometrici: UC, U₂C₃ e UC₂ (Perry, 2011)

Proprietà	UC	U ₂ C ₃	UC ₂
Densità teorica (g/cm ³)	13.63	12.70	11.28
Densità di uranio (g/cm ³)	12.97	11.81	10.25
Temperatura di fusione (°C)	2390	1820 (dec.)	2427
Struttura cristallina (-)	CFC	CCC	α : tetragonale β : CFC
Parametri di cella (Å)	4.96	8.10	α : a = b = 3.52, c = 5.99 β : 5.49

Le proprietà dei tre carburi di uranio stechiometrici precedentemente descritti sono riassunte in Tabella 3.1 secondo i valori forniti da Perry (2011).

3.1.1 UC_x

Attualmente, il materiale maggiormente impiegato come *target ISOL* per la produzione di isotopi *neutron-rich* è composto da carburo di uranio mescolato con della grafite in eccesso, unanimemente indicato con il termine UC_x. Tale dicitura designa la miscela di un unico carburo UC₂ con la grafite libera anche se, come si vedrà nel §3.1.5, in materiali di questo tipo viene osservata la presenza di una quantità minima di UC. Questi *target* hanno una concentrazione di ²³⁸U di 3 g/cm³ e possono operare a temperature comprese tra 2000 °C e 2200 °C (Hy *et al.*, 2012).

Si è osservato che la grafite in eccesso migliora l'efficienza di rilascio per molte specie isotopiche diminuendone i tempi di ritardo. Infatti, la struttura lamellare della grafite comporta che essa sia intrinsecamente dotata di un'elevata porosità nell'intervallo relativo ai mesopori. Inoltre, la presenza di piccoli cristalli di grafite a bordo dei grani di carburo di uranio costituisce un ostacolo ai fenomeni di coalescenza dei grani osservati durante i processi di produzione del materiale (§3.1.2). Dunque, la presenza della grafite non solo incrementa la porosità del materiale, ma anche ne riduce le dimensioni dei

grani aumentando la probabilità di diffusione degli isotopi attraverso i pori o a bordo grano che è più rapida e perciò ne accelera i tempi di rilascio (Hy *et al.*, 2012).

Il metodo più comune per ottenere questo materiale è la riduzione carbotermica dell'ossido di uranio con la grafite ad alte temperature. Altri metodi per produrre questi *target* sono la deposizione di carburo di uranio in una matrice refrattaria o la fusione di uranio metallico e carbonio tramite arco elettrico.

3.1.2 Sintesi

In questo paragrafo verranno descritti i processi di sintesi per campioni massivi in carburo di uranio che sono stati messi a punti negli scorsi decenni. Questi metodi sono specifici per l'uranio ma rimandano fedelmente a quelli più generali, già presentati nel §2.4.4.2. A causa dell'elevata reattività del carburo con l'atmosfera (§3.1.4), tutti questi processi vengono condotti in condizioni strettamente controllate.

Fusione ad arco elettrico

Questo metodo prevede la fusione di uranio metallico e carbonio ad elevatissime temperature e prevede la formazione di carburo di uranio tramite la reazione (3.1).



Il rapporto z/x può essere pari a 1, 1.5 o 2 a seconda del tipo di carburo che si vuole formare. In generale, si è osservato che questi materiali presentano gradi di porosità, in particolare quella aperta, decisamente inferiori rispetto a quelli prodotti con i metodi successivi, cosa che ha effetti dannosi sulle proprietà di rilascio finali (Hy *et al.*, 2012).

Reazione in fase solida

Si realizza a partire da una miscela di polveri di uranio e carbonio pressate in modo da ottenerne un intimo contatto. In seguito, queste vengono riscaldate fino ad innescare la reazione (3.1) in fase solida e successivamente la sinterizzazione.

Riduzione con idrocarburi gassosi

Permette di ottenere polveri di uranio metallico che successivamente vengono ridotte per reazione con un idrocarburo, come metano o propano, e infine sinterizzate per ottenere un campione massivo. Un esempio è costituito dalle reazioni seguenti.

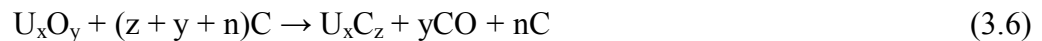




U_{mass} indica un campione di uranio in forma massiva che viene inizialmente idrogenato a 250 °C e poi deidrogenato a temperature comprese tra 600 °C e 700 °C per ottenere delle polveri, U_{pvd} . Queste vengono pressate e sinterizzate in atmosfera controllata con il flusso di un idrocarburo. Il propano permette di ottenere carburi più puri rispetto al metano, con minor contenuto di azoto ed ossigeno. Un diverso grado di stechiometria del carburo finale può essere ottenuto variando alcuni parametri di processo, come il flusso, la temperatura ed il tempo.

Riduzione carbotermica

È il metodo più comune, nonché quello scelto per il *target SPES* e prevede la riduzione delle polveri dell'ossido di uranio con la grafite ad elevate temperature. I prodotti di reazione sono costituiti dal gas CO (3.5) e dal carbonio nel caso si operi in eccesso di grafite (3.6) ottenendo, così, UC_x . Dalle reazioni è possibile ottenere tutti i tre carburi di uranio stechiometrici impiegando opportune quantità di reagenti e riscaldandole alle temperature indicate dal diagramma di fase.



Questo trattamento viene realizzato in vuoto sia per l'elevata reattività del carburo di uranio con l'atmosfera (§3.1.4), sia perché si ottiene la reazione a temperature inferiori rispetto a quelle richieste in atmosfera inerte. Inoltre, ciò consente di creare una certa porosità con la fuoriuscita del gas, soprattutto CO, prodotto dalla reazione che si innesca a 1000 °C. Anche a temperature inferiori è possibile osservare un rilascio gassoso costituito dall'acqua adsorbita dall'ossido (Biasetto *et al.*, 2010). In genere questi processi sono condotti su miscele pressate a temperature comprese tra 1400 °C e 2000 °C per permettere la riduzione delle polveri e successivamente la sinterizzazione.

L'impiego degli ossidi è conveniente trattandosi di materiali più economici rispetto al metallo puro, tuttavia è difficile ottenere prodotti molto puri perché la reazione non si completa mai del tutto. Gli ossidi di uranio disponibili sono UO_2 , U_3O_8 e UO_3 , stabili a temperatura ambiente. Tra questi il biossido UO_2 è il più stabile ad elevate temperature e si può trovare anche in forme ipo- o iper-stechiometriche, denominate con la dicitura $UO_{2\pm x}$. Da studi spettroscopici è emerso che U_3O_8 e UO_3 decompongono a UO_2 in un intervallo compreso tra 350 °C e 500 °C, quindi prima che inizi la reazione di riduzione. Di fatto, la riduzione avviene a stadi producendo CO_2 : UO_3 decompone a U_3O_8 che a sua volta si riduce a UO_2 . Si è osservato che la porosità e la dimensione dei grani finale

non vengono sensibilmente influenzate dal tipo di ossido impiegato (Biasetto *et al.*, 2010).

Altri processi di sintesi sono stati sperimentati impiegando precursori alternativi sia dell'uranio che del carbonio, come ossalati di uranio, fibre e nanotubi di carbonio (Hy *et al.*, 2012). Lo scopo è quello di mantenere uno stretto controllo sul grado di porosità che influenza in modo decisivo la resa di rilascio del *target*, secondo quanto riportato nel §2.3.5.

Infatti a cause delle elevate temperature impiegate nei processi di produzione, in particolare la riduzione carbotermica, il campione è soggetto a fenomeni di sinterizzazione delle polveri che causano la crescita e la coalescenza dei grani a scapito della porosità preesistente. Questo fenomeno è strettamente correlato al tempo e alla temperatura del trattamento in questione e aumenta con essi. Perciò, per mantenere una porosità elevata sono stati impiegati materiali ad alto rilascio gassoso, come gli ossalati, *filler* organici che decompongono totalmente durante il trattamento, o polimeri espandenti (Biasetto *et al.*, 2010). In alternativa, sono stati realizzati dei compositi con fibre (Hy *et al.*, 2012) o nanotubi (Corradetti *et al.*, 2013a) di carbonio che in parte reagiscono con la matrice dando riduzione e così lasciano una porosità con una morfologia interconnessa altamente vantaggiosa per il rilascio (si veda il §2.3.5).

Nel §3.3 verranno descritti tra questi materiali innovativi quelli che sono stati specificamente studiati per la *facility SPES* cercando di confrontarne le proprietà.

3.1.3 Proprietà termiche

Come già evidenziato nel §2.3, le proprietà termiche hanno un'importanza cruciale nell'impiego del *target ISOL*, dato che estreme condizioni termiche sono necessarie per rendere il rilascio di isotopi più rapido possibile. Infatti, il *target* sarà sottoposto a temperature elevate e gradienti termici molto significativi e dovrà operare in alto vuoto. Ciò rende indispensabile uno studio accurato della tensione di vapore al fine di una valutazione complessiva delle sue prestazioni.

Conducibilità e diffusività termica

In letteratura sono pochi i dati disponibili riguardanti queste proprietà per i diversi carburi di uranio. Il contributo maggiore fu dato dalle ricerche di De Corninck *et al.* (1973, 1975 e 1976) che studiarono la conducibilità e diffusività termica dei tre carburi di uranio: UC, U₂C₃ e UC₂. Più recentemente, altre misure sono state condotte da Greene *et al.* (2005) proprio nell'ambito della ricerca su materiali per *target ISOL*.

Tabella 3.2. Conducibilità e diffusività termica di UC, U₂C₃ e UC₂ con indicazione dei riferimenti in letteratura da cui tali valori sono stati presi

Carburo	Cond. termica (W/m·K)	Diff. termica (m ² /s)	T (°C)	Riferimento
UC	20 - 25	5.7·10 ⁻⁶ - 6.1·10 ⁻⁶	1000 - 2000	De Corninck <i>et al.</i> (1975)
U ₂ C ₃	11 - 16	3.2·10 ⁻⁶	790 - 1790	De Corninck <i>et al.</i> (1973)
UC ₂	13 - 20 ($\rho_T = 99.5\%$)	3.8·10 ⁻⁶	600 - 2060	De Corninck <i>et al.</i> (1976)
	5 - 8 ($\rho_T = 44\%$)	-	1500 - 1880	Greene <i>et al.</i> (2005)

In Tabella 3.2 vengono riportati i valori di conducibilità e diffusività estrapolati da questi studi e il relativo intervallo di temperature in cui sono da considerare validi. Inoltre, vengono indicati le percentuali relative di densità teorica (ρ_T) dei campioni di carburo su cui sono state effettuate le misure.

Coefficiente di espansione termica

Esperimenti di diffrazione neutronica ad alta temperatura condotti da Bowman *et al.* (1966) hanno consentito di determinare il coefficiente di dilatazione lineare per U₂C₃ e le due forme allotropiche di UC₂. In seguito, grazie al contributo di Méndez-Peñalosa e Taylor (1964a,b) è stato possibile calcolare tale fattore anche per UC. In Tabella 3.3 si riportano i valori medi del coefficiente di dilatazione ripresi dalla letteratura.

Tabella 3.3. Coefficiente di dilatazione medio di UC, U₂C₃ e UC₂ con indicazione dei riferimenti in letteratura da cui tali valori sono stati presi

Carburo	Coefficiente di dilatazione medio (°C ⁻¹)	T (°C)	Riferimento
UC	1.1·10 ⁻⁵	20 - 1000	Holden (1966)
	1.2·10 ⁻⁵	20 - 2000	Méndez-Peñalosa e Taylor (1964a)
U ₂ C ₃	2.5·10 ⁻⁵	1765 - 2300	Bowman <i>et al.</i> (1966)
	1.8·10 ⁻⁵	1000 - 1765	Bowman <i>et al.</i> (1966)
UC ₂	1.4·10 ⁻⁵	1100 - 1730	Bowman <i>et al.</i> (1966)
	1.2·10 ⁻⁵	20 - 1700	Méndez-Peñalosa e Taylor (1964b)

Tensione di vapore

Come già evidenziato nel §2.3.2, la tensione di vapore è una proprietà di estrema importanza per la determinazione della temperatura limite di esercizio del materiale in condizioni di alto vuoto. Ciò è possibile consultando un diagramma di fase, come quello mostrato in Figura 3.2, che è stato costruito unendo misure sperimentali della tensione

di vapore effettuate da diversi studiosi per specifici intervalli di composizione (Storms, 1967).

Dal diagramma si può osservare che per rapporti atomici $C/U < 1$ a temperatura costante la tensione di vapore è anch'essa costante. Avvicinandosi a $C/U = 1$ si assiste ad una rapida diminuzione della tensione di vapore. Inoltre, si è verificato che per $C/U < 1$ il fenomeno principale è rappresentato dalla sublimazione dell'uranio puro, mentre per $C/U > 1$ si ha rilascio in fase gas di UC_2 e, in piccola parte, UC_4 .

Si osserva che in prossimità del rapporto $C/U = 2$ (UC_2) la tensione di vapore è pari a 10^{-8} atm (10^{-5} mbar) per una temperatura di 2000°C . In questo modo è possibile verificare che il materiale UC_x ($UC_2 + C$) è compatibile con le condizioni di esercizio nel *target SPES*, richieste per il corretto funzionamento della sorgente di ionizzazione.

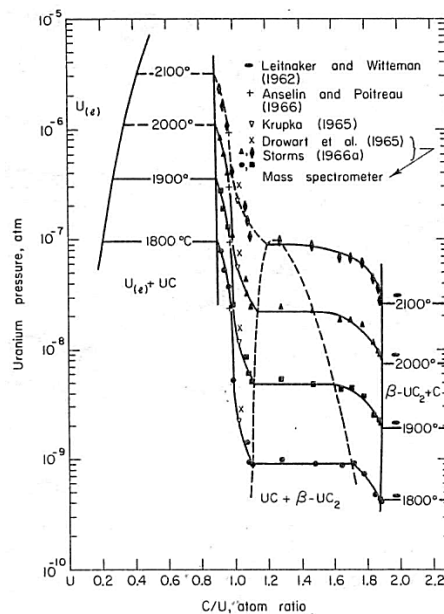


Figura 3.2. Diagramma di fase della tensione di vapore del carburo di uranio in funzione della sua composizione chimica (Storms, 1967)

3.1.4 Reattività

Il carburo di uranio è un composto altamente reattivo, in particolare nei confronti di ossigeno ed azoto che diffondono come interstiziali. Ciò comporta non pochi accorgimenti sia in fase di preparazione che di conservazione dei campioni che devono avvenire in atmosfere strettamente controllate. Proprio a causa di queste impurezze ineliminabili molte delle principali proprietà del carburo di uranio puro rimangono in forte dubbio. Inoltre, data la notevole differenza in peso tra l'atomo di uranio e gli atomi contaminanti, una piccola percentuale in peso di impurezze corrisponde ad un'elevata percentuale atomica. La presenza di questi atomi deforma il reticolo cristallino del

carburo e al contempo contribuisce a stabilizzarlo a temperatura ambiente. In seguito verranno presentate le principali reazioni tra il carburo di uranio e altre sostanze.

Reattività con azoto

UC e UC₂, che pare più reattivo, possono reagire con l'azoto per temperature superiori a 550 °C per formare U₂N₃, UN e UN₂ in tracce. Teoricamente, al di sopra di 1200 °C l'atomo di azoto può sostituirsi a quello di carbonio causando una contrazione del reticolo le cui dimensioni, nel caso di UC, possono avvicinarsi linearmente a quelle della cella di UN. Invece, l'azoto è insolubile in UC₂ e U₂C₃ anche se sembra che la sua presenza favorisca la formazione di UC₂ inibendo la crescita di U₂C₃.

Reattività con ossigeno

La solubilità dell'ossigeno nel carburo di uranio dipende da numerosi fattori, tra cui i rapporti stechiometrici, la temperatura di sintesi e, nel caso di riduzione carbotermica (§3.1.2), la pressione parziale di CO durante il trattamento. Inoltre, lo studio del sistema UC - O è ulteriormente complicato dalla facilità di idrolisi del carburo. Perciò, l'ossigeno disciolto nel carburo può essere attribuito sia alla diffusione di ossigeno nel materiale sia a reazioni con il vapore atmosferico o acqua depositata per manipolazione. In particolare, UC può contenere elevate percentuali di ossigeno anche a temperatura ambiente e brucia al di sopra di 300 °C formando U₃O₈. Per temperature inferiori a 230 °C UC reagisce con l'ossigeno producendo UO₃, UO₂ e carbonio libero. Ad basse pressioni di ossigeno (~ 10⁻⁴ mbar) riscaldando UC a 900 °C si osserva la crescita superficiale di UC₂ e UO₂ con produzione di CO e CO₂.

Reattività con acqua

I tre carburi di uranio mostrano diversi gradi di reattività con l'acqua con formazione di differenti prodotti di reazione.

L'idrolisi di UC è lenta a temperatura ambiente, ma diventa fortemente esotermica per temperature superiori a 95 °C. La reazione produce UO₂ liberando una miscela di gas composta prevalentemente da metano, in misura minore idrogeno ed etano e in tracce C₃, C₄ e idrocarburi saturi. Invece, la reazione di UC₂ è più veloce rispetto ad UC e provoca la formazione di idrogeno (40 % in volume), metano (15 % in volume) e, per il 45 % in volume, C₂, C₆ e idrocarburi insaturi. Infine, l'idrolisi di U₂C₃ produce principalmente idrogeno ed etano, con piccole quantità di metano e altri alcani, alcheni e alchini.

3.1.5 UC_x standard per il target SPES (Biasetto et al. 2010)

Anche per la *facility SPES* è stato scelto UC_x (§3.1.1) come materiale del *target* per la produzione di ioni *neutron-rich* compresi tra gli 80 uma e 160 uma, che approssimativamente coincidono con gli isotopi del Ni e del La. In questo paragrafo verranno presentati il processo di produzione e le proprietà del materiale considerato come standard per il *target SPES*. Biasetto *et al.* (2010) riportano il processo di produzione di questo materiale che avviene tramite riduzione carbotermica a partire da una miscela di biossido di uranio (UO₂) e grafite in eccesso rispetto a quella stechiometrica per la formazione del carburo. Le quantità dei reagenti introdotte sono state calcolate secondo la reazione (3.7), basandosi sul rapporto molare tra le grafite libera e il carburo di uranio prodotto che è pari a 2.



Dopo un'attenta miscelazione e macinazione delle polveri manuale o tramite un apposito mulino, queste vengono opportunamente pressate per produrre i diversi dischi delle dimensioni previste dalla struttura del *target SPES* (§1.4.2). In seguito, i campioni ottenuti vengono sottoposti ad un trattamento termico in alto vuoto che prevede due soste a differenti temperature rispettivamente per la riduzione dell'ossido e la sinterizzazione delle polveri. Dopo un riscaldamento di 2 °C/min il campione sosta a 1250 °C per 24 ore, poi viene riscaldato con la medesima velocità fino a 1600 °C dove sosta per 4 ore e infine riportato a temperatura ambiente con opposta velocità di raffreddamento.

Le analisi diffrattometriche riportano che il materiale ottenuto è costituito da una miscela di UC₂, grafite e, in misura minore, UC. Il monocarburo di uranio si produce con la reazione di riduzione (3.8) che è competitiva alla (3.7). Per un approfondimento dettagliato sui meccanismi che sono stati ipotizzati riguardo alla formazione di UC si rimanda a Biasetto *et al.* (2010).



La porosità finale ricalcolata correttamente è circa del 55 % ed è praticamente tutta aperta garantendo buone proprietà di rilascio al *target*. Al *SEM* sono visibili grani omogeneamente distribuiti e macropori con dimensioni di qualche micrometro.

3.2 Il carburo di lantanio (Mella, 2013)

Il carburo di uranio presenta non poche difficoltà di produzione e manipolazione a causa della sua reattività con ossigeno e umidità, ma soprattutto dei rischi dovuti alla radioattività. Infatti, il trattamento di materiale radioattivo comporta una serie di

autorizzazioni, precauzioni e aree dedicate per evitare la contaminazione di persone e strumentazioni. Per questo motivo è stato scelto il carburo di lantanio che ha proprietà simili al carburo di uranio e può essere utilizzato come *target* di prova per effettuare degli studi preliminari sulle sue prestazioni. Da questo momento in poi verranno presentati molti materiali a base di carburo di lantanio su cui sono stati condotti degli studi preparatori sulle proprietà. Da questi si tenterà in futuro di produrre i campioni corrispettivi in carburo di uranio, qualora vi sarà la possibilità e l'interesse di verificare l'effetto delle loro peculiari proprietà sull'efficacia di produzione e rilascio di isotopi. Poiché le applicazioni del carburo di lantanio sono piuttosto limitate, in letteratura sono poche le informazioni disponibili su questo materiale: la maggior parte di esse deriva da studi risalenti agli anni '50 e '60.

Come si può osservare dal diagramma di fase di Figura 3.3 (Carturan *et al.*, 2007), il lantanio metallico ha tre forme allotropiche (α , β e γ) con diverse strutture cristalline e massimo limite di solubilità del carbonio pari a 0.3 % in peso. Le temperature di transizione sono 310 °C per la trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ e 865 °C per la trasformazione $\beta \rightarrow \gamma$; con l'aggiunta del carbonio la seconda temperatura di transizione può aumentare fino a 875 °C.

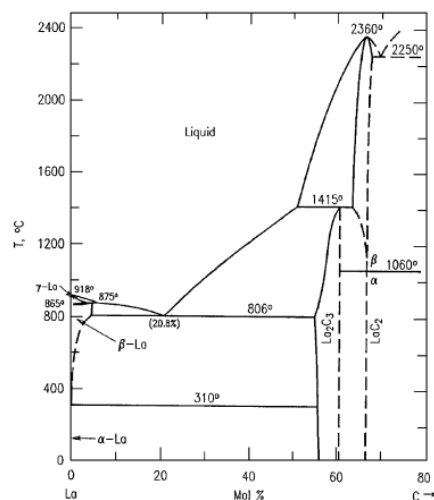


Figura 3.3. Diagramma di fase lantanio - carbonio (Carturan *et al.*, 2007)

Il carburo di lantanio esiste in due diverse stechiometrie, LaC_2 e La_2C_3 , che hanno un intervallo di solubilità reciproca compreso tra 11.5 % e 14.4 % in peso. La_2C_3 ha una struttura cubica a corpo centrato e forma un eutettico col lantanio alla composizione di 2.2 % in peso (20.8 % molare) e un peritettico con LaC_2 a 1415 °C. Invece, il dicarburo, LaC_2 , forma un eutettico con il carbonio a 2250 °C e presenta due forme cristalline con temperatura di transizione a 1060 °C: una tetragonale a corpo centrato ($\alpha - \text{LaC}_2$) e

l'altra cubica a facce centrate (β - LaC_2) che raggiunge la massima temperatura di fusione a 2360 °C.

Come si può osservare, le analogie tra LaC_2 e UC_2 sono molte: la stechiometria del composto, ma anche la struttura cristallina che ha due forme allotropiche α (tetragonale) e β (CFC) con parametri reticolari molto simili tra loro. Entrambi, poi, vantano alte temperature limite per l'elevato punto di fusione, che li rendono materiali molto interessanti come *target ISOL*. Infine, i processi di sintesi (§3.2.1) e la loro reattività (§3.2.2) sono molto simili.

Tabella 3.4. Analogie tra le proprietà del carburo di lantanio, LaC_2 , (Perry, 2011) e di uranio, UC_2

Proprietà	LaC_2	UC_2
Densità teorica (g/cm^3)	5.29	11.28
Temperatura di fusione (°C)	2360	2427
Conducibilità termica ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	11 - 12	13 - 20 ($\rho_T = 99.5\%$) 5 - 8 ($\rho_T = 44\%$)
Intervallo di validità (°C)	500 - 1100	600 - 2060 1500 - 1880
Struttura cristallina (-)	α : tetragonale β : CFC	α : tetragonale β : CFC
Parametri di cella (Å)	α : a = b = 4.00, c = 6.58 β : 6.02	α : a = b = 3.52, c = 5.99 β : 5.49
Temperatura di transizione $\alpha \rightarrow \beta$ (°C)	1060	1777

In Tabella 3.4 si riporta un confronto tra le proprietà dei due materiali, riferendosi rispettivamente ai valori riportati in Perry (2011) per il carburo di lantanio, e nelle Tabelle 3.1 e 3.2 per il carburo di uranio. Per la conducibilità termica si riporta nella riga sottostante l'intervallo di temperatura per cui tale valore si può ritenere valido. Il valore presentato per il carburo di lantanio deriva da misure sperimentali recentemente effettuate presso l'istituto INFN - Laboratori di Legnaro e riportate in Manzolaro *et al.* (2013).

Come nel caso dei *target* in carburo di uranio, anche il carburo di lantanio è stato prodotto nella forma LaC_x che indica una miscela di LaC_2 e grafite libera. Nel §3.2.3 verrà descritto in dettaglio il processo di produzione e le proprietà del *target* LaC_x standard studiato per il progetto SPES.

3.2.1 Sintesi

I principali metodi utilizzati per produrre il carburo di lantanio sono gli stessi del carburo di uranio (§3.1.2). Il più diffuso è proprio la riduzione carbotermica con la

quale si possono produrre entrambi i carburi di lantanio secondo le reazioni (3.9) e (3.10) a partire dall'ossido di lantanio, La_2O_3 , che si innescano a 1000 °C.



Per produrre un *target* LaC_x si opera in eccesso di grafite. Analogamente alla reazione (3.7) per UC_x , se si vuole mantenere un rapporto molare tra il carburo di lantanio e la grafite libera pari a 2 si ottiene la reazione (3.11).



Altri processi che sono stati impiegati per la sintesi del carburo di lantanio sono la combinazione diretta tramite fusione con arco elettrico o la reazione tra lantanio idrato e grafite in vuoto a temperature superiori a 2200 °C.

3.2.2 Reattività

La reattività del carburo di lantanio è molto simile a quella del carburo di uranio, se non più spinta rispetto ad esso. Infatti, questo materiale è sensibile alla presenza di ossigeno e ancor più a quella dell'acqua e ha una velocità di reazione superiore al carburo di uranio e tale da generare severi danneggiamenti al campione in breve tempo.

Per quanto riguarda la reattività con ossigeno si è osservato che la velocità di ossidazione dei carburi di lantanio cresce sensibilmente all'aumentare della percentuale di carbonio presente. Ad esempio, il lantanio metallico impiega 13 ore per aumentare il suo peso di 1 mg per grammo di campione tramite ossidazione, mentre un composto contenente il 6 % di carbonio impiega solo 4 ore per aumentare il suo peso di 3 mg/grammo.

Di fatto i carburi di lantanio sono molto più reattivi con l'acqua e sono classificati come acetiluri (si veda il §2.4.4.1) perché producono acetilene per idrolisi secondo la (3.12). In realtà, è stato dimostrato che la reazione di LaC_2 con acqua comporta la formazione di una miscela di acetilene, etano, idrogeno ed etilene che ha un odore molto pungente.



Carturan *et al.* (2007) hanno dimostrato sia la maggior reattività del carburo con l'acqua esponendo un campione di carburo di lantanio in aria per circa una settimana e verificando con misure *XRD* la formazione dell'idrossido e l'assenza dell'ossido prodotto dalla reazione con l'ossigeno. Un secondo esperimento ha permesso di attestare come la velocità di idrolisi sia piuttosto elevata esponendo un campione di carburo di lantanio all'aria umida per pochi minuti. In poco tempo era già visibile una sensibile degradazione del campione, come dimostrato dalla fotografia di Figura 3.4 tratta dall'articolo.

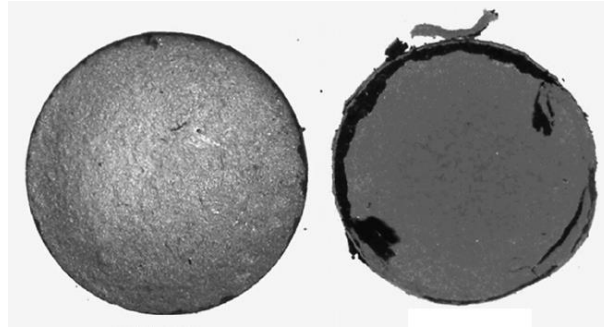


Figura 3.4. Confronto tra un campione di ossido di lantanio prima del trattamento di carburizzazione (a sinistra) e lo stesso campione carburizzato (a destra) e sottoposto ad aria umida per pochi minuti (Carturan *et al.*, 2007)

Biasetto *et al.* (2008) hanno confermato ciò con ulteriori esperimenti condotti su campioni di carburo di lantanio esposti in aria per un'ora. Dalle analisi *XRD* e *SEM-EDS* emerge chiaramente formazione dell'idrossido di lantanio.

3.2.3 LaC_x standard per il target SPES (Carturan *et al.*, 2007)

Carturan *et al.* (2007) hanno effettuato una prima analisi esplorativa sulle proprietà di alcuni campioni di LaC_x come test preliminare per la realizzazione del target SPES. I risultati forniti da questo studio sono stati il punto di partenza per l'ottimizzazione della sintesi dello standard di LaC_x per il progetto SPES.

Il metodo scelto è la riduzione carbotermica secondo i rapporti stechiometrici della reazione (3.11) a partire da una miscela di polveri di ossido di lantanio e grafite che viene miscelata manualmente o con un mulino e pressata per ottenere un disco.

Carturan *et al.* (2007) hanno sperimentato diversi trattamenti termici in atmosfere controllate per analizzare al meglio il decorso della reazione. Si è osservato che il carburo di lantanio è completamente formato a partire da 1600 °C, per temperature superiori si ha aggregazione e crescita dei grani per sinterizzazione. Inoltre, il superamento dei 1800 °C durante il trattamento potrebbe comportare effetti di diminuzione della porosità molto dannosi per il rilascio del target. Infatti, la porosità corretta del campione portato fino a 1800 °C è circa del 30 %, mentre quella del campione sintetizzato a 1600 °C è circa del 60 %. Il primo campione è stato trattato in alto vuoto per circa due giorni, mentre il secondo in argon nell'arco un giorno. Inoltre, dalle analisi al SEM è possibile individuare un certo grado di micro e mesoporosità generato dal rilascio di gas durante la riduzione.

Ad oggi il processo di produzione dello standard di LaC_x è quello descritto in dettaglio nel Capitolo 4 di questa tesi sperimentale che è stato utilizzato per la sintesi dei campioni denominati *blank*. In particolare, il trattamento termico del verde viene riportato nel §4.4.2 e la strumentazione impiegata è descritta nel §4.4.2.1. Il trattamento

viene effettuato in alto vuoto con pressioni dell'ordine di 10^{-5} mbar e prevede tre soste rispettivamente a 1150 °C, 1350 °C e 1550 °C di 6 ore l'una. La velocità di riscaldamento è pari a circa 2 °C nella prima salita e a 1.4 °C/min nelle salite successive fino al raggiungimento della temperatura massimo di 1700 °C circa. Una volta raggiunta questa temperatura il campione viene immediatamente raffreddato con velocità di 3.4 °C/min fino a temperatura ambiente.

La porosità totale dei campioni prodotti è circa del 35 % (§5.2.4) e i coefficienti di permeabilità k_1 e k_2 valgono rispettivamente $1.207 \cdot 10^{-15}$ e $1.169 \cdot 10^{-11}$ (§5.2.5).

Da studi diffrattometrici condotti da Corradetti (2013) è possibile constatare che i prodotti di reazione sono solo LaC_2 e grafite e che non si osservano altri carburi di lantanio, come nel caso dello standard UC_x .

3.3 Altri materiali studiati per il target SPES

In questa sezione verranno brevemente descritti altri materiali significativi che sono stati studiati e sperimentati come *target* per la *facility SPES-β* e che sono alternativi rispetto agli standard descritti nei §3.1.5 e §3.2.3. Infatti, quelli a base di carburo di uranio e lantanio sono stati prodotti con reagenti diversi dai precursori tipici dei processi di sintesi ormai collaudati. Come già spiegato nel §3.1.2, l'introduzione di questi materiali rappresenta il tentativo di mantenere uno stretto controllo sulla porosità che può incidere significativamente sulla resa di rilascio del *target* (§2.3.5). Perciò, si è cercato di massimizzare il grado di porosità, come nel caso dell'uso degli ossalati o del PMMA, oppure di favorire una certa morfologia dei pori, ad esempio tramite l'inserimento di nanotubi in carbonio. Entrambi gli interventi consentirebbero di aumentare efficacemente la resa di rilascio del *target*, secondo quanto esposto nel §2.3.5.

Per i materiali a base di carburo di lantanio, che servono come test preliminare per le misure di caratterizzazione, si auspica presto di riuscire a produrre i corrispettivi in carburo di uranio, come nel caso del composito di carburo di uranio e nanotubi.

Infine, verranno presentati altri due carburi, di silicio e di boro, che sono stati proposti come *target* alternativi al carburo di uranio perché possono produrre isotopi *proton-rich* di massa simile a quella dei nuclei contenuti nel bersaglio, tramite reazioni nucleari diverse dalla fissione, come ad esempio (p,γ) , (p,n) e (p,α) ¹⁰.

Per ogni tipologia di materiale presentata vengono indicati alcuni valori delle proprietà di maggior interesse, come ad esempio la porosità e la permeabilità. Questi dati sono stati accuratamente selezionati tra quelli riportati negli articoli di riferimento per i

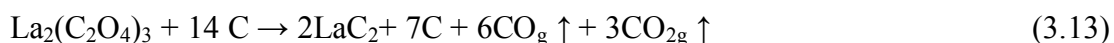
¹⁰ Con la notazione $X(x,y)Y$ si indicano reazioni nucleari in cui la particella x collide con il nucleo X e si producono il nucleo Y e la particella y .

campioni più significativi. Tali grandezze sono funzione di numerosi parametri del processo di produzione, in particolare dal trattamento termico, che perciò verranno specificati di volta in volta per ogni materiale. Nel caso un articolo proponga diversi trattamenti termici per uno stesso materiale, verrà riportato solo il trattamento termico considerato più efficace ai fini della produzione di un *target* efficiente.

3.3.1 LaC_x da ossalato di lantanio (Biasetto *et al.*, 2008)

Nello studio sperimentale di Biasetto *et al.* (2008) sono stati prodotti campioni di carburo di lantanio partendo dal suo ossalato per ottenere elevati gradi di porosità nel prodotto finale. Hy *et al.* (2012) riportano che le polveri di ossalato sono molto fini per il fenomeno di suddivisione dei grani in particelle submicrometriche osservato durante il processo di produzione per precipitazione. Inoltre, la quantità di gas liberato durante la reazione di riduzione è maggiore rispetto a quella degli ossidi, così come la grafite libera finale, che è intrinsecamente porosa. Queste condizioni determinano una porosità del *target* uniforme e ben dispersa con dimensioni comprese tra qualche nanometro e alcuni micrometri che produce effetti positivi sulla resa di rilascio.

Biasetto *et al.* (2008) osservano come l'ossalato di lantanio, $La_2(C_2O_4)_3$, si trasformi nel corrispondente ossido a circa 700 °C con una reazione che libera CO e CO₂. A sua volta l'ossido viene poi carburizzato con la grafite secondo la nota reazione di riduzione producendo LaC_x . La reazione complessiva di tutto il processo è la (3.13). A parità di moli di LaC_2 prodotte, l'ossalato rilascia in totale una quantità di gas molto maggiore rispetto all'ossido, come si può notare confrontando la (3.13) con la (3.11). Diversamente, la grafite che rimane in eccesso dalla riduzione dell'ossalato è maggiore rispetto a quella prodotta dall'ossido con la (3.11).



Biasetto *et al.* (2008) hanno preparato campioni con differenti percentuali di ossido e ossalato per indagare l'influenza di quest'ultimo sulle proprietà finali del materiale. Dopo un'accurata miscelazione delle polveri di ossido, ossalato e grafite con un mulino, i campioni sono stati pressati e poi trattati termicamente fino ad una temperatura massima di 1600 °C per circa tre giorni in alto vuoto. Le misure XRD confermano come la carburizzazione sia completa a queste temperature anche utilizzando l'ossalato come precursore.

A parità di trattamento la porosità finale del campione prodotto con l'ossalato raddoppia rispetto a quella del campione derivato dall'ossido. Il suo valore supera il 60 % ed è quasi completamente di tipo aperto. L'articolo dimostra come la quantità di ossalato sia direttamente proporzionale alla porosità totale generata e al contempo come un aumento della percentuale di ossalato determini un incremento della porosità chiusa secondo

meccanismi ancora non precisati. Infine, incrementando la quantità di ossalato si è osservato che i pori si allargano, così come la loro distribuzione dimensionale.

3.3.2 LaC_x con nanotubi di carbonio (Biasetto *et al.*, 2009b)

Già in altri casi si è tentato di utilizzare precursori alternativi alla grafite, come fibre e nanotubi di carbonio (Hy *et al.*, 2012). Questi ultimi formano un reticolo interconnesso all'interno del *target* incrementandone sensibilmente le proprietà meccaniche e termiche e conferendo una morfologia precisa alla sua porosità. Infatti, dalle fibre o dai nanotubi che reagiscono durante la sintesi si producono dei macropori interconnessi che causano un sensibile aumento della permeabilità del materiale. Per di più, questi precursori costituiscono un ostacolo alla crescita dei grani mantenendoli di dimensioni ridotte nonostante le elevate temperature raggiunte durante i processi di produzione. Tutte le caratteristiche menzionate rendono questi *target* molto efficienti in termini di rilascio.

Il problema principale di questi rinforzi è rappresentato dalla difficoltà a disperderli uniformemente nella matrice con inevitabile disomogeneità delle proprietà meccaniche e fisiche. Inoltre, è necessario uno stretto controllo dell'interfaccia tra rinforzo e matrice, che deve essere sufficientemente forte da compattare il composito e priva di impurezze. Infine, i trattamenti per la produzione di questi compositi devono avvenire in vuoto per evitare l'ossidazione degli elementi in grafite.

Nella ricerca condotta da Biasetto *et al.* (2009b) sono stati prodotti per riduzione carbotermica dei campioni di LaC_x da miscele di ossido, grafite e nanotubi di carbonio in diverse percentuali secondo la reazione (3.11). I nanotubi impiegati sono a parete multipla (*Multi-Walled Carbon NanoTube* o *MWCNT*), hanno diametro medio di 8 - 15 nm e lunghezza superiore a 50 μm . Per prima cosa sono state preparate le miscele di polveri cui sono stati aggiunti i nanotubi tramite l'impiego di un legante per favorirne la dispersione. In seguito, queste sono state macinate manualmente per non danneggiare i nanotubi, pressate e infine trattate fino a 1500 °C in alto vuoto per circa due giorni.

Si è osservato che i nanotubi presentano generalmente una temperatura di inizio e di fine della reazione di riduzione inferiore rispetto alla grafite poiché a 1350 °C è già completata. La formazione di LaC_2 dalla reazione dell'ossido con i nanotubi è confermata da analisi *XRD* e *SEM - EDS*. Il meccanismo ipotizzato è che il carburo si formi all'interfaccia con i nanotubi producendo una sorta di rivestimento su di essi grazie all'elevata diffusività degli atomi in queste zone di confine. Poi, il nanotubo diventa un sito di nucleazione eterogenea per il grano di carburo che si accresce fino ad ingrossarsi e coalescere con altri grani durante la sinterizzazione.

Inoltre, con l'incremento della percentuale di nanotubi aumenta la porosità e diminuisce il ritiro volumetrico durante il trattamento fino a divenire positivo. Pur avendo elevata

porosità i campioni mantengono buone proprietà meccaniche che ne facilitano la manipolazione.

Con misure di fisisorbimento è stato effettuato anche uno studio accurato sulla distribuzione della porosità. Si è osservato che i campioni prodotti hanno un picco di porosità attorno ai 50 nm che è stato attribuito ai pori che si formano tra i raggruppamenti di nanotubi. Si rileva anche una piccola frazione di microporosità che è propria dei nanotubi e dei macropori tra i grani cristallini tipici del carburo sinterizzato. Inoltre, la superficie specifica dei campioni cresce quasi linearmente con la percentuale di nanotubi inserita.

Il campione che è stato prodotto partendo solo da una miscela di ossido e nanotubi presenta una porosità totale circa del 80 % e una superficie specifica pari a 29.8 m²/g.

3.3.3 Schiume di ossicarburo di lantanio con microsferi di PMMA come filler sacrificale (Biaetto et al., 2013)

La produzione di schiume di ossicarburo di lantanio si colloca sempre nell'ottica della messa a punto di materiali ad elevata porosità e quindi con proprietà di rilascio migliorate. La schiuma garantisce gradi di porosità molto elevati anche se aumenta il pericolo di formazione di porosità chiusa. Per produrla si utilizza un “*filler* (riempitivo) sacrificale”, ovvero si inserisce un determinato rinforzo in una matrice e successivamente lo si elimina allo scopo di creare un certo tipo di porosità. Questo processo è largamente impiegato nella produzione di schiume ceramiche: variando la quantità e il tipo di rinforzo è possibile modificare la porosità finale in termini di dimensioni, distribuzione e morfologia.

Già Carturan *et al.* (2007) avevano provato a incrementare la porosità di campioni di LaC_x inserendovi delle microsferi di resina fenolica che venivano decomposte con un trattamento termico.

Biaetto *et al.* (2013) hanno prodotto dei campioni di ossicarburo di lantanio partendo da una miscela di polveri di ossido di lantanio e resina fenolica, che costituisce la sorgente di carbonio. Come *filler* sacrificale sono state inserite nella miscela delle microsferi di PMMA aventi diametro medio di 35 μm, la cui decomposizione lascia una porosità microcellulare interconnessa. La resina è stata usata anche per le sue proprietà leganti in modo da ottenere una migliore dispersione delle sfere in miscela e per garantire una sufficiente resistenza meccanica del campione a fronte della decomposizione del PMMA evitando il collasso della struttura. Per il calcolo della quantità necessaria si considera la sua resa in carbonio alla decomposizione che è pari al 45 % (Appendice A.1.2). Sono stati prodotti campioni con diverse percentuali di

microsfere, da 0 a 80 % in peso, ma aventi tutti lo stesso rapporto tra la quantità di ossido e di resina che segue la stechiometria della reazione di riduzione (3.11).

I campioni sono stati miscelati con un mulino, pressati e trattati termicamente fino a 1600 °C per due giorni in un flusso costante di argon. La scelta di operare il trattamento in gas e limita il processo di riduzione carbotermica che in vuoto viene accelerato dalla continua asportazione di CO. A ciò contribuisce la resina che ritirandosi durante la decomposizione si distanzia dai grani di ossido riducendo la diffusione e quindi i tempi di reazione.

Per questo motivo si osserva la formazione di un ossicarburo, come confermano le misure *SEM - EDS* e *XRD* che rilevano la presenza dell'ossigeno nelle forme di La_2O_3 e LaOC . Per il calcolo della densità teorica del materiale si è supposto che il materiale ottenuto fosse formato da una miscela di ossido e carburo di lantanio in parti uguali.

Per quanto riguarda la porosità si osserva la presenza di macropori di dimensioni e forma comparabili con le microsfere che provano come la pressatura non abbia deformato il *filler*. Si attesta anche la presenza di un certo grado di microporosità attribuito al gas liberato con la decomposizione del PMMA e con la reazione di riduzione. L'incremento della porosità rispetto allo standard di LaC_x è notevole: per una frazione di microsfere in miscela pari al 80 % in peso corrisponde una porosità totale quasi del 90 %, ovvero rispetto al campione privo di rinforzo la porosità aumenta più del 40 %. Malgrado l'elevata porosità si è osservato che i campioni presentavano una buona stabilità meccanica senza fenomeni di cricatura e distacco di pezzi.

Per valutarne il grado di interconnessione sono state effettuate misure di permeabilità (§5.1.1) che hanno confermato come le microsfere presenti siano responsabili di un decisivo aumento di interconnessione dei pori. Infatti, i coefficienti di permeabilità, k_1 e k_2 , passano rispettivamente da $4.21 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ e $1.90 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ in assenza delle sfere a $2.36 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ e $7.48 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Per comprendere la portata di questo incremento si pensi che i campioni con il *filler* hanno un livello di porosità paragonabile a schiume prodotte in altri lavori pubblicati, mentre quelli privi del rinforzo sono comparabili con ceramiche comuni aventi basso grado di microporosità e pori prevalentemente chiusi o aperti, ma non permeabili.

3.3.4 LaC_x con fibre polimeriche corte come filler sacrificale (Mella, 2013)

Mella (2013) riporta uno studio sperimentale sulla produzione di *target* di LaC_x molto porosi tramite la tecnica del *filler* sacrificale già collaudata in precedenza. A questo scopo sono state impiegate delle fibre polimeriche che presentano numerosi vantaggi: decompongono a temperature relativamente basse senza lasciare residui, aumentano il

grado di interconnessione dei pori. Infatti, l'idea di ricorrere alle fibre deriva proprio dal tentativo di creare con la loro forma longilinea un collegamento tra le superfici del *target*. Così, decomponendo le fibre presenti è possibile produrre un elevato grado di porosità interconnessa i cui benefici per il rilascio isotopico sono già stati esposti nel §2.3.5. Le fibre impiegate sono di polipropilene (PP) e nylon (NY) e hanno lunghezza nominale di 500 μm perciò si possono considerare corte.

Già Hy *et al.* (2012) avevano documentato come l'inserimento di fibre di carbonio in UC_x provocasse un aumento della permeabilità del materiale e quindi del grado di interconnessione dei pori. Ugualmente, in un lavoro di Innocentini *et al.* (2002) è stato dimostrato l'incremento di permeabilità di ceramici calcinati per introduzione di fibre polimeriche poi decomposte.

Per la produzione dei campioni sono state miscelate le polveri di ossido e grafite secondo le quantità stechiometriche esatte per ottenere la reazione (3.11). Dopo una prima macinazione con un mulino a palle, alle polveri sono state aggiunte le fibre nelle percentuali in peso nominali (§4.2) 2, 4, 6, 8 e 10 % e la miscela è stata nuovamente macinata con lo stesso mulino ma a velocità minori in modo da non danneggiare le fibre. In seguito, i campioni sono stati pressati e poi sottoposti per un giorno ad un trattamento termico fino a 1000 °C in argon con lo scopo di provocare la decomposizione totale delle fibre. Con un secondo trattamento di circa due giorni in alto vuoto fino a 1750 °C i campioni hanno subito il noto processo di riduzione e sinterizzazione fino alla formazione di LaC_x .

Tabella 3.5. *Proprietà di campioni di LaC_x prodotti con fibre polimeriche corte come filler sacrificale*

Fibre	Frazione nominale di fibre (%)	P (%)	P_a (%)	k_1 (m^2)	k_2 (m)	SSA (m^2/g)
-	0 (<i>blank</i>)	35.66	30.17	1.207E-15	1.169E-11	2.74
PP	2	38.04	29.38	5.564E-15	3.791E-11	2.05
PP	4	45.19	32.54	1.001E-14	1.533E-10	2.42
PP	6	45.64	27.06	2.950E-14	1.060E-09	1.99
PP	8	49.03	36.14	3.196E-14	8.814E-09	2.66
PP	10	51.73	30.70	5.343E-14	1.427E-08	2.65
NY	2	42.86	22.49	3.027E-15	9.433E-12	2.39
NY	4	45.90	34.17	9.549E-15	8.563E-11	2.76
NY	6	47.47	27.49	2.704E-14	5.311E-10	3.03
NY	8	52.11	35.78	3.453E-14	5.732E-09	3.20
NY	10	55.34	29.72	6.483E-14	3.599E-09	3.52

In Tabella 3.5 vengono presentate nel dettaglio le proprietà di maggior interesse che sono state misurate per i campioni prodotti in funzione della frazione di fibre contenuta.

Tra le grandezze riportate vi sono la porosità totale (P) e aperta (P_a), che interessano l'efficienza di rilascio, i coefficienti di permeabilità k_1 e k_2 , che sono un indice diretto dell'interconnessione, e la superficie specifica (SSA , *Specific Surface Area*) dei campioni determinata con misure di fisisorbimento.

In tabella si trovano anche le misure relative al campione privo di fibre, denominato *blank*, che è stato prodotto con lo stesso processo descritto per i campioni con le fibre, ad eccezione del secondo stadio di macinazione e del primo trattamento che servono rispettivamente per l'inserimento e la decomposizione delle fibre stesse.

Dai dati riportati si può osservare come l'incremento del contenuto di fibre determini un sensibile aumento della porosità totale, con un andamento quasi lineare, come si rileva chiaramente dal grafico di Figura 3.5a. Per i campioni contenenti le fibre al 10 % in peso la porosità totale ha un massimo del 50 % e 55 % rispettivamente per le fibre di polipropilene e nylon. La curva della porosità aperta in funzione della percentuale di fibre non è stata riportata perché non sembra presentare una tendenza specifica, così come quella della porosità chiusa. Quanto detto trova conferma nell'aumento della superficie specifica con la frazione di fibre, come mostra il grafico di Figura 3.5b.

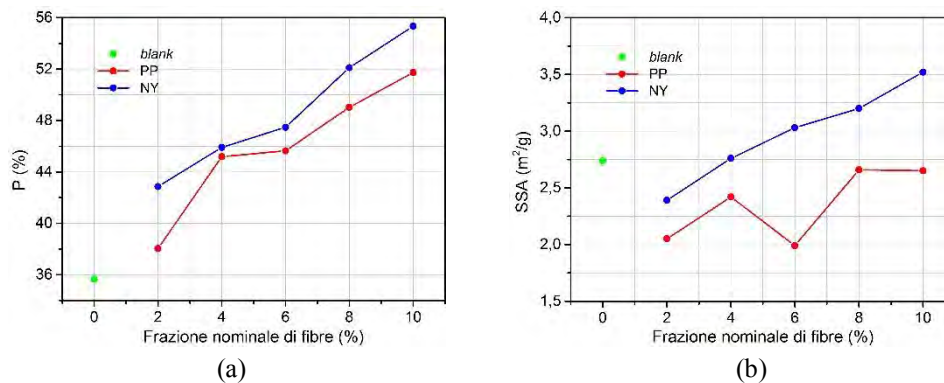


Figura 3.5. Andamento della a) porosità totale e b) superficie specifica in funzione della frazione nominale di fibre per campioni di LaC_x prodotti con fibre polimeriche corte come filler sacrificale

Molto evidente è anche l'aumento di entrambi i coefficienti di permeabilità con la frazione di fibre, come si può osservare dai grafici di Figura 3.6a e b in cui la rappresentazione è in scala logaritmica per poter apprezzare meglio tale incremento. Ciò conferma che i pori lasciati dalle fibre sono i diretti responsabili del crescente grado di interconnessione della porosità nel campione.

Oltre a questi dati, nello studio di Mella (2013) si riportano delle analisi al *SEM* in cui è possibile verificare la presenza dei macropori lasciati dalle fibre la cui forma e dimensione è comparabile con esse. C'è anche una frazione minore di micro e mesopori attribuibile al rilascio di gas durante la riduzione. Inoltre, si è osservato come i campioni prodotti mantenessero una certa integrità meccanica durante la manipolazione.

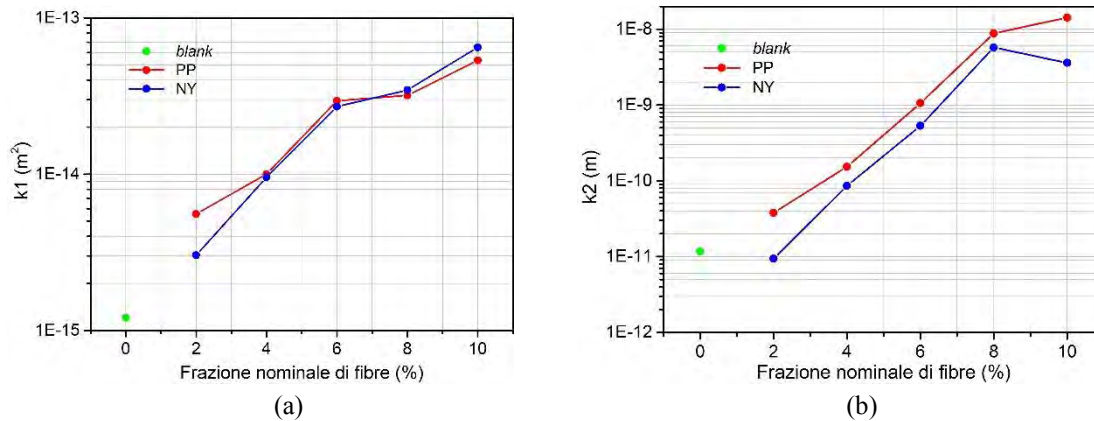


Figura 3.5. Andamento del a) coefficiente di permeabilità darciana k_1 e b) coefficiente di permeabilità non-darciana k_2 in funzione della frazione nominale di fibre per campioni di LaC_x prodotti con fibre polimeriche corte come filler sacrificale

Nel Capitolo 5 i dati riportati verranno comparati con quelli ottenuti in questa tesi sperimentale, perciò si avrà modo di approfondirne il significato. Infine, per il confronto effettuato nel §3.4 verrà considerato il campione contenente il 10 % in peso di fibre che risulta avere le proprietà più vantaggiose.

3.3.5 UC_x con nanotubi di carbonio (Corradetti et al., 2013a)

Dopo la produzione di campioni con carburo di lantanio e nanotubi di carbonio, Corradetti et al. (2013a) propongono di realizzare dei *target* analoghi a base di UC_x . L'impiego dei nanotubi determina tutti i vantaggi e le problematiche che sono già stati esposti per i campioni in carburo di lantanio. Anche in questo caso la reazione attesa per la produzione di UC_x è quella dello standard, ovvero la (3.7). I nanotubi utilizzati sono gli stessi dei campioni di LaC_x : hanno parete multipla, diametro medio di 8 - 15 nm e lunghezza superiore a 50 μm . La quantità di nanotubi inserita è stata pesata in modo che la sorgente di carbonio sia costituita per metà da grafite e per metà dai nanotubi.

Le polveri sono state sottoposte ad un processo molto simile a quelle dei campioni in carburo di lantanio: prima l'aggiunta di un legante, poi la miscelazione manuale e la pressatura. Infine, con il trattamento termico i campioni sono stati portati fino a 1800 °C in alto vuoto con un tempo totale di circa due giorni. Secondo un meccanismo già descritto per i campioni di LaC_x i nanotubi favoriscono la nucleazione dei grani cristallini, che sono costituiti da grafite, UC_2 e UC, come già esposto nel §3.1.5.

Come previsto, i campioni con i nanotubi presentano una porosità circa del 70 %, maggiore rispetto all' UC_x standard. Tuttavia, presentano anche una certa fragilità che potrebbe essere dovuta sia alle tensioni residue provocate dal rigonfiamento dei campioni durante il trattamento, sia ad un'insufficiente compattazione dei grani.

In ogni caso, i campioni si sono dimostrati sufficientemente stabili da poter essere sperimentati come *target* nella *facility* HRIBF (*Holifield Radioactive Ion Beam Facility*) presso i Laboratori Nazionali di Oak Ridge (ORNL, U.S.A.). Per ulteriori dettagli sulla conformazione di questa *facility* si rimanda a Corradetti *et al.* (2013a). Quindi sono stati realizzati appositi test per valutarne la resa isotopica confrontandola con i valori forniti dallo standard di UC_x. I *target* sono stati portati a 2000 °C in alto vuoto per una settimana al fine di permettere un rilascio completo di tutti i gas e le impurezze contenuti in essi, dopodiché sono stati irradiati per cinque giorni ad una specifica temperatura con un fascio protonico a 40 MeV e 50 nA di corrente.

In generale si è osservato che lo standard UC_x ha una resa maggiore rispetto ai *target* prodotti con i nanotubi, nonostante la sua porosità sia minore. Le spiegazioni di questo risultato potrebbero essere ricercate nella tortuosità dei canali prodotti dai nanotubi, che determina dunque un ritardo nel rilascio degli isotopi, oppure nella fragilità dei campioni che era stata riscontrata. Infatti è possibile che le tensioni durante l'irraggiamento abbiano innescato cricche e prodotto detriti che chiudono i pori ostacolando la fuoriuscita degli isotopi.

3.3.6 Carburo di silicio (*Barbui et al., 2008*)

Il carburo di silicio, SiC, è stato studiato come *target ISOL* al fine di produrre isotopi *proton-rich* di ²⁶Al tramite fusione tra i protoni incidenti del fascio e gli atomi del bersaglio che assorbono così un protone in eccesso, liberando un nucleo ⁷Be. Poiché l'alluminio è l'elemento precedente al silicio nella tavola periodica, sono attese elevate rese di produzione di questo isotopo. Per produrre il *target* è stato utilizzato il carburo di silicio Hexoloy SG acquistato da Saint-Gobain che ha calore specifico medio pari a 670 J/kg·K e punto di fusione a 2300 °C.

Con una serie di simulazioni numeriche è stato dimostrato il rilascio dell'isotopo di interesse pur con rese non elevate a causa della lentezza del processo di diffusione. Inoltre, il *target* è stato testato con la *facility* HRIBF presso ORNL (U.S.A.) verificando un incremento degli atomi prodotti con la corrente del fascio e temperatura del *target* stesso.

3.3.7 Carburo di boro (*Corradetti et al., 2013b*)

Come per il SiC anche il carburo di boro, B₄C, è stato studiato per produrre isotopi di ⁷Be, elemento che precede il boro. Infatti, questo materiale ha una serie di proprietà che lo rendono appetibile come *target ISOL*: elevato punto di fusione (2450 °C), buona conducibilità termica, inerzia chimica anche ad elevate temperature, proprietà meccaniche ottimali come la durezza (29 GPa) e il modulo di elasticità (450 GPa).

Nello studio di Corradetti *et al.* (2013b) dei campioni di carburo di boro sono stati prodotti con due differenti metodi di sintesi. Il primo è una sintesi sol-gel di una soluzione acquosa di acido borico, $B(OH)_3$, e acido citrico, $C_6H_8O_7$, che serve come sorgente di carbonio. Calibrando opportunamente il pH e la temperatura della soluzione è possibile ottenere un gel che successivamente viene essiccato e macinato fino ad ottenere delle polveri dei due precursori. In seguito le polveri vengono sottoposte ad un primo trattamento in basso vuoto per circa un giorno fino a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante il quale i precursori decompongono secondo le reazioni (3.14) e (3.15) rispettivamente alle temperature di $170\text{ }^\circ\text{C}$ e $220\text{ }^\circ\text{C}$. Poi, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ l'ossido di boro, B_2O_3 , e il carbonio libero formati danno riduzione carbotermica producendo B_4C e liberando CO con la (3.16). Con un secondo trattamento fino a $1900\text{ }^\circ\text{C}$ in argon per circa un giorno si ottiene sinterizzazione delle polveri.



La seconda sintesi prevede la dissoluzione in etanolo a $80\text{ }^\circ\text{C}$ di acido borico e resina fenolica, che costituisce la sorgente di carbonio. Questa miscela viene prodotta per avere un'unica fase in cui i reagenti siano intimamente mescolati. In seguito, il solvente viene fatto evaporare, il residuo solido macinato e sottoposto allo stesso trattamento termico dei campioni con acido citrico. Si ottengono, perciò, le stesse reazioni mostrate in precedenza, ad eccezione della (3.15) che viene sostituita con il processo di decomposizione della resina ad alte temperature (Appendice A.1.2).

Per entrambe le sintesi l'acido borico è in eccesso rispetto alla sorgente di carbonio per evitare la presenza di carbonio libero nel prodotto finale dovuta ad una perdita di boro durante i processi di produzione. In entrambi si osserva la formazione di composti del boro che sono molto volatili: nella prima sintesi gli ossidi di boro, B_2O_2 e BO , e nella seconda probabilmente un estere del boro prodotto dalla reazione dell'acido con l'alcol. Questa precauzione non si è dimostrata sufficiente perché in entrambi i casi le misure *XRD* hanno rilevato un certo contenuto di carbonio libero, maggiore per i campioni prodotti con la resina fenolica. Inoltre, le analisi *SEM - EDS* individuano una maggiore concentrazione di carbonio sulle superfici esterne del campione rispetto al suo interno. Tale gradiente conferma l'avvenuta evaporazione dalle superfici di composti a base di boro.

Per quanto riguarda la microstruttura, al *SEM* è possibile osservare la presenza di macropori di dimensioni di qualche micrometro che testimoniano lo scarso grado di densificazione del carburo di boro. Questo fenomeno è stato riscontrato in particolare per i campioni con la resina a causa dell'elevata quantità di carbonio che ostacola la

sinterizzazione tra i grani di carburo. A conferma di ciò la porosità totale è pari circa al 35 % per i campioni con l'acido citrico e al 50 % per i campioni con la resina e la loro superficie specifica è rispettivamente pari a 4.9 m²/g e 4.5 m²/g.

Infine, poiché di questo *target* non è mai stata verificata la produzione isotopica in termini di composizione chimica e di quantità, la produzione di ⁷Be rimane ancora prevista e non definitiva.

3.4 Confronto tra i materiali per il *target* SPES

In questo paragrafo si vuole effettuare una prima e sommaria comparazione tra tutti i materiali studiati come *target* SPES e descritti nei paragrafi precedenti, sintetizzandone i metodi di produzione e le proprietà.

Per quanto riguarda le proprietà i valori indicati sono tratti dai paragrafi precedenti per i campioni più significativi scelti dagli articoli di riferimento. È bene precisare che questi valori dipendono strettamente da una serie di parametri del processo di produzione, in particolare dal trattamento termico, per cui non possono caratterizzare il materiale in modo assoluto. Tuttavia, possono essere utili per un confronto preliminare tra le proprietà dei materiali restituendo un'indicazione su quali siano i punti di forza e di debolezza di ogni materiale.

Sulla base di queste considerazioni vengono proposte le Tabelle comparative 3.6 e 3.7 riportate per ragioni di spazio al termine del paragrafo, di cui una riassume il processo di sintesi impiegato per i diversi campioni e l'altra le loro proprietà.

Nella prima tabella si trovano i dati più importanti relativi alla sintesi dei campioni: i precursori utilizzati, il trattamento termico e le reazioni attese durante lo stesso. Dei precursori viene indicata anche la funzione specificando, ad esempio, se servono come sorgente di carbonio o di lantanio diversa da quella tradizionale. Proprio in questi casi sono stati considerati solo i campioni in cui il precursore alternativo sostituisca al 100 % quello tradizionale, in modo da valutarne l'effettivo impatto sulle proprietà. Degli eventuali *filler* sacrificali si riporta la percentuale in peso, come per le fibre polimeriche (10 %) e le microsfele di PMMA (80 %), che corrisponde alla massima percentuale inserita sulla base di quanto riportato negli articoli.

Inoltre, in Tabella 3.6 viene riportata anche la temperatura massima di trattamento, T_{max} (°C), per consentire un confronto sommario tra i diversi materiali. Infatti, il trattamento termico influenza in modo decisivo le proprietà finali del materiale e viene determinato da una serie di variabili quali la temperatura raggiunta, il tempo impiegato, la rampa di temperatura impostata e l'atmosfera in cui esso viene condotto. Per ulteriori dettagli sul trattamento di ogni tipologia di materiale si rimanda ai paragrafi dedicati in cui tali variabili sono state debitamente esplicitate.

Dalla tabella si può osservare che per il carburo di silicio non è stata fornita alcuna indicazione dal momento che il materiale non è stato sintetizzato in laboratorio, ma direttamente acquistato e testato come *target*.

Nella seconda Tabella si riportano le proprietà di maggior interesse dei materiali testati, prima fra tutti la produzione isotopica tramite reazione nucleare. Si può notare che questa non viene riportata per i campioni a base di carburo di lantanio che sono stati sperimentati come “test preliminare” al fine di valutare la possibilità di controllo di alcune proprietà di fondamentale importanza per il *target*. In seguito si riportano anche i valori di porosità totale per ciascun materiale. Ad eccezione dei campioni di LaC_x prodotti utilizzando le fibre come *filler* sacrificale, i valori di porosità sono di carattere approssimativo, ma comunque confrontabili. Infine, nella colonna “altre proprietà” sono indicati i valori delle altre grandezze che sono state misurate per i materiali descritti, come i coefficienti di permeabilità k_1 e k_2 , la porosità aperta P_a e la superficie specifica SSA già definiti in precedenza.

Da una prima analisi approssimativa è possibile dedurre che l’inserimento di microsferi sacrificali determina il maggiore aumento della porosità per il materiale tale per cui è classificabile come una vera e propria schiuma. Inoltre, aumenta anche di tre o quattro ordini di grandezza la permeabilità del materiale assicurando un elevatissimo grado di interconnessione dei pori prodotti.

Anche l’inserimento dei nanotubi incrementa sensibilmente il grado di porosità per i campioni sia a base di UC_x sia di LaC_x anche se era stata osservata una grande fragilità nei campioni tale da renderne molto difficile la manipolazione.

Per quanto riguarda le fibre, il loro impiego non determina un aumento altrettanto vistoso della porosità ma certamente contribuisce ad aumentarne il grado di interconnessione, senza tuttavia produrre una porosità tale da rendere meccanicamente instabile il campione.

Una buona soluzione potrebbe essere costituita dall’impiego degli ossalati come precursori alternativi all’ossido perché l’abbondante gas rilasciato determina la formazione di una porosità più elevata. Tuttavia, sarebbe utile misurare anche la permeabilità dei campioni per valutare la presenza di pori interconnessi.

Infine, si osserva un buon grado di porosità per le sintesi proposte per il carburo di boro, che risulta maggiore per la seconda.

Tabella 3.6. Tabella riassuntiva dei principali dati relativi alla sintesi dei materiali studiati per il target SPES

SINTESI			
Materiali	Precursori	T_{max} (°C)	Reazioni
UC _x standard	UO ₂ , grafite	1600	$UO_2 + 6C \rightarrow UC_2 + 2C + 2CO_g \uparrow$
UC _x con nanotubi di carbonio	UO ₂ , nanotubi (100 % sorgente di carbonio), resina fenolica (legante)	1800	$UO_2 + 6C \rightarrow UC_2 + 2C + 2CO_g \uparrow$
LaC _x standard	La ₂ O ₃ , grafite	1700	$La_2O_3 + 11C \rightarrow 2LaC_2 + 4C + 3CO_g \uparrow$
LaC _x da ossalato	La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ (100 % sorgente di lantanio), grafite	1600	$La_2(C_2O_4)_3 + 14 C \rightarrow 2LaC_2 + 7C + 6CO_g \uparrow + 3CO_{2g} \uparrow$
LaC _x con nanotubi di carbonio	La ₂ O ₃ , nanotubi (100 % sorgente di carbonio), resina fenolica (legante)	1500	$La_2O_3 + 11C \rightarrow 2LaC_2 + 4C + 3CO_g \uparrow$
LaC _x con fibre sacrificali	La ₂ O ₃ , grafite, fibre PP e NY (10 % in peso)	<u>trattamento 1</u> : 1000 <u>trattamento 2</u> : 1750	decomposizione fibre $La_2O_3 + 11C \rightarrow 2LaC_2 + 4C + 3CO_g \uparrow$
Ossicarburo di La con mirosfere di PMMA sacrificale	La ₂ O ₃ , resina fenolica (sorgente di carbonio), microsfere PMMA (80 % in peso)	1600	$La_2O_3 + 11C \rightarrow 2LaC_2 + 4C + 3CO_g \uparrow$
Carburo di silicio	-	-	-
Carburo di boro	<u>sintesi 1</u> : B(OH) ₃ , C ₆ H ₈ O ₇ (sorgente di carbonio) <u>sintesi 2</u> : B(OH) ₃ , resina fenolica (sorgente di carbonio)	<u>trattamento 1</u> : 1500 <u>trattamento 2</u> : 1900	$2 B(OH)_3 \rightarrow B_2O_3 + 3 H_2O_g \uparrow$ $C_6H_8O_7 \rightarrow 3 C + 4 H_2O + 3 CO_g \uparrow$ $2 B_2O_3 + 7 C \rightarrow B_4C + 6 CO_g \uparrow$ sinterizzazione

Tabella 3.7. *Tabella riassuntiva delle alla sintesi dei materiali studiati per il target SPES*

PROPRIETÀ			
Materiali	Produzione isotopica	Porosità totale (%)	Altre proprietà
UC _x standard	80 uma ≤ A ≤ 160 uma	55	-
UC _x con nanotubi di carbonio	80 uma ≤ A ≤ 160 uma	70	-
LaC _x standard	test preliminare	35	k ₁ = 1.207 · 10 ⁻¹⁵ m ² k ₂ = 1.169 · 10 ⁻¹¹ m
LaC _x da ossalato	test preliminare	60	-
LaC _x con nanotubi di carbonio	test preliminare	80	SSA = 29.8 m ² /g
LaC _x con fibre sacrificali	test preliminare	<u>fibre di PP</u> (10 % in peso): 51.73	P _a = 30.7 %, k ₁ = 5.343 · 10 ⁻¹⁴ m ² k ₂ = 1.427 · 10 ⁻⁹ m, SSA = 2.65 m ² /g
		<u>fibre di NY</u> (10 % in peso): 55.34	P _a = 29.72 %, k ₁ = 6.483 · 10 ⁻¹⁴ m ² , k ₂ = 3.599 · 10 ⁻⁹ m, SSA = 3.52 m ² /g
Ossicarburo di La con mirosfere di PMMA sacrificale	test preliminare	90	k ₁ = 2.36 · 10 ⁻¹² m ² k ₂ = 7.48 · 10 ⁻⁷ m
Carburo di silicio	²⁶ Al	-	
Carburo di boro	⁷ Be (prevista)	<u>sintesi 1</u> : 35	SSA = 4.9 m ² /g
		<u>sintesi 2</u> : 50	SSA = 4.5 m ² /g

3.5 Conclusioni

In questo capitolo sono stati presentati in dettaglio i principali materiali di interesse per il *target SPES*: il carburo di uranio e di lantanio. Il primo è materiale che effettivamente andrà a costituire il *target SPES*, mentre il secondo è stato studiato come un *target* di prova e per poter realizzare un'indagine preliminare delle prestazioni evitando le complicazioni dovute alla radioattività dell'uranio. L'ultima parte del Capitolo è dedicata alla descrizione alternativi all' UC_x standard che sono stati sperimentati per il progetto *SPES* nel tentativo di produrre *target* a porosità controllata, in termini di frazione volumetrica e di morfologia, o con produzione isotopica specifica. Infine, tutti materiali proposti sono stati sommariamente confrontati nell'ultimo paragrafo sintetizzandone i processi di sintesi e le proprietà ottenute.

Capitolo 4

Produzione di dischi di LaC_x con fibre polimeriche lunghe come *filler* sacrificali

In questo capitolo verrà introdotto il lavoro sperimentale di questa tesi che riguarda la produzione di *target* di LaC_x per il progetto *SPES* ad elevata porosità interconnessa tramite l'impiego di fibre polimeriche lunghe come *filler* sacrificali.

Questo studio si inserisce coerentemente in un filone di ricerca già avviato per il progetto *SPES* e finalizzato alla sintesi di *target* molto porosi e al controllo della loro porosità al fine di incrementarne le proprietà di rilascio (§3.3). Inoltre, viene ripresa la tecnica del *filler* sacrificale già sviluppata per la produzione di schiume in ossicarburo di lantanio per inserimento di microsfele di PMMA e descritta nel §3.3.3. La funzione di un *filler* sacrificale è essenzialmente quella di creare in un materiale una porosità controllata in termini di dimensioni, distribuzione o morfologia. In particolare, in questo studio si punterà ad incrementare il grado di interconnessione dei pori con una morfologia che determina un significativo aumento della resa di rilascio degli isotopi in esercizio, secondo quanto riportato nel §2.3.5.

Inoltre, l'impiego delle fibre lunghe rappresenta la naturale prosecuzione di uno studio condotto da Mella (2013), riguardante l'aumento di porosità e permeabilità di questi *target* per inserimento di fibre polimeriche corte. Come già esposto nel §3.3.4, le fibre permettono di incrementare l'interconnessione dei pori perché collegano le superfici del campione grazie alla loro lunghezza, la quale è stata aumentata rispetto a Mella proprio per massimizzare tale fenomeno. Da Mella (2013) poi verranno ripresi i materiali impiegati, le percentuali di fibre e soprattutto il processo di produzione dei campioni.

Per produrre i *target* in questo lavoro sperimentale, si è ricorsi al processo di sintesi già messo a punto per la produzione dello standard LaC_x per il progetto *SPES* e descritto nel §3.2.3. In una matrice di polveri di ossido e grafite in quantità definite dalla riduzione carbotermica sono state disperse le fibre lunghe. In seguito, tramite opportuni trattamenti termici le fibre hanno subito un processo di decomposizione lasciando nel campione una porosità interconnessa.

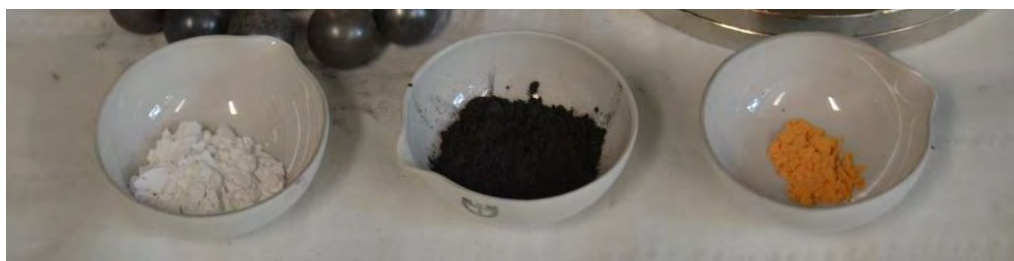
I risultati di questa tesi verranno poi comparati con quelli ottenuti da Mella per verificare quale incidenza ha la lunghezza delle fibre sul grado di porosità e di interconnessione del campione.

Infine, l'impiego del carburo di lantanio è dovuto a motivazioni di carattere pratico e cautelativo, già espresse nel §3.5.2.

4.1 Materiali

Il metodo di sintesi scelto per la produzione dei campioni di LaC_x è la riduzione carbotermica, perciò sono stati impiegati come reagenti l'ossido di lantanio e la grafite. Il primo è stato acquistato da *Sigma-Aldrich* e ha una purezza maggiore del 99.9 %. Anche la seconda è stata acquistata da *Sigma-Aldrich*, ha una purezza superiore al 99.99 % e granulometria inferiore a 45 μm .

A questi si aggiunge una piccola percentuale di resina fenolica (Dynea, serie 860) impiegata come legante per la miscela di polveri prima della pressatura. Questi reagenti costituiscono la miscela di base per il processo di riduzione e sono mostrati in Figura 4.1 con indicazione della densità, ρ , e del peso molecolare, PM .



<p>Ossido di lantanio (La_2O_3) $PM = 325.81 \text{ g/mol}$ $\rho = 6.51 \text{ g/cm}^3$ a 25 °C acquistato da: Sigma-Aldrich</p>	<p>Grafite (C) $PM = 12.01 \text{ g/mol}$ $\rho = 1.90 \text{ g/cm}^3$ a 25 °C granulometria < 45 μm acquistato da: Sigma-Aldrich</p>	<p>Resina fenolica acquistato da: Dynea</p>
--	---	---

Figura 4.1. Materiali impiegati per la produzione di campioni di LaC_x tramite riduzione carbotermica con indicazione di alcune loro proprietà

Alla miscela di base sono state poi aggiunte delle fibre polimeriche di diversa lunghezza e composizione acquistate presso la ditta brasiliana *Flinco Fibras Ltda*. Le fibre impiegate sono di polipropilene (PP) o di nylon 6,6 (NY), rispettivamente hanno lunghezze nominali di 1.6 mm, 3.2 mm, 6.0 mm oppure 2.0 mm, 4.0 mm e vengono mostrate in Figura 4.2. Dalle immagini è possibile osservare la loro tendenza a raggrupparsi in “mazzetti”. Questi materiali sono stati forniti dal Prof. Murilo D.M. Innocentini dell'Università di Riberão Preto (Brasile), il quale collabora da anni alla

ricerca e sviluppo per il *target SPES*. Al §5.2.1 si troverà una caratterizzazione più approfondita di queste fibre tramite alcune misure al SEM.

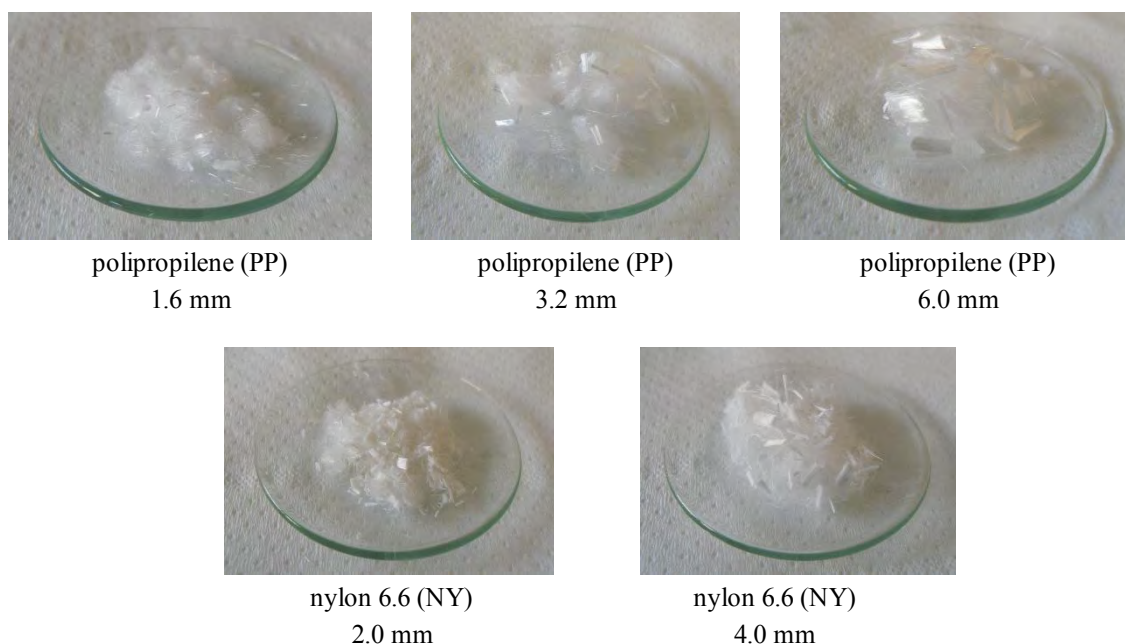


Figura 4.2. *Fibre polimeriche impiegate per la produzione dei campioni con indicazione della loro lunghezza*

In Tabella 4.1 vengono riportate per le fibre di nylon e polipropilene le proprietà di maggior interesse ai fini del loro impiego come *filler* sacrificali. Tra queste vi sono la densità, ρ (g/cm³) e le temperature caratteristiche: di transizione vetrosa, T_g (°C), di fusione, T_f (°C) ma soprattutto di decomposizione T_d (°C). Quest'ultima è in accordo con i valori sperimentali ricavati dalle analisi termiche presentate nell'Appendice A.1.3.

Tabella 4.1. *Principali proprietà delle fibre di polipropilene e nylon impiegate come filler sacrificali*

Fibre	ρ (g/cm ³)	T_g (°C)	T_f (°C)	T_d (°C)
polipropilene	0.91	- 10	160	270
nylon 6,6	1.14	50	260	350

Conoscere la temperatura di decomposizione delle fibre permette di poter impostare efficacemente il trattamento termico necessario alla loro eliminazione.

4.2 Calcoli stechiometrici e di miscela

In questo paragrafo vengono presentati i calcoli effettuati per determinare le percentuali di reagenti da inserire nella miscela basandosi sulla reazione (4.1) per la produzione di

LaC_x che si innesca a 1000 °C (§3.2.1). Si vuole ottenere un rapporto molare C/LaC₂ pari a 2.



Inizialmente, sono state calcolate le percentuali in peso, wt_{reaz} (%), dell'ossido di lantanio e della grafite secondo la stechiometria della reazione. La resina fenolica è stata inserita al 2 % in peso rispetto alla quantità totale di ossido e grafite. Perciò, sono state ricalcolate le percentuali in peso della miscela, wt_{mix} (%), intesa come la somma dei tre reagenti, e vengono mostrate in Tabella 4.2.

Tabella 4.2. Percentuali in peso calcolate dalla reazione di riduzione e di miscela calcolate considerando anche l'inserimento della resina fenolica

Reagente	wt_{reaz} (%)	wt_{mix} (%)
La ₂ O ₃	71.25	69.86
C	28.75	28.18
TOT	100	
resina fenolica	2 (La ₂ O ₃ + C)	1.96
TOT		100

Una volta formata la miscela sono state aggiunte le fibre polimeriche in diverse quantità, secondo le percentuali già sperimentate da Mella (2013) al fine di poter effettuare efficacemente un confronto con questo studio precedente. Per ogni tipologia di fibra (Figura 4.2) le fibre sono state aggiunte con percentuali in peso nominali, $wt_{\text{nom},f}$ (%), di 2 %, 4 %, 6 %, 8 % e 10 % rispetto alla miscela. Queste non corrispondono alle percentuali in peso effettive, wt_f (%), che devono essere riferite all'insieme della miscela e delle fibre, come mostra la Tabella 4.3. Pur conoscendo la differenza, per semplicità i campioni indicati successivamente verranno sempre individuati con le loro percentuali nominali.

Tabella 4.3. Percentuali in peso nominali ed effettive di fibre

$wt_{\text{nom},f}$ (%)	wt_f (%)
0 (<i>blank</i>)	0
2	1.96
4	3.85
6	5.66
8	7.41
10	9.09

Sono stati prodotti anche dei campioni privi di fibre, a cui è stato dato il nome di *blank*, utili per verificare i vantaggi effettivi in termini di porosità apportati dal loro

inserimento nel campione. Il processo di sintesi utilizzato per la loro produzione è quello ottimizzato per la produzione dello standard LaC_x (§3.2.3) ed il medesimo impiegato per la produzione dei *blank* di Mella (2013).

Nei paragrafi successivi la composizione dei campioni verrà sempre riportata con una precisa notazione, in cui prima viene indicato il tipo di fibra, poi la sua lunghezza e infine la percentuale nominale in peso. Ad esempio, si potrà trovare un campione denominato in questo modo: PP 1.6 mm 2 %.

4.3 Produzione del disco

In questa sezione verranno descritti tutti i passaggi che sono stati seguiti nel processo di produzione dei campioni e sono: miscelazione e macinatura di polveri e fibre, pressatura e trattamenti termici.

I campioni sono stati prodotti secondo gli standard dimensionali dei *target* del progetto *SPES* (§1.4.2) che corrispondono a dischi di diametro e spessore nominali rispettivamente di 40 mm e di circa 1 mm. Si è osservato che il diametro soddisfaceva tale requisito grazie all'impiego di un apposito stampo in pressatura, mentre lo spessore risultava decisamente maggiore, attorno ai 2 mm (§5.2.3.2). Questo fatto è certamente attribuibile alla bassa densità delle fibre che, pur essendo presenti con una massa limitata, presentano un volume notevole rispetto agli altri reagenti.

4.3.1 Miscelazione e macinatura

La prima operazione di miscelazione e macinatura delle polveri ha un'importanza fondamentale e deve essere condotta in modo strettamente accurato. Essa, infatti, influenza direttamente le proprietà del prodotto finale perché determina la velocità della reazione di carburizzazione e della sinterizzazione. Infatti, poiché la reazione tra l'ossido di lantanio e la grafite avviene in fase solida, è controllata dalla diffusione reciproca degli atomi di carbonio e ossigeno nelle zone di contatto tra le due fasi. Aumentando la superficie specifica delle polveri è possibile incrementare la diffusione velocizzando sia la reazione chimica di riduzione sia i fenomeni di sinterizzazione, che sono anch'essi basati su di essa (Biasetto *et al.*, 2010). Inoltre, la macinazione favorisce una maggiore uniformità della distribuzione dei grani di LaC₂ e grafite e, quindi, delle proprietà del campione evitando la presenza di grani grossi di fasi diverse nel prodotto finale. Questi ultimi infatti potrebbero risultare deleteri in condizioni di esercizio per l'insorgenza di tensioni termiche dovute alla presenza di zone a differente conducibilità termica. In sintesi, è necessario aumentare la superficie specifica delle polveri

compatibilmente con le esigenze di manipolazione e il sistema miscelante a disposizione per consentire un contatto più intimo possibile tra le fasi.

Il dispositivo impiegato per la macinazione è un mulino a palle planetario della ditta Retsch composto da una giara metallica rivestita internamente in agata in cui si inseriscono la miscela da macinare e le palle, anch'esse in agata (Figura 4.3a). Questa viene chiusa con un apposito coperchio e fissata tramite un sistema di sicurezza ad un albero di rotazione all'interno del dispositivo che, una volta azionato, conferirà alla giara una doppia rotazione attorno ad un asse centrale e a se stessa. Tutto l'apparato meccanico è contenuto in una scatola di plastica che ne ammortizza il rumore, come mostrato da Figura 4.3b.



(a)



(b)

Figura 4.3. *Dispositivo di macinazione: a) giara, coperchio e palle, e b) giara fissata al dispositivo di rotazione*

Il processo di macinazione impiegato si rifà a quello ottimizzato da uno studio accurato di Mella (2013) il quale aveva notato che macinazioni troppo spinte causavano la rottura e la deformazione delle fibre. In particolare quelle di polipropilene si trituravano al punto da formare una sorta di “pasta” polimerica difficile da disperdere.

Per questo motivo egli pensò di dividere la macinazione in due stadi calibrando i parametri di macinazione (numero di sfere e velocità di rotazione) in modo da ottenere due risultati diversi. Nella prima fase vengono inserite solo le polveri e si ha una frantumazione molto spinta, con elevato numero di sfere e velocità di macinazione, che ne affina al massimo le dimensioni. Nella seconda fase si aggiungono le fibre e lo scopo è quello di miscelarle uniformemente con le polveri evitandone, però, la rottura che causerebbe una diminuzione del grado di interconnessione dei pori. Nonostante questi accorgimenti Mella (2013) notò comunque la presenza di una certa quantità di fibre di polipropilene rotte dopo il secondo stadio di macinazione.

In Tabella 4.4 sono riassunte tutte le quantità relative ai diversi stadi, il numero di sfere, le velocità di macinazione ed il tempo impiegato. La velocità è indicata in giri al minuto o *rpm* (*revolutions per minute*).

Tabella 4.4. *Informazioni riassuntive sui due stadi di macinazione, con indicazione sottostante delle quantità impiegate di polveri e fibre*

Stadio	Miscelato	Numero di sfere	Velocità (rpm)	Tempo (min)
1	La ₂ O ₃ + grafite + resina fenolica	9	400	45
2	La ₂ O ₃ + grafite + resina fenolica + fibre	3	150	45

Primo stadio		Secondo stadio	
Reagente	m (g)	wt _{nom,f} (%)	m(g)
La ₂ O ₃	10.688	2	0.3
grafite	4.312	4	0.6
resina fenolica	0.3	6	0.9
TOT	15.3	8	1.2
		10	1.5

Nel primo stadio di macinazione vengono inserite solamente le polveri dei reagenti secondo le percentuali in peso indicate in Tabella 4.2, wt_{mix} , in modo tale da macinare circa 15 g di miscela. Nel secondo stadio vengono aggiunte al macinato le fibre nelle percentuali nominali, $wt_{nom,f}$, e si rimacina tutto insieme. Come si può osservare, sia la velocità di macinazione sia il numero di sfere diminuiscono dal primo al secondo stadio. Per i campioni senza fibre la macinazione prevede solamente il primo stadio che serve per ottimizzare le dimensioni delle polveri per i processi successivi di carburizzazione e sinterizzazione.



Figura 4.4. *Miscela ottenute dopo (a) il primo stadio della macinazione (miscela per blank) e (b) il secondo stadio della macinazione per un campione NY 4.0 10 %*

Si è cercato di mantenere nella giara un ridotto volume di miscelato poiché il funzionamento del sistema di macinazione dipende strettamente dalla libertà concessa alle palle di muoversi all'interno della giara. Inoltre, con l'aggiunta delle fibre nello

stadio successivo si raggiunge un volume molto maggiore a causa della loro bassa densità. Per di più, la massa macinata pari a poco più di 15 g è risultata ideale per la produzione dei dischi per cui sono stati impiegati circa 7.5 g per campione.

In Figura 4.4a si può osservare l'aspetto che ha la miscela dopo il primo stadio di macinazione, che è stata direttamente utilizzata per la produzione dei *blank*: il suo colore è molto scuro a causa della presenza della grafite. Invece, la Figura 4.4b accanto riporta la foto di una miscela con le fibre ottenuta dopo il secondo stadio di composizione indicata nella didascalia. Confrontando le miscele prodotte si è osservato che il loro volume aumenta sensibilmente con la percentuale e la lunghezza delle fibre e si ha formazione di grovigli di fibre nella miscela, visibili in Figura 4.4b.

4.3.2 Pressatura

Della miscela ottenuta di polveri e fibre sono stati pesati 7.5 g, successivamente pressati per ottenere un disco delle dimensioni sopracitate (diametro di 40 mm e spessore di circa 1 mm). A questo scopo è stata impiegata una pressa idraulica automatica acquistata dai Laboratori Nazionali di Legnaro dalla ditta Mario di Maio (Figura 4.5), avente un carico massimo di 210 ton.



Figura 4.5. Pressa idraulica della ditta Mario di Maio impiegata per la produzione dei dischi

Per la produzione del disco è stato utilizzato un apposito stampo, progettato presso i Laboratori di Legnaro, avente un corpo conico principale con una camicia interna di acciaio inossidabile. La miscela è stata introdotta all'interno di esso tra due pastiglie e pressata tramite un punzone e un coperchio sovrastante, come si osserva da Figura 4.6. Le pastiglie e il punzone sono realizzati in metallo duro costituito da carburo di tungsteno in una matrice di cobalto. Sia all'interno della camicia sia sulle pastiglie è stato accuratamente applicato dello stearato di calcio come lubrificante solido. Lo

stampo completo dei suoi componenti (Figura 4.6 a destra) è stato poi inserito nella pressa e sottoposto ad un carico di 90 ton per 10 minuti, secondo una procedura già ottimizzata da Mella (2013).

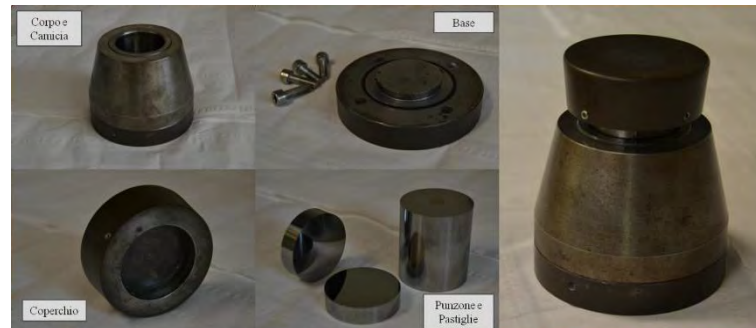


Figura 4.6. Componenti dello stampo utilizzato per la pressatura dei dischi

Una volta terminata la fase di pressatura il disco è stato estratto dallo stampo utilizzando un apposito sistema di estrazione manuale in lega di alluminio progettato nuovamente ai Laboratori di Legnaro. L'apparato, mostrato in Figura 4.7a, è dotato di una scatola cilindrica chiusa superiormente da un tappo filettato e la cui parte inferiore è forata e attraversata da una vite.

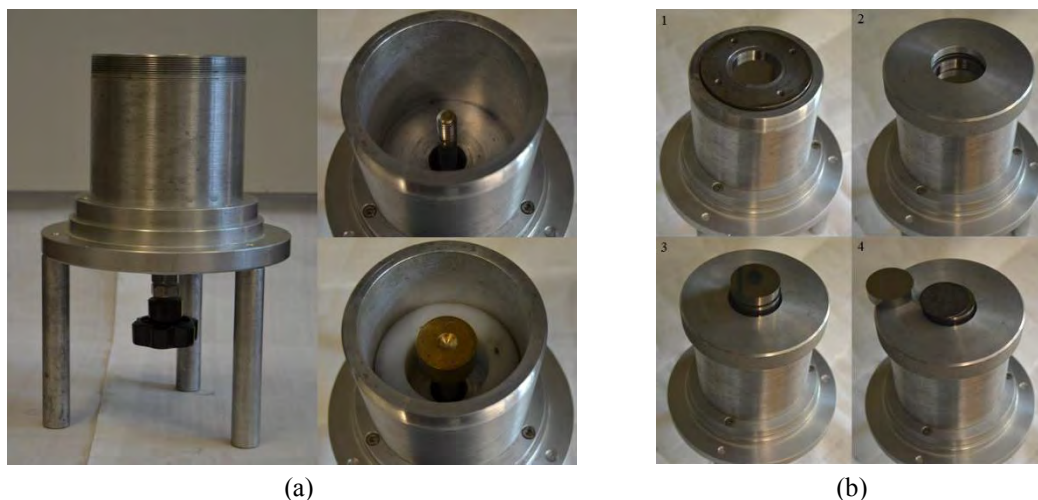


Figura 4.7. Sistema di estrazione manuale: a) componenti del sistema, e b) fasi di un' estrazione

Nella scatola viene inserito lo stampo capovolto e precedentemente privato della base e del coperchio e sopra di esso si avvita il tappo. Tramite la vite è possibile far risalire un punzone di ottone che estrae a poco a poco le pastiglie ed il disco dallo stampo (Figura 4.7b). Per far sì che la superficie inferiore dello stampo sia in battuta sul tappo dell'estrattore si utilizza un cilindro cavo di riempimento in nylon.



Figura 4.8. Disco pressato con composizione NY 4.0 mm 4 %

I campioni estratti dallo stampo hanno un colore molto scuro simile a quello della miscela. Le fibre sono ben visibili in superficie, come mostra l'esempio di Figura 4.8, e sembrano prevalentemente orientate lungo la superficie, come si avrà modo di confermare nel §5.2.4.3.

4.3.2.1 Cricche dopo pressatura

Si è osservato che i dischi dei campioni con le fibre più corte e a minor percentuale di fibre, in particolare i *blank*, presentavano subito dopo pressatura una cricca lunga su una o entrambe le superfici circolari del disco. Nella maggior parte dei casi queste cricche correvano lungo i bordi laterali del disco (Figura 4.9a), ma talvolta erano anche centrali (Figura 4.9b). La loro presenza ha provocato il ripetuto distacco di pezzi dai campioni soprattutto in seguito ai trattamenti termici in cui la fuoriuscita di gas ha allargato le crepe già presenti creandone anche di nuove (§4.4.5). Nella figura seguente vengono mostrati a mo' di esempio due campioni che hanno presentato queste crepe con indicazione della loro composizione.



a) PP 1.6 mm 4 %
cricca laterale



b) *blank*
cricca centrale

Figura 4.9. Cricche dopo pressatura a) laterali e b) centrali per campioni di diversa composizione

Si è ipotizzato che tali cricche siano un effetto del ritorno elastico del verde che supera la soglia di coesione delle polveri, ovvero la resistenza minima che posseduta dal verde addensato. In sostanza il disco non riesce a mantenere le forma impartitagli dallo stampo a causa dell'elevato rapporto tra diametro e spessore e perciò si rompe. Una

conferma è costituita dal fatto che i campioni a maggior percentuale di fibre o con fibre più lunghe non presentassero tali cricche. Infatti, in questo caso il reticolo di fibre presente nella matrice esercita un'azione compattante sulle polveri aumentandone la coesione.

Un'ulteriore ipotesi avanzata è che tale fenomeno fosse causato dalla sensibile difformità di spessore che è stata riscontrata per molti dischi (§5.2.3.2).

Nel primo caso il problema sarebbe risolvibile cambiando le dimensioni del disco, in particolare riducendo il rapporto diametro/spessore. Tuttavia, ciò comporterebbe la progettazione e la realizzazione di un nuovo stampo, cosa che non è stata possibile nel corso dell'attività sperimentale descritta. Nel secondo caso, la difformità di spessore sarebbe dovuta all'eventuale disallineamento dei piatti di compressione e delle pastiglie che racchiudono il disco. Quest'ipotesi, però, non è ancora stata confermata: mentre l'allineamento dei piatti è stato verificato, rimane da controllare quello delle pastiglie nello stampo.

4.4 Trattamenti termici

Una volta prodotto il disco, il campione è stato sottoposto a due trattamenti termici secondo le prestazioni in termini di pressione e temperatura raggiungibili dai forni a disposizione. In questo modo, inoltre, si è reso più flessibile il processo di produzione dei campioni. Questa scelta è stata necessaria anche per evitare che la fuoriuscita del gas, causata principalmente dalla decomposizione delle fibre o dalla riduzione dell'ossido, avvenisse in un tempo troppo breve rischiando di compromettere l'integrità meccanica del disco.

Perciò si è scelto di impostare un primo trattamento per decomporre le fibre, con una temperatura massima di 1000 °C al fine di non innescare il processo di riduzione. Il secondo trattamento, invece, è quello ottimizzato per la produzione dello standard LaC_x (§3.2.3): raggiunge i 1700 °C con conseguente innesco della riduzione carbotermica riportata dalla (4.1) e dei processi di sinterizzazione delle polveri.

Nei prossimi paragrafi verranno descritti nel dettaglio i trattamenti termici e i fenomeni ad essi collegati: le perdite in peso, la modificazione della porosità, l'insorgenza di cricche e deformazioni di origine termica.

4.4.1 Primo trattamento: decomposizione delle fibre

Il primo trattamento è dedicato alla degradazione delle fibre che decomponendo lasciano il disco poroso. A questo scopo è stato impiegato un forno a tubo in allumina (Figura 4.10a) in atmosfera controllata. I dischi sono stati appoggiati su un'opposita

piastrina ed inseriti all'interno del tubo (Figura 4.10b). Le dimensioni della piastra hanno permesso di produrre tre campioni per volta.

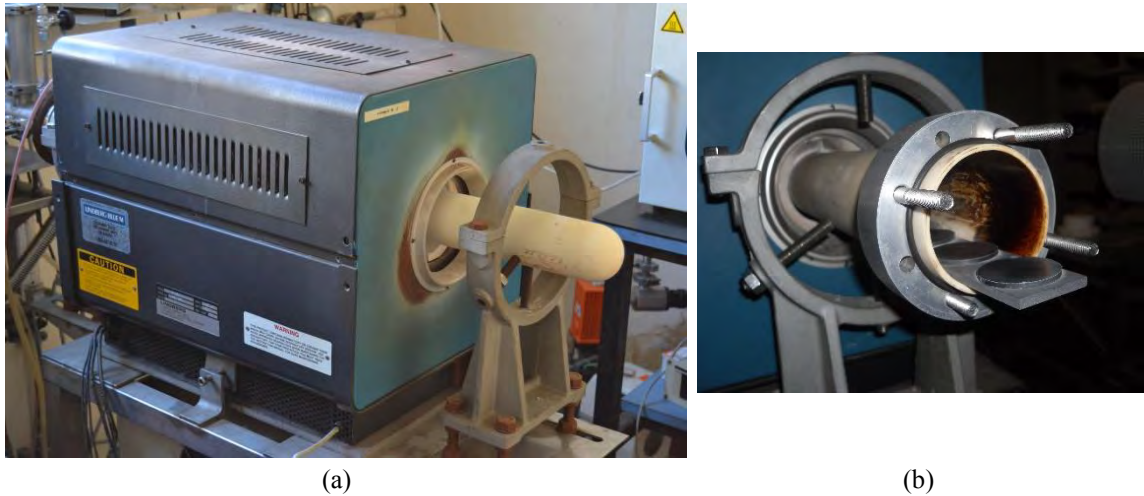


Figura 4.10. Primo trattamento: a) forno a tubo impiegato per il trattamento, e b) inserimento dei campioni

La rampa impostata prevede una velocità di riscaldamento di 2 °C/min fino a 1000 °C, una sosta di 6 ore alla temperatura indicata e una discesa fino a temperatura ambiente con velocità di raffreddamento di 2 °C/min. Considerando l'inerzia del forno il tempo totale del trattamento è di circa 24 ore, come si osserva da Figura 4.11.

La scelta della temperatura massima permette di non innescare la riduzione dell'ossido e allo stesso tempo di massimizzare la decomposizione delle fibre e della resina fenolica, secondo le temperature di degradazione riportate nel §4.4.3. I campioni privi di fibre (*blank*) non sono stati sottoposti a questo trattamento dopo la pressatura, ma direttamente al secondo.

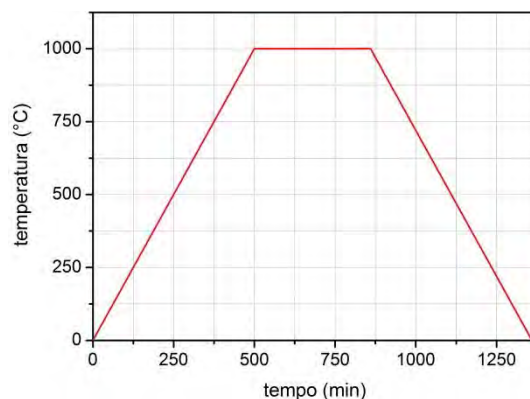


Figura 4.11. Rampa di temperatura del primo trattamento termico

L'intero trattamento viene condotto in atmosfera controllata, mediante un flusso costante di argon alla velocità di 40 mL/min. Questa precauzione è necessaria per

evitare che a temperature così alte si ossidi la grafite presente inficiando la stechiometria finale prevista per LaC_x .

Prima di iniziare il trattamento l'atmosfera all'interno del tubo contenente i campioni è stata purificata dall'ossigeno e da eventuali contaminanti lasciati dai trattamenti precedenti. Perciò sono stati effettuati tre cicli di vuoto ed argon utilizzando un'apposita pompa rotativa.

In questo trattamento si assiste alla decomposizione totale delle fibre: queste rilasciano degli idrocarburi gassosi di massa più ridotta in percentuali calcolabili analiticamente, riportate nel §4.4.3. Con la strumentazione disponibile non è stato possibile determinarne la composizione chimica. Oltre a ciò, vi sono altre perdite in peso minori dovute al rilascio di acqua da parte dell'ossido e alla degradazione della resina fenolica, descritte anch'esse nel §4.4.3. La composizione finale dei dischi comprende solamente l'ossido di lantanio e la grafite: una piccola parte del carbonio presente deriva dalla degradazione della resina (§4.4.3).

Questo trattamento termico ha lo scopo di produrre un'elevata porosità nel campione che coincide con il volume precedentemente occupato dalle fibre nel disco che lasciano pori di dimensioni macroscopiche. Per una trattazione più approfondita sull'evoluzione della porosità attesa durante i trattamenti termici e il tipo di pori formati si rimanda al §4.4.3.



Figura 4.12. *Dischi ottenuti dopo il primo trattamento con composizione: a) NY 2.0 mm 8 % e b) PP 3.2 mm 10 %*

I campioni ottenuti sono sempre di colore scuro, come si nota dagli esempi riportati in Figura 4.12a e b. Si può osservare che i vuoti lasciati dalle fibre che si trovavano in superficie sono ben visibili e formano una sorta di ragnatela di microcricche sul disco (Figura 4.12a). Oltre a queste, si osserva l'insorgenza di cricche di dimensioni macroscopiche (Figura 4.12b) della cui origine e conformazione si discuterà in dettaglio nel §4.4.5.

4.4.2 Secondo trattamento: carburizzazione e sinterizzazione

Il secondo trattamento permette di innescare la reazione di riduzione dell'ossido e di sinterizzare il disco, spingendosi a temperature maggiori rispetto al primo, con un massimo di 1700 °C secondo le indicazioni fornite da Carturan *et al.* (2007) nel §3.2.3. Questo prevede una rampa più complessa del primo con soste pensate per ottenere il rilascio graduale dei gas derivanti dalla reazione di riduzione. Il forno e tutta la strumentazione impiegati in questa fase saranno descritti in dettaglio nel §4.4.2.1 e permettono di trattare due campioni per volta. Tutto il procedimento descritto è quello ormai consolidato per la produzione dello standard LaC_x per il *target SPES*.

L'intero processo viene condotto in alto vuoto, con pressioni dell'ordine di 10⁻⁵ mbar per evitare che il campione in carburo di lantanio subisca severe alterazioni a causa della sua elevata reattività con i gas atmosferici (si veda il §3.2.2).

Dato che il calore viene fornito tramite corrente per effetto Joule (§4.4.2.1), per questo trattamento è stata impostata una rampa di corrente mostrata in Figura 4.13a. Il tempo totale del processo è di circa 44 ore, corrispondenti in pratica a due giorni di utilizzo del forno. Per individuare i valori di temperatura raggiunti ad una certa corrente impostata sono state necessarie alcune misure di calibrazione. Per prima cosa si è provveduto a puntare lo *spot* di misura del pirometro sul campione da trattare nel modo più preciso possibile. Dopodiché, è stata misurata la temperatura variando la corrente fornita al forno. Da queste misure è stato possibile costruire la rampa di temperatura del secondo trattamento che viene mostrata in Figura 4.13b.

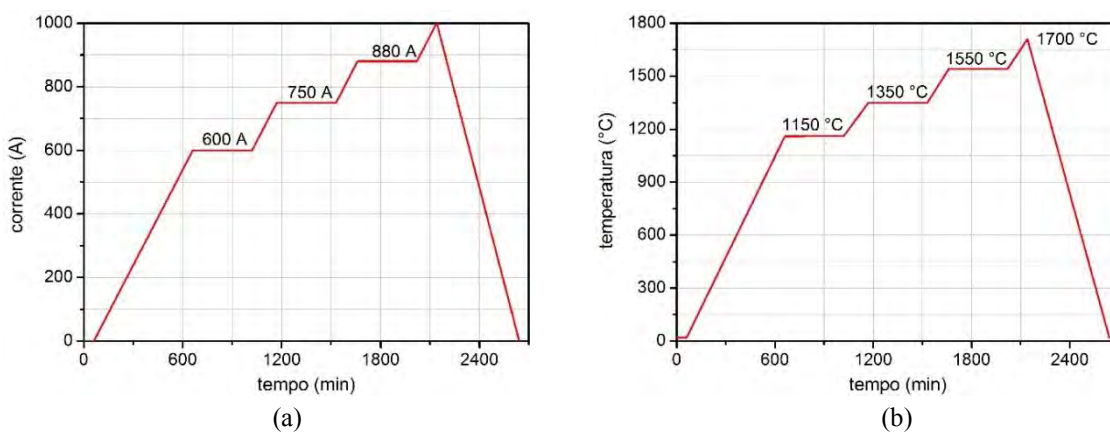


Figura 4.13. Rampa di a) corrente e b) temperatura del secondo trattamento termico con indicazione dei valori di corrente e temperatura che contraddistinguono le tre soste

Si osserva che nella rampa di corrente vi sono tre soste della durata di 6 ore l'una. I valori di corrente per ogni sosta sono segnati sul grafico e corrispondono approssimativamente a temperature di 1150 °C, 1350 °C e 1550 °C. La temperatura

massima, raggiunta per una corrente di 1000 A, vale circa 1700 °C. Per quanto riguarda la velocità di riscaldamento, si è osservato che questa non è costante nei diversi tratti di rampa. Durante il riscaldamento iniziale si calcola una velocità di circa 2 °C/min, mentre nei tratti compresi tra le diverse soste fino alla temperatura massima si osserva una velocità media di 1.4 °C/min. Infine, al raffreddamento la velocità risulta maggiore rispetto alle altre, pari a 3.4 °C/min.

La scelta della temperatura massima di trattamento (1700 °C) è stata dettata dai risultati di uno studio precedente condotto su LaC_x e già approfondito nel §3.2.3. Secondo questa ricerca (Carturan *et al.*, 2007) per completare la carburizzazione dell'ossido di lantanio è necessario superare i 1600 °C. A temperature superiori si ha sinterizzazione dei grani ma non è consigliabile spingersi oltre i 1800 °C perché ciò provocherebbe una diminuzione sensibile della porosità con conseguenze svantaggiose sulle proprietà di rilascio del *target*. A 1700 °C ci si aspetta che la sinterizzazione non sia troppo spinta e che, quindi, non si abbiano fenomeni eccessivi di ingrossamento dei grani e di riduzione dei pori presenti.

È già stato detto, inoltre, che le soste presenti nella rampa sono servite ad ottenere un graduale rilascio del monossido di carbonio prodotto dalla riduzione. Infatti, dato che la quantità di gas rilasciato rappresenta una notevole perdita in peso per il campione (§4.4.3), un rilascio in tempi molto più brevi avrebbe potuto provocare delle fratture aggiuntive al campione.

In Figura 4.14 sono state sovrapposte la rampa di temperatura nominale della figura precedente e la pressione misurata durante il trattamento all'interno della camera contenente due campioni con fibre PP 1.6 mm. Si può osservare come il gas rilasciato aumenti sensibilmente la pressione all'interno della camera che dovrebbe rimanere attorno ai 10⁻⁵ mbar in assenza di tali emissioni.

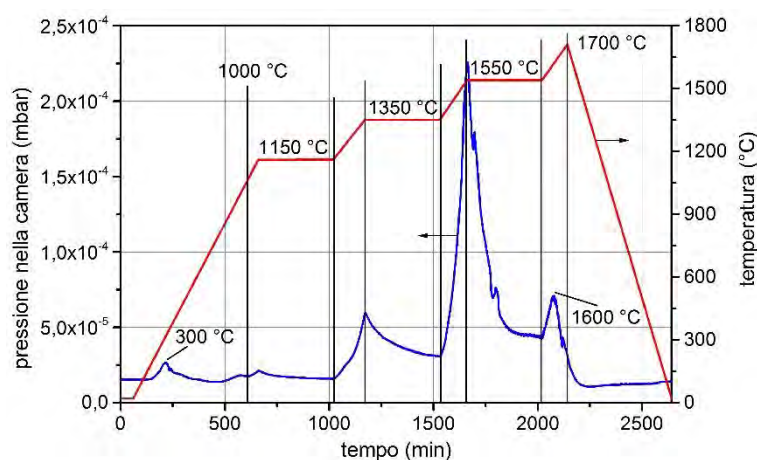


Figura 4.14. Sovrapposizione della rampa di temperature e della curva di pressione misurata per due campioni con fibre PP 1.6 mm e wt_{nom,f} 2 % e 4 %

Dal grafico è possibile riscontrare la presenza di gas estranei anche al di sotto dei 1000 °C, temperatura cui inizia la reazione di riduzione e che viene raggiunta a circa 600 min. Si osserva infatti un lieve picco a 300 °C dovuto probabilmente al rilascio di acqua con la quale l'ossido di lantano è molto reattivo (si veda l'Appendice A.1.1). La deidratazione avrebbe dovuto completarsi nel corso del primo trattamento, tuttavia per alcuni campioni è capitato che sia intercorso qualche giorno tra la fine del primo e l'inizio del secondo trattamento. Pur cercando di conservare i dischi in un ambiente controllato (§4.5), è probabile che abbiano potuto comunque reagire in minima parte con i gas atmosferici.

A 1000 °C si osserva un incremento molto piccolo della pressione nella camera, indice dell'inizio della reazione, ma solo a 1150 °C si attesta un aumento effettivo della pressione dovuto alla produzione di CO. Inoltre, si osserva sempre un abbassamento di pressione in corrispondenza delle soste: la temperatura rimane costante così come la cinetica di reazione e perciò le pompe da vuoto riescono a ristabilire un vuoto più spinto. Infatti, la pressione cresce nei tratti in salita e decresce nei *plateau* fino a 1600 °C cui decresce definitivamente a causa del completamento della reazione di riduzione. Nel tratto successivo fino a 1700 °C avviene la sinterizzazione dei grani.

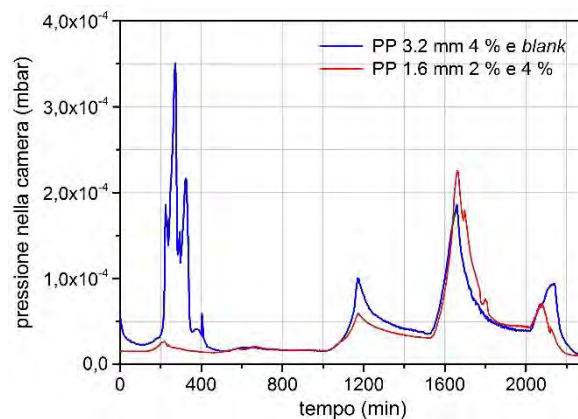


Figura 4.15. Curva di pressione misurata per due coppie di campioni con indicazione della tipologia di campioni trattata

Poiché i dischi *blank* sono stati sottoposti direttamente al secondo trattamento dopo la pressatura, ci si aspettava di osservare quelle perdite in peso, diverse dai gas liberati dalle fibre, previste per gli altri campioni durante il primo trattamento. Si tratta dei gas derivanti dalla decomposizione della resina fenolica e dal rilascio di acqua da parte dell'ossido. In Figura 4.15 si mostra il confronto tra due curve di pressione relative a diverse coppie di campioni: una è quella mostrata in Figura 4.14, mentre l'altra contiene un *blank*.

Mentre le curve sono approssimativamente sovrapponibili nel tratto relativo alla carburizzazione, si osserva una notevole differenza nella parte iniziale. Infatti, la coppia

con il *blank* presenta un sensibile aumento di pressione ben al di sotto dei 1000 °C dovuto alle perdite in peso sopracitate.



Figura 4.16. Dischi ottenuti dopo il secondo trattamento con composizione: a) PP 3.2 mm 4 % e b) PP 1.6 mm 6 %

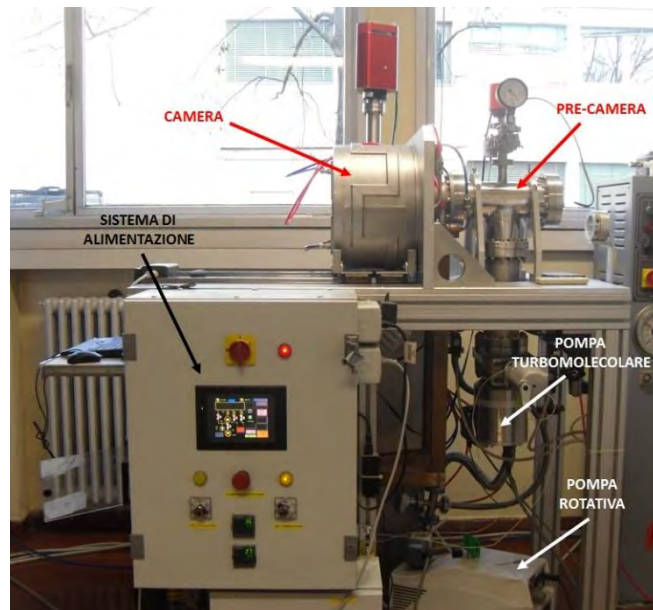
I campioni appena estratti dal forno hanno inizialmente un colore dorato (Figura 4.16a) che è tipico del carburo di lantanio e testimonia l'avvenuta reazione di riduzione dell'ossido. Dopo un breve tempo di esposizione all'aria i campioni cambiano colore fino a riprendere superficialmente quello scuro, tipico della miscela iniziale (Figura 4.16b). Anche dopo questo trattamento si osserva la formazione di cricche di cui si tratterà nel §4.4.5.

4.4.2.1 Il forno impiegato per il secondo trattamento

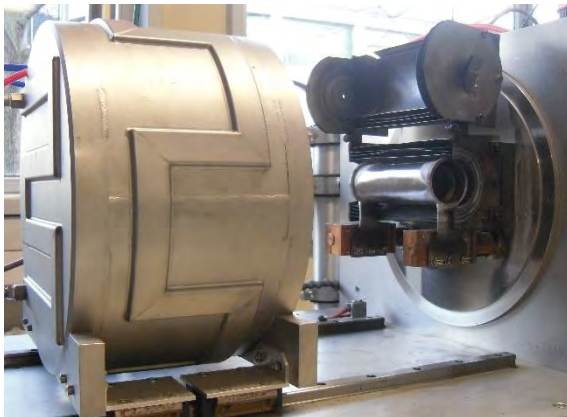
Per il secondo trattamento termico è stato impiegato un forno piuttosto complesso progettato e realizzato presso i Laboratori Nazionali di Legnaro, la cui configurazione è molto simile a quella della camera *target* progettata per la *facility SPES* (§1.4.2) In futuro si auspica di produrre il *target SPES* in questo forno e di trasferire poi direttamente all'interno della *facility* la *box* in grafite contenente i sette dischi. Nel complesso i suoi componenti principali sono una camera principale, un sistema di alimentazione elettrica, un sistema di generazione del vuoto e degli apparecchi per il controllo della pressione e temperatura opportunamente posizionati (Figura 4.17a).

La camera principale è costituita da un cilindro cavo montato su due guide per agevolarne l'apertura. Questa viene raffreddata per mezzo di due serpentine saldate sulla sua superficie esterna, nelle quali viene fatta scorrere acqua a temperatura ambiente. La camera contiene un riscaldatore in tantalio, di dimensioni analoghe a quello del progetto SPES, che viene scaldato per effetto Joule dai generatori di potenza cui è collegato tramite due morsetti di rame (Figura 4.17b). All'interno del riscaldatore è posta una camicia in grafite (*box*) nella quale si inseriscono i campioni per il

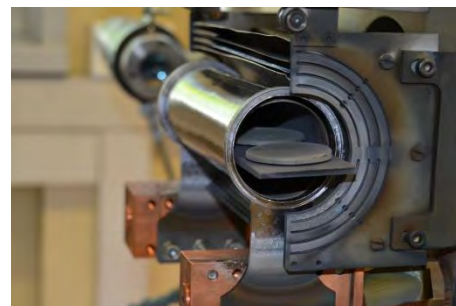
trattamento. Si possono introdurre due dischi alla volta che vengono appoggiati orizzontalmente su un'apposita piastrina, come mostra la Figura 4.17c.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17. Secondo trattamento: a) forno impiegato per la produzione dei campioni, b) interno della camera principale e c) inserimento dei campioni

La presenza della camicia in grafite ha lo scopo di evitare problemi di reattività chimica tra i carburi prodotti e il tantalio (si veda il §2.4.4). Inoltre, ha anche la funzione strutturale di aumentare la rigidità del riscaldatore il quale, pur essendo costituito di metallo refrattario, è comunque soggetto a fenomeni di deformazione a caldo.

Tuttavia, un riscaldatore di così grandi dimensioni non potrebbe raggiungere le temperature necessarie per la completa riduzione dell'ossido e sinterizzazione delle polveri se non fosse opportunamente schermato. Infatti, a questi valori di temperatura l'irraggiamento è il mezzo principale di trasmissione del calore ed è responsabile della dissipazione del calore verso l'esterno. Inoltre, le pareti interne della camera e le parti

meccaniche ad essa collegate non possono raggiungere temperature troppo elevate per non compromettere il corretto funzionamento del forno. Per questo motivo è stato ideato un apposito apparato schermante composto da più lamine in tantalio sovrapposte in posizione concentrica o laterale al riscaldatore, già visibili in Figura 4.17c. Queste sono ancorate ad un'apposita struttura, che ne garantisce la stabilità facilitandone inoltre l'apertura all'inserimento dei campioni, costituita dalla struttura rialzata visibile in Figura 4.17b.

Alle lamine si aggiungono due tappi in grafite che chiudono la *box*, come si può osservare da Figura 4.18 che riporta un'analisi agli elementi finiti della temperatura raggiunta al suo interno per una corrente di 800 A (Corradetti, 2009). Questa analisi conferma l'efficacia degli schermi che non solo diminuiscono la temperatura al di fuori della *box*, ma anche permettono una distribuzione di temperatura uniforme all'interno della stessa. La Figura 4.11 simula il trattamento di un solo campione posto in verticale e in essa vengono indicati gli schermi e i due tappi in grafite.

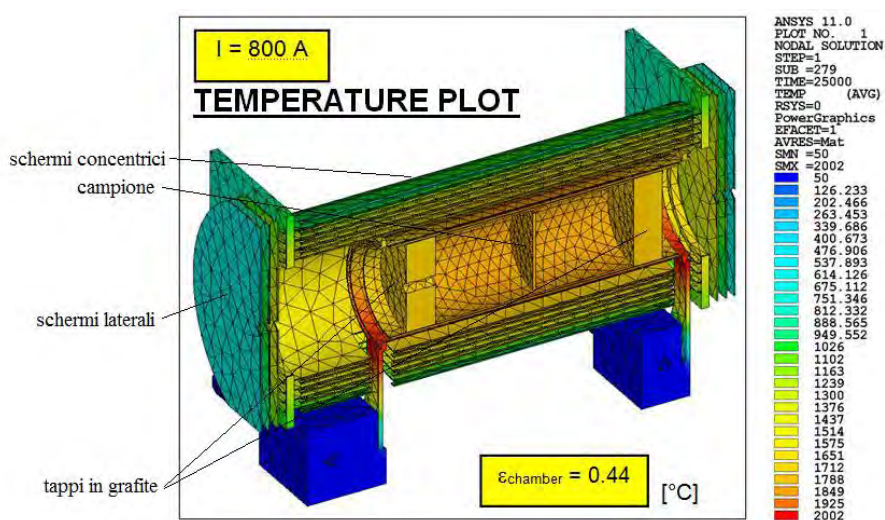


Figura 4.18. Distribuzione di temperatura risultante dall'analisi agli elementi finiti del riscaldatore con apposito apparato schermante (Corradetti, 2009)

Da un lato della camera principale è stata montata un'apposita finestra flangiata di vetro Kodial da cui un pirometro a doppia frequenza misurava la temperatura all'interno della *box*. A questo scopo sia gli schermi laterali che i tappi in grafite sono stati opportunamente forati. Il pirometro impiegato permetteva di misurare temperature superiori a 1000 °C consentendo di mantenere un controllo termico nella fase più delicata del processo: la reazione di riduzione e la sinterizzazione dei grani. Per aumentare i dati a disposizione sarebbe stato possibile sfruttare la presenza di un'altra finestra in vetro Kodial posteriore alla camera ed installare un pirometro che misurasse

la temperatura in un punto diverso dal primo. Se non bastasse vi sono anche due innesti verticali flangiati che avrebbero permesso l'inserimento di altre due termocoppie.

La camera è collegata anche ad un opportuno sistema da vuoto tramite un raccordo posteriore. Questo si compone di due pompe: una rotativa, necessaria a realizzare un pre-vuoto nella seconda pompa di 10^{-2} mbar, e una turbomolecolare in grado di creare un vuoto spinto, fino a 10^{-6} mbar, all'interno della camera principale. La pressione viene costantemente misurata sia direttamente all'interno della camera che nella pre-camera antecedente alle pompe tramite appositi rilevatori. Prima di avviare il trattamento si opera un degassaggio della camera e di tutta l'apparecchiatura per il vuoto fino ad ottenere un valore di pressione sufficientemente basso da garantire la riduzione in condizioni controllate.

Il riscaldamento della *box* è possibile grazie al sistema di alimentazione costituito da quattro generatori di corrente posti in parallelo che possono erogare fino ad un massimo di 1300 A di corrente e 10 V di tensione. Questi sono collegati al riscaldatore tramite due morsetti in rame e ad un computer che permette di controllarli mediante l'utilizzo di un *software* apposito, sviluppato in LabVIEW. Il programma consente di possibile impostare ed avviare la rampa del trattamento termico e durante il processo interviene direttamente sul sistema di alimentazione regolando tensione e corrente erogate per l'ottenimento di determinate temperature. Inoltre, la sua interfaccia grafica rende possibile conoscere i valori di potenza fornita, emissività, pressione e temperatura raggiunte nella camera durante il trattamento.

Infine, si sottolinea che con questo apparato si possono trattare anche campioni in posizione verticale, oltre che orizzontale, sostituendo la piastrina con un'apposita scatola in grafite. Questa è stata progettata con lo scopo di produrre simultaneamente i sette dischi del *target SPES* quando la *facility* sarà in funzione. La scatola di grafite è composta da due semicilindri cavi aventi delle estroflessioni interne, in grado di mantenere i campioni in posizione verticale (Figura 4.19) fissandoli in quattro punti.

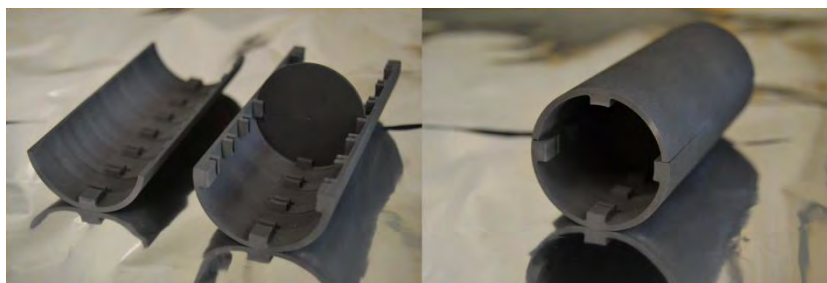


Figura 4.19. Scatola in grafite utilizzabile per trattamenti in posizione verticale

Pur essendo vantaggioso perché produce una distribuzione di temperatura molto più uniforme rispetto alla posizione orizzontale ed evita tensioni e conseguenti

deformazioni da ritiro (§4.4.5), il sistema descritto non è stato utilizzato nel corso di questo studio sperimentale. Infatti, avrebbe limitato la produttività del processo permettendo di trattare un solo campione per volta a causa del fatto che la compresenza di più dischi diminuisce l'efficacia del trattamento creando una disuniformità di temperatura tra gli stessi. Inoltre, il sistema non avrebbe permesso di trattare i campioni oggetto di questo lavoro in quanto è utilizzabile per campioni sottili, con spessore massimo di 1.5 mm.

4.4.3 Perdite in peso teoriche

Come già accennato, durante i trattamenti termici si assiste a sensibili perdite in peso da parte dei campioni, comprovate dal rilascio di sostanze gassose. In questo paragrafo verranno calcolate le perdite in peso teoriche per entrambi i trattamenti, mentre nel §5.2.3.1 queste saranno confrontate con quelle realmente ottenute nelle prove sperimentali.

Le perdite in peso considerate sono quelle relative ai due singoli trattamenti, indicate con $\Delta wt_{th,1}$ (%) e $\Delta wt_{th,2}$ (%), e quella finale, $\Delta wt_{th,tot}$ (%), tutte espresse in percentuale. In seguito si mostrano le formule utilizzate per calcolarle, considerando $m_{th,0}$ (g) la massa teorica iniziale del campione dopo pressatura, $m_{th,1}$ (g) la massa teorica che il campione dovrebbe presentare dopo il primo trattamento e $m_{th,2}$ (g) la massa teorica dopo il secondo.

$$\Delta wt_{th,1} = \frac{m_{th,0} - m_{th,1}}{m_{th,0}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

$$\Delta wt_{th,2} = \frac{m_{th,1} - m_{th,2}}{m_{th,1}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

$$\Delta wt_{th,tot} = \frac{m_{th,0} - m_{th,2}}{m_{th,0}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

Per il primo trattamento la determinazione delle perdite in peso è stata realizzata tramite apposite analisi termiche effettuate sui diversi reagenti che sono riportate in Appendice A.1. Da queste misure sono state ricavate le eventuali diminuzioni della massa fino alla temperatura massima di 1000 °C.

Si è osservato che le fibre sono completamente decomposte già a 500 °C con una resa del 100 %. Ciò significa che non rimane alcun residuo solido dalla loro degradazione che si può definire totale. Oltre alle fibre, si assiste alla decomposizione della resina fenolica che a 1000 °C lascia approssimativamente un residuo carbonioso pari al 45 % della sua massa. In realtà ulteriori piccole perdite si riscontrano fino a 1200 °C ma saranno considerate trascurabili. Infine, si è osservata una piccola perdita del 3.5 % in

peso dovuta al rilascio di acqua da parte dell'ossido di lantanio che è molto reattivo con essa e tende ad assorbirla. Come già sottolineato nell'appendice, questo valore è variabile con il tempo di esposizione del reagente all'atmosfera. Si è ipotizzato che sia stato uno dei fattori determinanti per l'aumento delle perdite in peso sperimentali registrate nel tempo (si veda il §5.2.3.1).

Sulla base di queste informazioni in Tabella 4.5 vengono presentate le perdite in peso teoriche calcolate per il primo trattamento, $\Delta wt_{th,1}$, e le frazioni percentuali di perdita in peso che riguardano le sole fibre. Il campione *blank* non compare perché non subisce il primo trattamento ma viene sottoposto direttamente al secondo.

Le perdite in peso sono crescenti con la percentuale di fibre e perciò ci si aspetta che i campioni a maggior frazione di fibre riportino una massa minore dopo il primo trattamento. Dalla tabella si comprende come una parte importante delle perdite in peso durante il primo trattamento sia amputabile alla decomposizione delle fibre, in particolare per campioni ad elevata percentuale di fibre in cui tale perdita costituisce la frazione maggiore.

Tabella 4.5. Perdite in peso teoriche dopo il primo trattamento e frazione percentuale delle perdite in peso relative alle fibre

$wt_{nom,f}$ (%)	$\Delta wt_{th,1}$ (%)	Perdita in peso relativa delle fibre (%)
2	5.42	36.21
4	7.23	53.17
6	8.98	63.00
8	10.67	69.42
10	12.29	73.95

Per quanto riguarda il secondo trattamento il calcolo delle perdite in peso è stato molto più semplice perché riguarda la sola reazione di riduzione con conseguente produzione di CO considerando nulla la perdita in peso relativa al rilascio di acqua da parte dell'ossido. In realtà, nel tempo intercorso tra i due trattamenti potrebbe averne assorbita ancora data l'impossibilità di conservare i campioni in un ambiente del tutto controllato (§4.5).

Una volta eliminate le fibre, i campioni hanno tutti teoricamente massa decrescente con la percentuale di fibre, ma la perdita in peso è la stessa. Infatti, considerando che la reazione di riduzione (4.1) sia completa, in percentuale tutti i campioni perdono il 18.02 % della loro massa per il rilascio di CO proporzionalmente alle moli presenti di ossido e grafite.

L'unica eccezione è il *blank* che viene sottoposto solo al secondo trattamento e perciò nel calcolo della perdita in peso devono essere considerati anche il rilascio di acqua da parte dell'ossido e la decomposizione della resina, già osservati nel grafico di Figura

4.15. La sua perdita in peso relativa al secondo trattamento si può perciò identificare con la perdita in peso totale che equivale al 20.91 %.

Infine, in Tabella 4.6 si mostrano le perdite in peso totali, $\Delta wt_{th,tot}$, in funzione della frazione di fibre. A fianco sono riportate le frazioni della massa persa nel primo e secondo trattamento, indicate rispettivamente con $\Delta m_{th,1}$ (%) e $\Delta m_{th,2}$ (%), calcolate rispetto alla massa totale persa. Queste mostrano come la perdita maggiore di massa si abbia nel secondo trattamento. Solo per elevate percentuali di fibre le perdite relative al primo e secondo trattamento diventano comparabili.

Tabella 4.6. *Perdite in peso teoriche totali e frazioni di massa persa dopo il primo e secondo trattamento*

$w_{t_{nom,f}}$ (%)	$\Delta wt_{th,tot}$ (%)	$\Delta m_{th,1}$ (%)	$\Delta m_{th,2}$ (%)
0 (<i>blank</i>)	20.91	16.85	83.15
2	22.46	24.11	75.89
4	23.95	30.20	69.80
6	25.39	35.39	64.61
8	26.77	39.86	60.14
10	28.10	43.75	56.25

Come si può osservare, le perdite in peso totali sono sostanziali per tutti i campioni. Questi dati giustificano in parte la formazione di cricche a seguito dei trattamenti, come verrà spiegato nel §4.4.5.

4.4.4 Evoluzione della porosità

Lo scopo di questo lavoro sperimentale è quello di creare *target* ad elevata porosità interconnessa per la *facility SPES* al fine di incrementarne le proprietà di rilascio. In questo paragrafo verrà descritta in modo generale l'evoluzione della porosità attesa per i campioni realizzati in modo da completare la descrizione dei trattamenti termici e degli effetti da essi prodotti. Poi, nel §5.2.4 si commenteranno le caratteristiche della porosità realmente ottenuta sulla base dei dati sperimentali.

Di fatto, il verde pressato presenta già una sua naturale porosità dovuta proprio all'impiego delle polveri e connessa con il loro grado di impaccamento dopo pressatura. A questi pori se ne aggiungono altri a seguito del rilascio di gas durante il primo trattamento.

Alcuni gas sono liberati localmente, come nel caso delle fibre portate a decomposizione, con conseguente formazione di pori di dimensioni macroscopiche, pari a quelle delle fibre, come si osserverà nel §5.2.4.3. Questi hanno una morfologia ben definita e sono responsabili dell'incremento del grado di interconnessione della porosità presente. Ci si

attende che la quantità di macropori formatisi aumenti con la percentuale di fibre presenti, l'interconnessione e la lunghezza dei pori con la lunghezza delle fibre.

Tuttavia, in entrambi i trattamenti si assiste anche ad un rilascio di gas non localizzato che genera una porosità più estesa su tutto il campione, non per forza interconnessa e, come si avrà modo di dimostrare nel §5.2.4.2, di dimensioni micro e mesoscopiche. Per il primo trattamento, si tratta dei gas prodotti per decomposizione della resina fenolica e rilascio di acqua da parte dell'ossido. Nel secondo trattamento, invece, è la reazione di riduzione a rilasciare una significativa quantità di gas, maggiore rispetto al primo trattamento (si veda la Tabella 4.6).

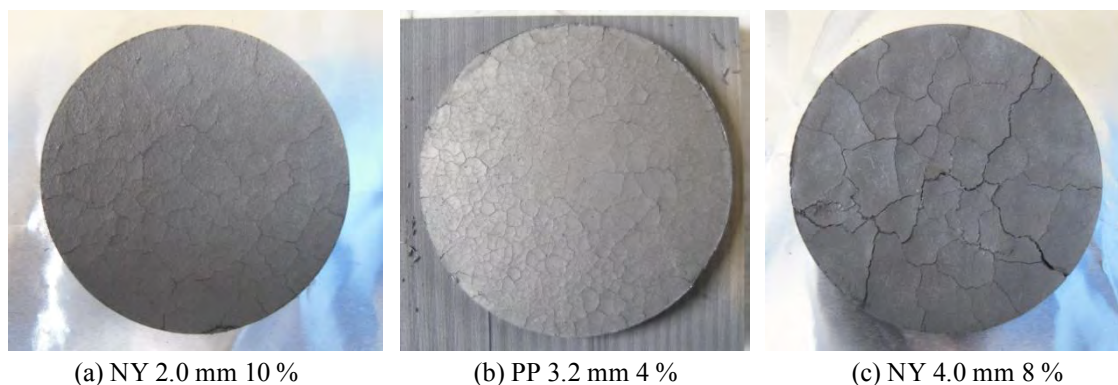
Allo stesso tempo, oltre a rilasciare il gas il disco sinterizza e di conseguenza riduce i vuoti presenti attraverso la crescita dei grani provocata dalla diffusione atomica che diventa determinante ad alte temperature. Questi spostamenti atomici rendono più probabile il riempimento dei pori più piccoli rispetto ai macropori derivanti dalle fibre. Per di più, il tempo e la temperatura del secondo trattamento sono stati impostati in modo da evitare un eccessivo ingrossamento dei grani, come già riportato nel §4.4.2.

In sintesi, il grado di porosità finale ottenuto per i dischi risulta dalla combinazione tra il processo di rilascio dei gas e di sinterizzazione.

4.4.5 Cricche e deformazioni da trattamenti termici

Oltre alla cricche di delaminazione, documentate nel §4.3.2.1, si è osservata l'insorgenza di nuove crepe a seguito dei trattamenti termici, già ben visibili nelle foto mostrate in Figura 4.12 e 4.16. La presenza di crepe così vistose mina seriamente la resistenza meccanica dei campioni causando il distacco frequente di alcuni pezzi e rendendone difficoltosa la manipolazione. Inoltre, viene compromessa l'affidabilità dei risultati delle misure sperimentali effettuate sui dischi dopo i trattamenti.

Tuttavia, a differenza di quelle da delaminazione, il numero e la lunghezza delle cricche formatesi cresce con la percentuale e la lunghezza delle fibre impiegate. Perciò, questo fenomeno si manifesta soprattutto con le fibre più lunghe (PP 3.2 mm, NY 4.0 mm e PP 6.0 mm), in forma preoccupante per le fibre di 6.0 mm, come sarà descritto nel §4.4.5.1. A titolo di esempio si riportano le foto di tre dischi prese dopo il secondo trattamento con le relative composizioni. Si può osservare come le cricche compaiano già per campioni con le fibre più corte ad elevate percentuali di fibre (Figura 4.20a), così come per i dischi con le fibre più lunghe sia per piccole che per grandi frazioni di fibre (Figura 4.20b e c).



(a) NY 2.0 mm 10 %

(b) PP 3.2 mm 4 %

(c) NY 4.0 mm 8 %

Figura 4.20. *Dischi ottenuti dopo il secondo trattamento e relative composizioni*

Le cause di questo fenomeno sono state individuate nella fuoriuscita di un'elevata quantità di gas, testimoniata dalla perdita in peso totale riportata in Tabella 4.6, e nelle tensioni termiche cui il campione è soggetto durante i trattamenti. I gas prodotti non riescono a fuoriuscire abbastanza velocemente dai pori presenti, così aumentano la pressione all'interno del disco generando delle tensioni tali da produrre le cricche dalle quali vengono definitivamente liberati. Queste ultime possono essere generate anche da gradienti di temperatura nel disco dovuti ad un riscaldamento non uniforme, e dalla presenza di tensioni vincolari nella superficie di contatto con le piastrine di appoggio.

Per spiegare il motivo per cui tali cricche si formano preferenzialmente per elevate percentuali e lunghezze delle fibre si è supposta la presenza di pori di dimensioni molto maggiori rispetto a quelli prodotti da una singola fibra. In precedenza si è osservato che le fibre tendono a raggrupparsi in mazzetti e quelle più lunghe formano dei grovigli nella miscela risultando difficili da disperdere. Entrambi i fenomeni verranno confermati dalle misure sperimentali nel §5.2.2. Una volta rimosse le fibre, questi raggruppamenti lasciano dei vuoti di dimensioni tali da diminuire sensibilmente la sezione resistente del materiale e determinare localmente una zona di concentrazione dello sforzo facilitando così la formazione di nuove cricche. Questi vuoti ravvicinati possono facilmente coalescere per applicazione di uno sforzo minimo portando alla formazione di una cricca macroscopica.

Dato che i campioni prodotti devono garantire una certa resistenza meccanica per esigenze applicative e di manipolazione, la presenza di queste cricche comporterebbe lo scarto dei dischi aventi elevata percentuale e lunghezza delle fibre. Di fatto, lo spessore finale dei dischi è al massimo di 2.5 mm (§5.2.3.2), perciò potrebbero essere impiegate fibre di lunghezza minima, tale da permettere l'interconnessione tra le superfici dei dischi. In quest'ottica, le fibre di polipropilene da 1.6 mm e di nylon da 2.0 mm soddisfano tale condizione, mentre le fibre da 3.2, 4.0 e 6.0 mm hanno una lunghezza eccessiva.

Oltre alla scelta appropriata delle fibre e delle loro percentuali, una soluzione ulteriore potrebbe essere l'impostazione di rampe di temperatura più lente sia a riscaldamento che a raffreddamento. In questo modo il gas uscirebbe dal campione più lentamente e così diminuirebbe la pressione generata nel disco evitando la formazione delle cricche.

Infine, le tensioni termiche sono responsabili anche dell'incurvamento dei dischi, osservato già dopo il primo trattamento, come nota dalle foto di Figura 4.21. Ciò deriva dalla posizione orizzontale dei campioni che vengono appoggiati su apposite piastrine durante i trattamenti e così la loro superficie inferiore rimane vincolata ad esse. Questo vincolo impedisce al disco di espandere liberamente il proprio volume durante i trattamenti (§5.2.3.2), e ne provoca l'incurvamento.



Figura 4.21. *Dischi incurvati dopo il primo trattamento*

Questo problema potrebbe essere risolto posando un letto di polvere sotto ai dischi durante il trattamento in modo da svincolare il disco dalla piastrina e permettergli di espandere il proprio volume. Una soluzione ancor più ottimale sarebbe la collocazione dei campioni in posizione verticale durante i trattamenti. Tuttavia, questa condizione presuppone la progettazione di nuovi crogioli appositi e limita il numero di campioni inseribili nel forno, come nel caso della scatola in grafite descritta per il forno del secondo trattamento (§4.4.2.1).

4.4.5.1 Scarto dei campioni 6.0

Come è già stato accennato, i dischi con fibre lunghe 6.0 mm presentavano crepe di dimensioni notevoli a seguito dei trattamenti causandone una fragilità eccessiva. A conferma di ciò vengono riportate in Figura 4.22 le foto di tutti i campioni con fibre di 6.0 mm ottenuti al termine del secondo trattamento.

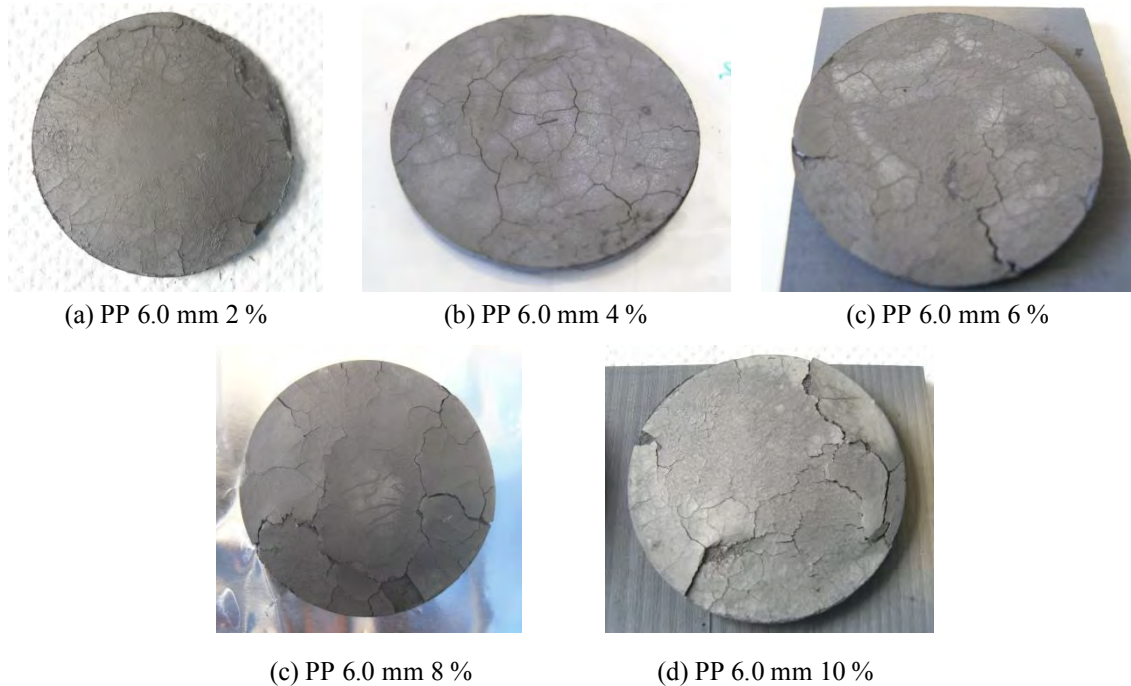


Figura 4.22. *Dischi con fibre PP 6.0 mm ottenuti dopo il secondo trattamento e relative composizioni*

Poiché il grado di danneggiamento dei campioni era molto elevato e avrebbe compromesso le misure successive, i dischi con fibre di 6.0 mm sono stati scartati dall'analisi sperimentale. Perciò, non saranno più considerati nelle misure di caratterizzazione riportate nel Capitolo 5, ad eccezione di un'analisi esplorativa della loro microstruttura effettuata con il *SEM*.

4.5 Conservazione dei campioni

I campioni ottenuti durante i diversi passaggi del processo di produzione dei dischi sono stati conservati in condizioni protette. Questa precauzione si è dimostrata necessaria a causa dell'elevata reattività del carburo e dell'ossido di lantanio, documentata rispettivamente nel §3.2.2 e nell'Appendice A.1. Entrambi, infatti, sono molto reattivi con l'acqua che causa una rapida e sensibile degradazione del campione che comporta la perdita di resistenza meccanica e, nei casi più estremi, lo sbriciolamento autonomo del disco pressato. Questo fenomeno è testimoniato anche dal repentino cambio di colore dei campioni in carburo rilevato dopo il secondo trattamento (si veda la Figura 4.16). Perciò, non sono stati conservati solo i dischi ottenuti dopo il secondo trattamento, ma anche quelli ottenuti dalla pressatura e dal primo trattamento.

A questo scopo sono stati impiegati due essiccatori e una pompa rotativa, come mostrato in Figura 4.23. La pompa è collegata alle campane degli essiccatori e produce all'interno di esse un vuoto dell'ordine dei 10^{-3} mbar.



Figura 4.23. Essiccatori impiegati per la conservazione dei campioni e tubi di collegamento con la pompa rotativa

Purtroppo, il vuoto prodotto dalla pompa rotativa non è abbastanza spinto da garantire una conservazione duratura dei campioni. Infatti, si è osservato che dopo un certo tempo i dischi mostravano comunque i segni di degradazione descritti. Un esempio è il grafico di Figura 4.14 in cui la coppia di campioni presenta un picco di pressione a 300 °C relativo al rilascio di acqua da parte dell'ossido, nonostante i dischi siano stati conservati come detto. Per questo motivo si è cercato di effettuare le misure di caratterizzazione sui dischi a breve tempo dal secondo trattamento. Le misure condotte su campioni conservati per più di tre mesi negli essiccatori non sono state ritenute valide.

4.6 Conclusioni

In questo capitolo è stata introdotta l'attività sperimentale presentata in questa tesi descrivendo il processo di produzione di campioni di LaC_x in cui sono state inserite delle fibre polimeriche lunghe di polipropilene e nylon come *filler* sacrificali.

Per la sintesi di LaC_x si è ricorsi alla reazione di riduzione carbotermica di polveri di ossido di lantanio e grafite. Le polveri sono state macinate finemente con l'aggiunta di una piccola quantità di resina fenolica come legante. Alla miscela sono state aggiunte le fibre in percentuali differenti e l'insieme è stato ulteriormente mescolato. In seguito, la miscela ottenuta è stata pressata per ottenere dei dischi e i campioni sono stati sottoposti a due trattamenti termici diversi. Il primo è servito a decomporre le fibre sacrificali

generando un elevato grado di porosità, mentre il secondo ha permesso di innescare la riduzione producendo LaC_x e di sinterizzare le polveri.

Capitolo 5

Caratterizzazione dei dischi di LaC_x

Questo capitolo è dedicato alla caratterizzazione dei dischi prodotti che è stata effettuata tramite una serie di misure sperimentali condotte sui campioni nel corso di diversi stadi del processo di produzione. Da queste è stato possibile valutare alcune proprietà del materiale, in particolare la sua porosità e permeabilità. Altre misure sono servite ad esaminare l'efficienza di alcuni stadi della produzione, come la macinazione e i trattamenti termici. Inizialmente, verranno descritti i metodi e gli strumenti utilizzati per le misure, in seguito si forniranno i risultati ottenuti che verranno commentati e confrontati in modo più approfondito.

5.1 Strumenti e misure di caratterizzazione

Gli strumenti impiegati per caratterizzare i campioni sono i seguenti:

- bilancia di precisione,
- calibro,
- microscopio a scansione elettronica (Scanning Electron Microscopy, *SEM*),
- permeametro,
- analizzatore di fisisorbimento,
- picnometro ad elio.

La bilancia utilizzata (*Sartorius Extend*) permette di pesare fino ad un massimo di 500 g, con una precisione fino alla terza cifra decimale. Il calibro (960 D USAG), invece, è stato impiegato per misurare le dimensioni del disco, ovvero il suo diametro e spessore, e restituisce valori fino alla seconda cifra decimale. Infine, il microscopio è il modello Vega3 XM (Tescan), equipaggiato di spettroscopia EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Per le analisi di microscopia la tensione del fascio è stata impostata a 10 V e la distanza dal campione a circa 15 mm. A causa della maggior complessità gli altri strumenti ed il relativo funzionamento verranno descritti meglio in paragrafi dedicati.

Le misure effettuate sono servite sia per caratterizzare i reagenti, come le fibre e la miscela corrispondente, sia per caratterizzare i dischi veri e propri. Nel primo caso è stata condotta un'indagine preliminare al *SEM* sulle fibre prima e dopo la macinazione con la grafite per valutare l'impatto di questo processo sull'integrità delle fibre.

Diversamente, tutte le altre misure sono state effettuate sui dischi già pressati, a partire dallo stadio di pressatura e in diversi momenti successivi. In Tabella 5.1 vengono riassunte tutte le misure compiute sui dischi con indicazione degli strumenti utilizzati e del momento in cui sono state effettuate. A questo proposito si è considerato che i dischi siano sottoposti a tre *step* di produzione: pressatura, primo trattamento e secondo trattamento.

Tabella 5.1. *Tabella riassuntiva delle misure condotte sui dischi pressati e degli strumenti impiegati*

Misura	Strumento	Fase di misura
Peso	Bilancia	Dopo pressatura, primo e secondo trattamento
Dimensioni	Calibro	Dopo pressatura, primo e secondo trattamento
Permeabilità	Permeometro	Dopo secondo trattamento
Microscopia	SEM	Dopo permeabilità
Fisisorbimento	analizzatore di fisisorbimento	Dopo permeabilità
Porosità	Picnometro ad elio	Dopo permeabilità

Dalla tabella si può osservare che alcune misure sono state prese dopo ogni singolo passaggio, come il peso del campione e le sue dimensioni. Per motivi di reattività del carburo di lantanio, subito dopo il secondo trattamento tutti i campioni sono stati sottoposti ad una misura di permeabilità (§5.1.1) in cui si utilizza il disco intero. In seguito ad essa i campioni sono stati distrutti per effettuare altre misure, come l'analisi SEM, le misure di fisisorbimento e la picnometria ad elio.

5.1.1 Permeabilità (Innocentini et al., 2005)

La permeabilità è una proprietà che misura la facilità con la quale un fluido passa attraverso i pori di un certo materiale per azione di un gradiente di pressione. Dalla definizione si deduce che questa grandezza è un indice diretto del grado di interconnessione dei pori di un materiale e perciò è stata accuratamente misurata per i *target* prodotti in questo lavoro sperimentale.

La prima equazione che venne formulata sulla permeabilità è la legge di Darcy (5.1) in cui il gradiente di pressione è direttamente proporzionale alla velocità di ingresso del fluido, v (m/s), calcolata dal rapporto tra la portata volumetrica del fluido, Q (m³/s), e la sezione del materiale attraversato, A (m²), come riporta la (5.2). Il gradiente di pressione lungo la direzione dello scorrimento, dP/dx (Pa/m), ha segno opposto alla velocità dal momento che il fluido si muove dalla zona a pressione maggiore verso quella a pressione minore. Il coefficiente di proporzionalità tra le due grandezze è il rapporto tra μ (Pa·s), viscosità assoluta del fluido (si veda l'Appendice A.3), e k_l (m²) denominata "permeabilità darciana".

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v \quad (5.1)$$

$$v = \frac{Q}{A} \quad (5.2)$$

La legge lineare di Darcy presentò ben presto alcuni evidenti limiti perché considerava che il fluido sottoposto al gradiente di pressione scorresse in regime laminare sotto l'azione delle sole forze viscosse (Appendice A.3). Infatti tale formula era stata ottenuta compiendo una serie di esperimenti su fluidi con velocità molto basse, per cui tale condizione veniva soddisfatta. Infatti, si osservava che per elevate velocità dei fluidi si creavano moti non laminari e il gradiente di pressione risultava sottostimato (Tabaroni, 2006).

Per questo motivo pochi anni dopo Forchheimer formulò la nuova equazione (5.3) che si può considerare una correzione ed un'estensione della legge di Darcy e che si dimostrò più congruente con i dati sperimentali. Il gradiente di pressione ha un andamento parabolico in funzione della velocità grazie all'aggiunta un termine quadratico che rappresenta il contributo del flusso turbolento dovuto all'azione delle forze di inerzia (Appendice A.3). In questo termine compaiono la densità del fluido, ρ (g/cm^3), e k_2 (m) che prese il nome di permeabilità "non-darciana".

$$-\frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_1} v + \frac{\rho}{k_2} v^2 \quad (5.3)$$

I due coefficienti k_1 e k_2 misurano entrambi la permeabilità del mezzo al passaggio del fluido, infatti a parità di gradiente di pressione elevate k_1 e k_2 determinano un aumento della velocità di passaggio del fluido. Il valore di queste grandezze dipende unicamente dalle proprietà strutturali del mezzo poroso, perciò si può considerare costante e indipendente dalle condizioni del fluido passante. La letteratura è ricca di modelli analitici empirici o semi-empirici per il calcolo dei coefficienti di permeabilità in funzione di alcune proprietà del mezzo, come la porosità, la tortuosità, le dimensioni dei pori e molti altri.

L'integrazione del gradiente di pressione nelle due equazioni precedenti dipende dalla comprimibilità del fluido perché, a differenza dei liquidi, gas e vapori possono espandere lungo il percorso. In questo modo la velocità in uscita del fluido è maggiore di quella all'ingresso e ciò può causare una modificazione nella caduta di pressione. Questo effetto risulta più pronunciato con materiali poco porosi, ma può essere non trascurabile anche con materiali più porosi a seconda del loro spessore e della pressione e velocità del fluido. In generale è bene tenerne conto per ottenere valori quanto più congruenti con la realtà sperimentale. Per fluidi comprimibili l'integrazione delle equazioni precedenti restituisce la (5.4) e la (5.5). P_i (Pa) è la pressione del fluido in

ingresso, P_o (Pa) in uscita, P (Pa) la pressione di riferimento del gas (solitamente P_i o P_o) e L (m) lo spessore medio attraversato dal fluido. Per comodità la parte del gradiente di pressione integrato viene denominata ΔP (Pa/m), come mostrato nella (5.6)

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v \quad (5.4)$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v + \frac{\rho}{k_2} v^2 \quad (5.5)$$

$$\Delta P = \frac{P_i^2 - P_o^2}{2PL} \quad (5.6)$$

Come è già stato detto, la legge di Darcy è valida in un regime di flusso viscoso, mentre quella di Forchheimer quando intervengono dei flussi turbolenti per azione delle forze inerziali. A definite condizioni (fluido, mezzo poroso, etc.) può capitare che uno dei due regimi sia preponderante rispetto all'altro. Ciò accade, ad esempio, a valori di velocità molto basse, in cui il termine quadratico nell'equazione di Forchheimer perde di importanza rispetto a quello lineare, o a velocità molto alte in cui accade l'inverso. Questo effetto si può capire meglio osservando la Figura 5.1 che mostra come a basse velocità l'andamento delle curve di Darcy e Forchheimer sia sostanzialmente sovrapponibile e lineare, mentre si nota una maggiore discrepanza a velocità elevate. In questi casi è più opportuno riferirsi ad uno dei due coefficienti per predire la permeabilità del materiale.

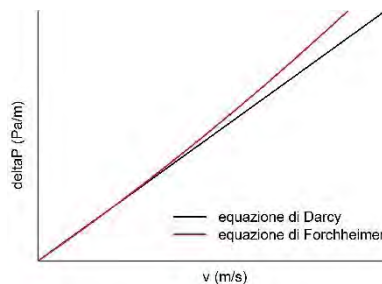


Figura 5.1. Curve lineare e parabolica del gradiente di pressione in funzione della velocità del fluido derivate rispettivamente dalle equazioni di Darcy e Forchheimer

In realtà, la sola velocità del fluido non è un parametro assoluto per la determinazione di un regime laminare o turbolento, come dimostrano gli esempi riportati da Innocentini *et al.* (2005). Infatti, nelle equazioni precedenti compaiono anche altri termini che possono influenzare sensibilmente il peso dei termini lineare o quadratico.

La definizione di un criterio per classificare il regime di un fluido fu piuttosto controversa e portò all'introduzione di nuove grandezze come il numero di Reynolds e il numero di Reynolds interstiziale che è una variazione del primo e tiene conto di come la microstruttura del materiale influisca sul regime del fluido. Tuttavia, il numero di

Forchheimer recentemente formulato ha permesso di eliminare con successo una serie di incongruenze riscontrate nei criteri precedenti. Si tratta di un parametro adimensionale esplicitato con la (5.7) che esprime efficacemente il rapporto tra il flusso laminare e turbolento tramite il rapporto k_1/k_2 . Inoltre, sostituendolo nell'equazione di Forchheimer è possibile riscriverla in modo semplice con la (5.8). Da essa si ricavano le equazioni (5.9) e (5.10) che mostrano la relazione diretta tra questo numero ed il rapporto tra il gradiente di pressione generato rispettivamente dalle forze viscosi o inerziali e quello totale.

$$Fo = \frac{\rho v}{\mu} \left(\frac{k_1}{k_2} \right) \quad (5.7)$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v (1 + Fo) \quad (5.8)$$

$$\frac{\Delta P_{visc}}{\Delta P_{tot}} = \frac{1}{1 + Fo} \quad (5.9)$$

$$\frac{\Delta P_{iner}}{\Delta P_{tot}} = \frac{Fo}{1 + Fo} \quad (5.10)$$

Per $Fo \ll 1$ il fluido è in regime laminare ed il contributo delle forze inerziali è trascurabile: approssimativamente si ha che $\Delta P_{tot} = \Delta P_{visc}$ e la legge di Darcy dà risultati congruenti con quelli sperimentali. Analogamente, per $Fo \gg 1$ gli effetti viscosi sono trascurabili, il moto del fluido è turbolento per cui si può dire che $\Delta P_{tot} = \Delta P_{iner}$ e l'equazione di Forchheimer si può approssimare alla (5.11).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\rho}{k_2} v^2 \quad (5.11)$$

In condizioni intermedie entrambi i termini sono vanno tenuti in considerazione, perciò l'equazione di Forchheimer completa è la più adatta a rappresentare il fenomeno. La Figura 5.2 riporta efficacemente l'influenza del valore del numero di Forchheimer rispetto alle forze in gioco, secondo le equazioni (5.9) e (5.10) prese come riferimento. In ultima istanza, è bene puntualizzare che il passaggio di un fluido è una situazione radicalmente diversa dal moto stocastico degli isotopi attraverso i pori (§2.2.2) a cui sono soggetti i *target SPES*. È lecito chiedersi se il valore dei coefficienti k_1 e k_2 ha ancora un significato nelle estreme condizioni di temperatura e pressione (circa 10^{-4} mbar e 2000 °C) del *target* (Biasetto *et al.*, 2013).

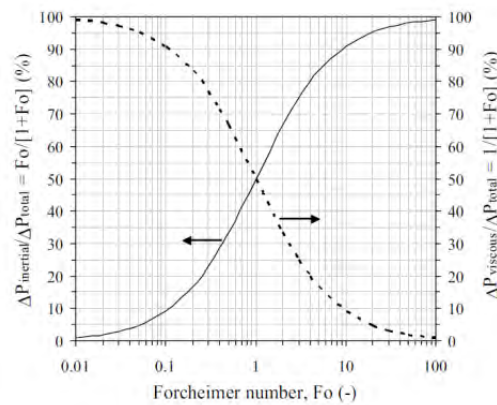


Figura 5.2. Andamento dei gradienti di pressione rispettivamente delle forze viscose ed inerziali in funzione del numero di Forchheimer (Innocentini et al., 2005)

Le equazioni mostrate in precedenza sono tutte basate sull'assunzione di Navier - Stokes secondo cui un fluido può essere modellato come un continuo deformabile. Quest'ipotesi viene meno per gas rarefatti il cui libero cammino medio¹¹, λ (m), è comparabile con le dimensioni dei pori attraversati, d_p (m), così da rendere molto più probabile l'urto delle particelle con le pareti piuttosto che con altre particelle. Questo tipo di flusso viene definito "molecolare" (M. Knudsen, 1934) e ad esso vanno applicate equazioni di tipo quantistico.

Un parametro che discrimina la validità dell'ipotesi di fluido continuo è il numero di Knudsen (K_n) adimensionale, calcolato con la (5.12). Il libero cammino medio si calcola con la (5.13) in cui k_b è la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta, p la pressione del gas e σ (m) il diametro di collisione della particella che è uguale al doppio del suo raggio ipotizzando che abbia forma sferica. L'approccio del fluido continuo è valido per $K_n < 0.1$, per $0.1 < K_n < 10$ si ha una regione di transizione, infine per $K_n > 10$ il regime è molecolare.

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (5.12)$$

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p} \quad (5.13)$$

Per capire la differenza tra le condizioni operative cui si effettua la misura e quelle di esercizio del *target*, in Figura 5.3 si mostra un grafico in cui sono riportate le aree di pressione e temperatura relative ai due casi.

¹¹ Il libero cammino medio di una molecola è definito come la distanza media che essa percorre prima di collidere con un'altra molecola.

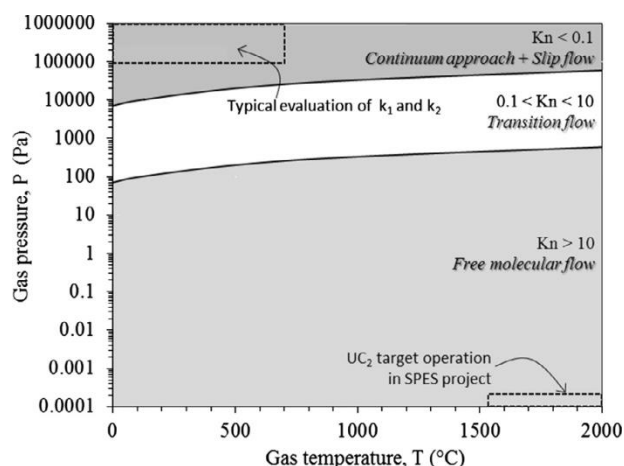


Figura 5.3. Intervalli di pressione e temperatura e relativi regimi fluidodinamici con indicazione delle condizioni operative del target SPES (Biasetto et al., 2013)

Al di là dei limiti sopracitati, la misura di permeabilità risulta comunque utile per valutare il grado di interconnessione dei pori presenti nel *target*. Infatti, sia Hy et al. (2012) sia le simulazioni numeriche di Mella (2013) hanno dimostrato che l'interconnessione è un fattore discriminante per valutare il tempo e perciò la resa di rilascio isotopico.

5.1.1.1 Misura di permeabilità

Ci sono oggi a disposizione numerosi dispositivi con i quali è possibile misurare la permeabilità di un materiale, la scelta di uno o dell'altro dipende principalmente dalle proprietà del campione. Infatti, ci sono apparecchi adatti a materiali molto porosi, in cui si usano i liquidi per meglio valutare il contributo preponderante dei moti turbolenti, o a materiali poco porosi, in cui si impiegano dei gas inerti.

La prova consiste nel forzare un certo fluido a passare attraverso il materiale poroso in regime stazionario. Lo strumento che supporta queste operazioni viene detto "permeometro". Poiché nelle misure effettuate è stato impiegato un fluido comprimibile, ovvero l'argon, verrà presentata in seguito la procedura per la misura della permeabilità di un campione.

L'area di passaggio del fluido, A , e lo spessore medio, L , del campione vengono misurate prima della prova. Durante il test appositi sensori registrano i valori di $(P_i - P_o)$ e la portata Q viene misurata con un flussimetro. Si raccolgono, quindi, un certo numero di coppie di valori di portata e di variazione di pressione e da essi si calcolano i corrispettivi v e $\Delta P/L$ secondo la (5.2) e la (5.6), valida per fluidi comprimibili. Le coppie di dati ottenuti vengono riportate come punti di un grafico ΔP in funzione di v , come quello riportato in Figura 5.4. Con i punti a disposizione si realizza un *fitting* con una curva parabolica che rappresenta l'equazione di Forchheimer e perciò ha la forma

della (5.14). Dai coefficienti a e b ottenuti con l'interpolazione si applica la (5.5) ricavando il valore di k_1 e k_2 con la (5.15) e (5.16).

$$\frac{\Delta P}{L} = av + bv^2 \quad (5.14)$$

$$k_1 = \frac{\mu}{a} \quad (5.15)$$

$$k_2 = \frac{\rho}{b} \quad (5.16)$$

Per il calcolo dei coefficienti di permeabilità è importante tener conto della variazione di ρ e μ in dipendenza dalla temperatura e della pressione del fluido. Ad esempio, nel caso di misure di permeabilità condotte ad alte temperature la densità diminuisce in modo sostanziale all'aumentare della temperatura.

Nel caso dell'argon le formule correttive utilizzate sono la (5.17) e la (5.18) tratte da Corradetti (2013), in cui PM (g/mol) è il peso molecolare del gas, T la temperatura del gas all'uscita del campione espressa in °C ed R la costante dei gas ideali pari a 62.364 L·mmHg/K·mol. P_o è la pressione del gas in uscita in mmHg che per semplicità viene approssimata alla pressione atmosferica durante tutta la misura.

$$\rho = \frac{PM}{R} \frac{P_o}{T + 273} \quad (5.17)$$

$$\mu = 0.0208762 + 7.02190 \cdot 10^{-5} T - 3.30712 \cdot 10^{-8} T^2 + 1.19960 \cdot 10^{-6} P_o + 7.24294 \cdot 10^{-10} P_o^2 \quad (5.18)$$

Come esempio si riportano due curve sovrapposte in Figura 5.4 di due misure realmente effettuate sui *target* prodotti. I punti rappresentano i dati raccolti sperimentalmente sui quali è stato realizzato il *fitting* parabolico rappresentato dalle linee nere. Come si evince dall'equazione di Forchheimer, il materiale con la curva posta più in alto è il meno permeabile dei due. A conferma di ciò si riportano i valori di k_1 e k_2 ricavati dalla curva di interpolazione. I valori ottenuti sono confrontabili per diversi materiali nei casi in cui la misura di permeabilità sia stata effettuata per analoghi intervalli di v e ΔP .

Considerando la massima velocità per i punti interpolati è possibile calcolare il valore massimo del numero di Forchheimer (5.7). In base ad esso è possibile stabilire quale dei due coefficienti calcolati sia più predittivo della permeabilità effettiva del materiale sulla base del tipo di regime fluidodinamico che caratterizza il flusso.

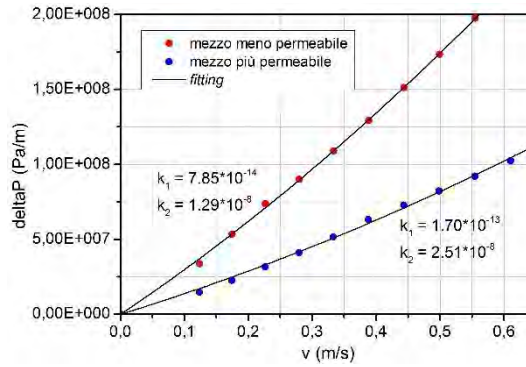


Figura 5.4. Esempio di curve di ottenute dalla misura di permeabilità di due campioni

Oltre a determinare k_1 e k_2 nel modo descritto, è possibile prevedere il valore di k_2 tramite un'equazione che è stata formulata considerando innumerevoli dati sperimentali di permeabilità disponibili in letteratura per materiali molto porosi. Questi sono stati riportati sul grafico di Figura 5.5: il miglior *fitting* realizzato con essi ha condotto all'equazione (5.19), riportata anche nel grafico in alto a sinistra. Nei dati forniti in seguito verrà anche segnalato il valore di $k_{2,pred}$ (m) calcolato con tale espressione.

$$k_{2,pred} = \exp\left(-\frac{1.71588}{k_1^{0.08093}}\right) \quad (5.19)$$

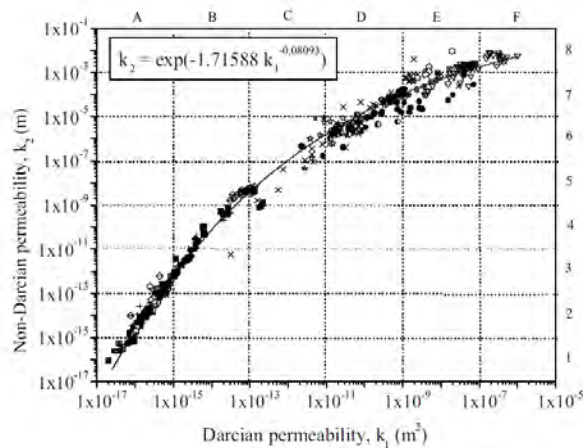


Figura 5.5. Correlazione tra k_1 e k_2 ricavata dai dati disponibili in letteratura (Innocentini et al., 2005)

La strumentazione impiegata per le misure di permeabilità dei *target* presso i Laboratori Nazionali di Legnaro è stata progettata e calibrata dal Prof. M. D. M. Innocentini¹². Si tratta di un permeametro che lavora a temperatura ambiente utilizzando un flusso di argon e viene mostrato in Figura 5.6. Le frecce rosse segnalano la direzione del gas che

¹² Dipartimento di Ingegneria Chimica presso l'Università di Ribeirão Preto, Brasile.

entra in corrispondenza della valvola nel punto (5) e passa attraverso i tubicini blu e i tubi di acciaio indicati.

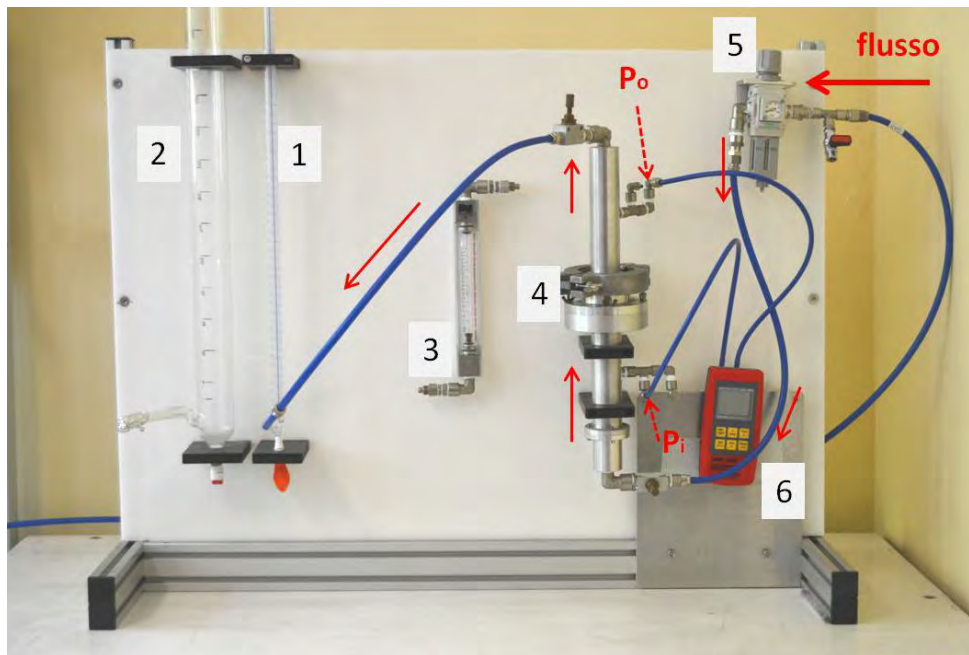


Figura 5.6. Permeometro per la misura della permeabilità a temperature ambiente presso LNL

Il gas viene fatto passare attraverso il disco da misurare tramite il porta campioni in posizione (4) che è costituito da una cavità cilindrica d'acciaio. La parte superiore che chiude il porta campioni è composta da un tubo che viene fissato ad esso tramite un morsetto metallico, come si vede in Figura 5.7a. All'interno della cavità si trova un supporto cavo di plastica sul quale vengono appoggiati in ordine due anelli di gomma, il campione e altri sei anelli di gomma, come si può osservare da Figura 5.7b e c. Gli anelli definiscono la sezione utile attraversata dal gas durante la misura che è pari a 14 mm e, perciò, minore del diametro del disco. La funzione di questi dischetti è duplice: aderire al campione sigillandolo e smorzare la pressione esercitata dal tubo superiore che potrebbe provocare delle fratture nel disco. La sigillatura della camera è necessaria ad evitare che una parte del flusso passi lateralmente al disco e costituisca un contributo non previsto al flusso principale. In questo modo la misura verrebbe falsata perché aumenterebbe la velocità del gas e risulterebbe un campione più permeabile del vero. Ugualmente è auspicabile che le due superfici del disco siano il più possibile parallele tra loro e che il disco abbia uno spessore limitato in modo da accorciare il percorso all'interno del campione favorendolo rispetto a quello laterale. Questo requisito viene soddisfatto se il diametro è almeno il doppio dello spessore.

Per quanto riguarda la condizione di parallelismo delle superfici, i campioni misurati presentavano tutti un certo grado di incurvamento. Le soluzioni a questo problema sono state discusse nel §4.4.5.

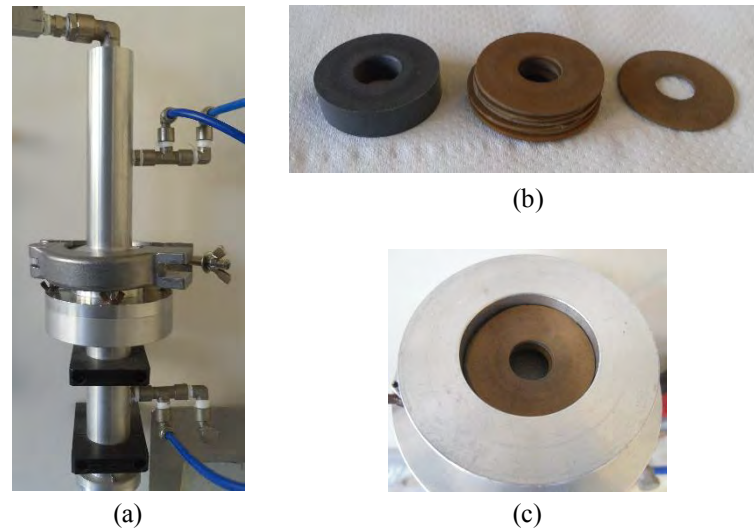


Figura 5.7. Particolari del permeametro: (a) porta campioni, (b) anelli di plastica e di gomma utilizzati per fissare il campione e (c) cavità portacampioni

In posizione (6) si trova il sensore che misura la differenza di pressione del gas prima e dopo il campione, come indicano le frecce rosse tratteggiate. La massima variazione di pressione che il sensore può rilevare è pari a 2000 mbar.

Una volta attraversato il campione, il gas viene inviato ad un flussimetro per la misura della portata. Il permeametro utilizzato ne aveva a disposizione tre: due flussimetri a bolla (1) e (2) e un rotametro (3), capaci di misurare portate progressivamente maggiori. I primi sono due tubi con il volume graduato; il gas che passa crea una bolla dall'acqua saponata che giace nella parte inferiore e la sospinge in alto. Dalla misura del tempo impiegato dalla bolla per salire attraversando un certo volume è possibile calcolare la portata del gas. Il secondo, invece, è già tarato per restituire subito i valori di portata al passaggio del gas. La scelta dello strumento con il quale misurare la portata del gas dipende dalla permeabilità del campione: campioni più permeabili presentano portate maggiori del gas in uscita. Data l'elevata permeabilità dei campioni prodotti in questo lavoro sperimentale sono stati sempre utilizzati il flussimetro a bolla più grande e il rotametro.

La permeabilità dei campioni è stata misurata subito dopo il secondo trattamento perché è l'unica misura non distruttiva e per evitare che il campione modifichi le sue proprietà reagendo con l'atmosfera. Nei casi in cui non è stato possibile eseguire subito la misura, i campioni sono stati conservati nell'apposito essiccatore (§4.5) per il tempo strettamente necessario, che non ha mai superato tre giorni.

Come già sottolineato, le condizioni in cui viene effettuata la prova sono ben lontane da quelle del *target* in esercizio (alto vuoto e temperatura di circa 2000 °C). Si auspica in futuro di poter precisare meglio questa analisi misurando la permeabilità dei campioni ad alta temperatura tramite un apposito permeometro già a disposizione presso i Laboratori Nazionali di Legnaro. In questo modo ci si avvicinerebbe ancor di più alle reali condizioni di esercizio del *target*.

5.1.2 Misura di fisisorbimento

L'adsorbimento fisico o fisisorbimento è un fenomeno di interazione tra un materiale solido detto "adsorbente" e un gas detto "adsorbato". Questo richiede un'energia molto bassa poiché si genera da interazioni deboli di Van der Waals e non crea alcun tipo di legame chimico; perciò è anche il meccanismo di adsorbimento prevalente alle basse temperature.

Questo fenomeno può essere utilizzato per studiare la micro e mesoporosità di un materiale¹³ tramite un analizzatore di fisisorbimento. Il suo funzionamento si basa sulla misura dell'isoterma di adsorbimento e desorbimento di un gas alla temperatura di equilibrio liquido - vapore da parte di un solido poroso. L'isoterma di adsorbimento è la curva corrispondente alla quantità di gas adsorbita in funzione della pressione relativa, p/p_0 , considerando che p_0 è la pressione di saturazione del gas a quella temperatura. Un esempio di curva di adsorbimento è quello di Figura 5.8, in cui si individuano quattro tratti caratteristici della curva corrispondenti ad altrettante fasi del processo di adsorbimento.

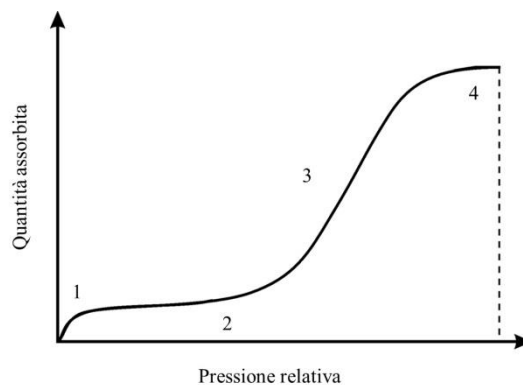


Figura 5.8. Modello di isoterma di adsorbimento

Nel tratto iniziale (1) si osserva contemporaneamente un aumento di pressione e di massa adsorbita che coincide con la formazione di un monostrato di molecole di gas sulla superficie del campione. Il successivo adsorbimento di altre molecole produce dei

¹³ Si ricorda che per la notazione IUPAC si definiscono micropori i pori con diametro inferiore a 2 nm e mesopori con diametro compreso tra 2 nm e 50 nm, mentre i macropori hanno diametro superiore a 50 nm.

multistrati superficiali e corrisponde al tratto convesso (2) con un aumento di pressione relativa finché non si verificano fenomeni di condensazione capillare. Questo processo porta al riempimento dei micro e mesopori per condensazione dell'azoto con un conseguente incremento notevole di pressione e quantità di gas introdotto nel tratto (3). Quando questi pori sono riempiti, la curva tende ad un valore di *plateau* (4) e l'isoterma è completa. La misura termina con la rilevazione della curva di desorbimento; i macropori non vengono mai riempiti (Mella, 2013).

La curva appena mostrata è tipica di materiali non porosi; la sua forma dipende dalla porosità del materiale (forma, dimensioni, distribuzione, etc.), ma anche dalle proprietà chimiche sue e del gas adsorbito. In base alla forma la notazione *IUPAC* (Sing *et al.*, 1982) raggruppa le isoterme in sei tipologie principali presentate in Figura 5.9a.

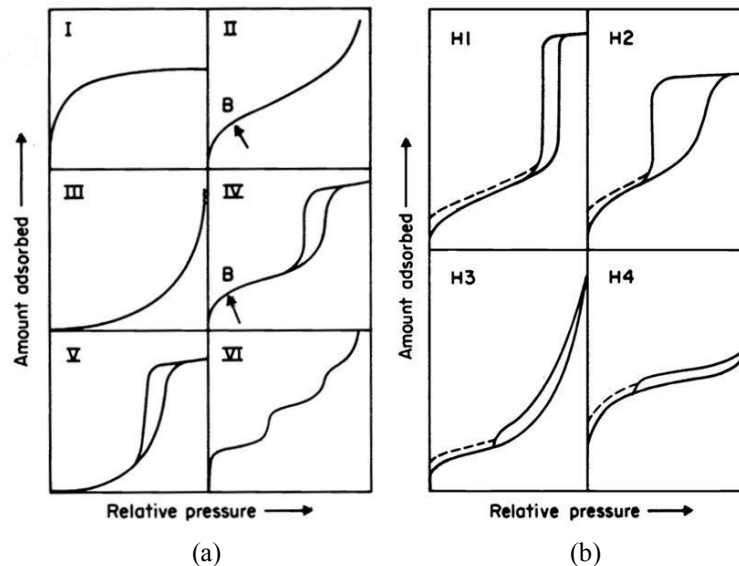


Figura 5.9. Modelli secondo la notazione *IUPAC* di a) isoterme di adsorbimento e desorbimento e b) cicli di isteresi

La curva di tipo (I) si ottiene da solidi prevalentemente microporosi e con diametro dei pori di poco superiore al diametro della molecola dell'adsorbato. La curva (II) corrisponde a quella portata come esempio, mentre la (III) è tipica di materiali diversi, più o meno porosi, in cui l'interazione tra adsorbato e adsorbente è debole e perciò quella reciproca tra le molecole di adsorbato ha un ruolo predominante. L'isoterma (IV) presenta il ciclo di isteresi, la cui forma è unica per ciascun sistema di adsorbimento, dovuto al fenomeno di condensazione capillare nei pori. Ancora con un ciclo di isteresi si presenta la curva (V) che ha convessità simile alla (III) e perciò individua di nuovo materiali con debole interazione adsorbato - adsorbente. Infine, la (VI) è la meno comune ed è tipica di solidi non porosi e con superficie particolarmente uniforme: la

presenza di più *plateau* corrisponde ai diversi stadi di formazione dei singoli strati monomolecolari (Corradetti *et al.*, 2013b).

Per quanto riguarda i cicli di isteresi, le tipologie principali sono mostrate in Figura 5.9b. La prima (H1) riguarda materiali porosi prodotti dalla compattazione di particelle di forma sferica, quasi regolare, e che perciò presentano una stretta distribuzione di porosità. Il tipo (H2) riguarda sistemi in cui la forma e la distribuzione dei pori non è uniforme, mentre il modello (H3) è stato osservato per solidi formati dall'aggregazione di particelle di forma schiacciata che producono dei pori allungati con una distribuzione ampia e irregolare di mesopori. Infine, la curva (H4) è tipica di materiali con pori allungati e molto stretti (Corradetti *et al.*, 2013b).

Una volta ottenuta l'isoterma, è possibile applicarvi alcuni metodi computazionali, come il più popolare sviluppato da Barrett, Joyner e Halenda (*BJH*), che consentono di determinare la distribuzione dimensionale di micro e mesopori, il volume da essi occupato e la loro superficie specifica. Altrimenti, applicando il metodo di Brunauer, Emmett e Teller (*BET*) è possibile calcolare la superficie specifica totale del campione, *SSA* (m²/g).

Nelle misure effettuate in questa tesi sperimentale il gas impiegato è l'azoto, la cui temperatura di evaporazione è pari a 77 K (- 196 °C). I campioni sono stati rotti in piccoli pezzi e inseriti in un'ampolla porta campioni per la misura. Subito sono stati sottoposti ad un processo di degassaggio per eliminare eventuali contaminanti dalla superficie del campione che modificano l'interazione tra il solido ed il gas. Considerata l'elevata reattività del carburo di lantanio (§3.2.2), in particolare nei confronti dell'acqua, e l'impossibilità di conservare i campioni in un ambiente totalmente controllato (§4.5), la presenza di contaminanti nei dischi era praticamente inevitabile. Il degassaggio consiste in un riscaldamento a 300 °C tramite apposite camicie riscaldanti in presenza di un flusso di un gas inerte (elio) per 24 ore attraverso un filtro posto nella parte superiore dell'ampolla. In seguito, l'ampolla con il campione degassato viene spostata nell'apposita stazione di analisi e posta in un contenitore di azoto liquido che mantiene costante la temperatura durante la misura. A quel punto dal filtro dell'ampolla lo strumento introduce l'azoto gassoso nel campione ed inizia la misura che dura altre 24 ore. Avendo lo strumento delle stazioni differenti per il degassaggio e l'analisi, come mostra la Figura 5.10, è stato possibile degassare un campione nel tempo in cui un altro veniva analizzato.

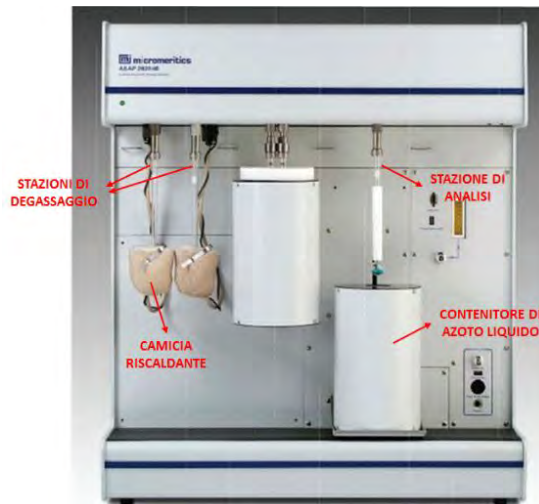


Figura 5.10. Analizzatore di fisisorbimento con indicazione dei componenti principali

In sintesi, questa misura di fisisorbimento ha consentito di completare lo studio sulla porosità dei dischi effettuando un'analisi complementare alla microscopia *SEM* con cui è stata osservata la macroporosità. Inoltre, è stata calcolata la superficie specifica di tutti i pori: un dato significativo per valutare il grado di porosità dei campioni.

5.1.3 Picnometria ad elio

Il picnometro è uno strumento che serve a misurare la densità reale di un solido poroso, ρ_r (g/cm^3), che considera solo l'effettivo volume occupato dal campione escludendone, perciò, i pori aperti. Il picnometro ad elio sfrutta la facilità di diffusione di questo gas all'interno dei pori per le sue ridotte dimensioni atomiche.

In genere lo strumento è composto da due camere, una delle quali contiene il campione da misurare che è stato precedentemente ridotto in piccoli pezzi e poi pesato. Una certa quantità di gas viene pompata nella camera porta campione fino a che la pressione misurata al suo interno non è costante perché il gas ha riempito tutti i pori aperti, tipicamente fino a 0.25 mm di diametro. Tanto minore sarà la pressione misurata, tanto più poroso sarà il campione avendo il gas più spazio a disposizione nella camera. Una volta raggiunto l'equilibrio, viene aperta la seconda camera che è collegata alla prima e il gas è libero di diffondere in essa. Nuovamente, si giunge all'equilibrio e il sistema calcola la pressione nella seconda camera.

Dai volumi noti delle due camere e da quelli di pressione misurati si ricava il volume del campione secondo l'equazione (5.20) e da esso la densità reale conoscendo il suo peso. V_s (m^3) è il volume del campione, V_1 (m^3) e V_2 (m^3) rispettivamente i volumi delle due camere, P_1 (Pa) e P_2 (Pa) le pressioni in esse misurate. P_1 è sempre maggiore di P_2 , per cui il secondo addendo è sempre negativo.

$$V_s = V_1 + \frac{V_2}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (5.20)$$

Dato che la densità reale misurata considera solo il volume del campione compresi i suoi pori chiusi, si può utilizzare per calcolare la frazione di porosità chiusa, P_c (%), con la formula (5.21).

Questa espressione è analoga alla (5.22) impiegata per il calcolo della porosità totale P e già mostrata in precedenza nel §2.3.5. In essa compare la densità del campione, ρ_c , che si determina sperimentalmente dalla misura della sua massa e del volume e, diversamente da quella reale, comprende tutto il volume occupato dal campione considerandone sia i pori chiusi che aperti.

Dalla differenza tra i valori di porosità totale e chiusa si può ricavare la frazione di porosità aperta, P_a (%), con la (5.23).

$$P_c = \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho_{th}}\right) \cdot 100 \quad (5.21)$$

$$P = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_{th}}\right) \cdot 100 \quad (5.22)$$

$$P_a = P - P_c \quad (5.23)$$

In sintesi, la misura di picnometria consente di conoscere il grado di porosità aperta e chiusa e quindi di fare successive valutazioni sulle proprietà di rilascio del disco misurato. Come già evidenziato nel §2.3.5, i pori aperti aumentano la resa di rilascio perché permettono alle particelle di effondere al di fuori del *target*. Diversamente, se un isotopo diffonde fino ad un poro chiuso, dopo aver percorso un tratto in vuoto deve ridiffondere all'interno della matrice per uscire dal *target* con un tempo molto più lungo.

5.2 Risultati e discussione

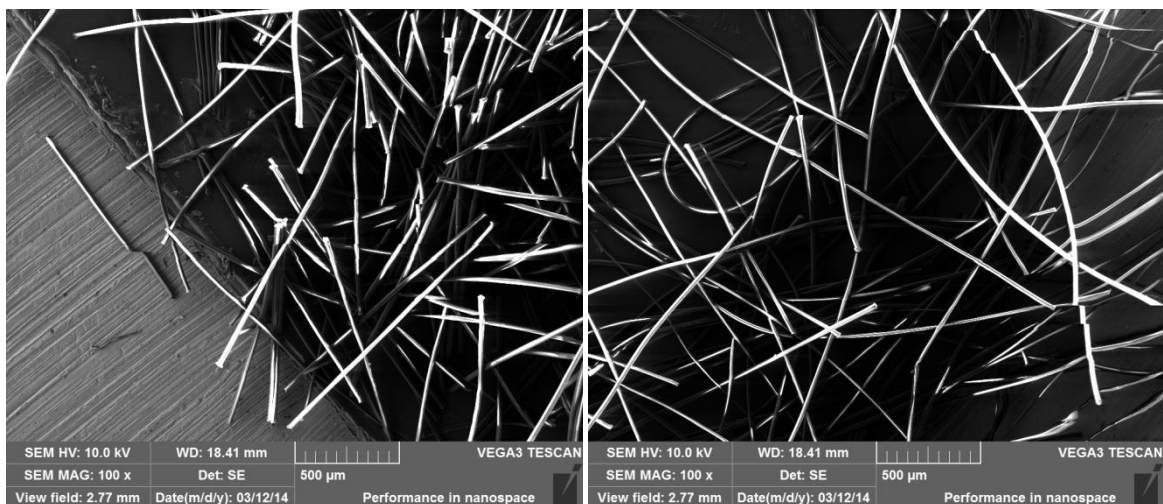
In questa sezione verranno presentati i risultati ottenuti dalle misure di caratterizzazione che sono state condotte sui campioni, elencate nel §5.1. Queste misure sono state effettuate con scopi differenti in base ai quali verranno suddivise nei paragrafi seguenti. In primo luogo vengono presentate delle misure effettuate al *SEM* per un'osservazione preliminare delle fibre impiegate. Alcune misure sono servite a studiare le diverse fasi del processo di produzione dei campioni, come quelle dedicate alla valutazione degli effetti della macinazione e dei trattamenti termici sui campioni. Altre, invece, sono state effettuate per caratterizzare le proprietà finali del materiale, come la porosità e la

permeabilità. In questo modo si è cercato di raggiungere una visione completa sulle variabili che influenzano il processo di produzione e le proprietà finali dei campioni anche nell'ottica di una loro ottimizzazione futura.

5.2.1 Caratterizzazione delle fibre polimeriche

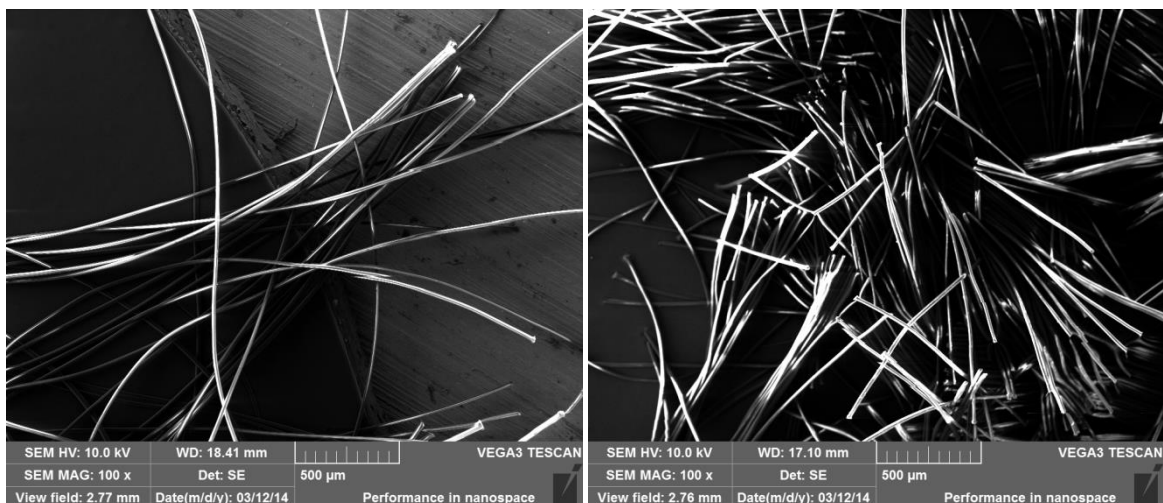
Per una caratterizzazione preliminare sono state osservate al *SEM* le sole fibre polimeriche impiegate per produrre i campioni. In Figura 5.11 si mostrano le immagini ottenute per tutti i tipi di fibre, anche quelle PP 6.0 mm. Eventuali distorsioni presenti nell'immagine sono dovute al carattere isolante delle fibre polimeriche che si caricano superficialmente dopo un breve tempo di esposizione al fascio elettronico. Ciò determina una deviazione del fascio che causa una netta perdita di dettagli dell'immagine.

Nel riquadro sottostante si trovano tutte le informazioni sui parametri di misura con cui è stato utilizzato il *SEM*, già precisati nel §5.1.



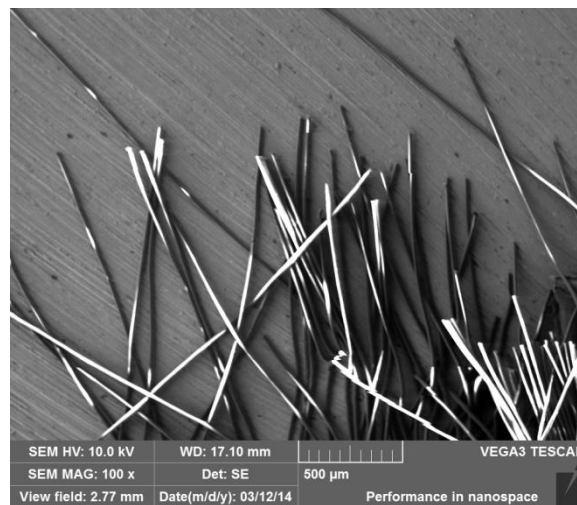
PP 1.6 mm

PP 3.2 mm



PP 6.0 mm

NY 2.0 mm



NY 4.0 mm

Figura 5.11. Immagini SEM delle sole fibre polimeriche con indicazione del tipo di fibra

Nelle immagini presentate si può notare come le fibre tendano a raggrupparsi in mazzetti regolari (si veda l'immagine delle fibre NY 2.0 mm) oppure, nel caso delle fibre di maggior lunghezza, a piegarsi e assumendo una conformazione aggrovigliata. Nel paragrafo successivo verrà condotta un'analisi ulteriore per valutare se il processo di macinazione impostato ne garantisce la dispersione.

5.2.2 Effetti della macinazione

Per osservare il comportamento e la dispersione delle fibre nella miscela durante la macinazione è stato effettuato un apposito esperimento. Per ogni tipo di fibra è stata preparata una miscela di grafite con un contenuto di fibre del 10 % in peso. Si è scelto di non inserire in miscela l'ossido e la resina, normalmente presenti per la produzione dei campioni, a causa delle loro proprietà isolanti che limitano le possibilità di una visualizzazione nitida al *SEM*. Ad ogni modo si ritiene che la grafite possa approssimativamente riprodurre la condizione di dispersione delle fibre in una polvere fine. Ognuna delle miscele ottenute e anche una certa quantità di sola grafite sono state sottoposte al secondo stadio di miscelazione mantenendo gli stessi parametri usati per la produzione dei campioni (§4.3.1), in particolare il rapporto tra il numero di sfere e la massa macinata impiegati.

Le miscele così macinate sono state analizzate al *SEM*. In Figura 5.12 vengono riportate alcune immagini significative della grafite macinata e della miscela contenente le fibre PP 1.6 mm e NY 4.0 mm di cui è stata misurata la lunghezza. Purtroppo non si è riusciti a visualizzare la dispersione delle fibre di lunghezza più elevata che si presentavano in macrogrovigli ben visibili oppure isolate (Figura 5.11 in basso a destra). Questo

fenomeno era già osservato per la miscela di produzione dei campioni (§4.3.1) e dimostra che il grado di dispersione è insufficiente.

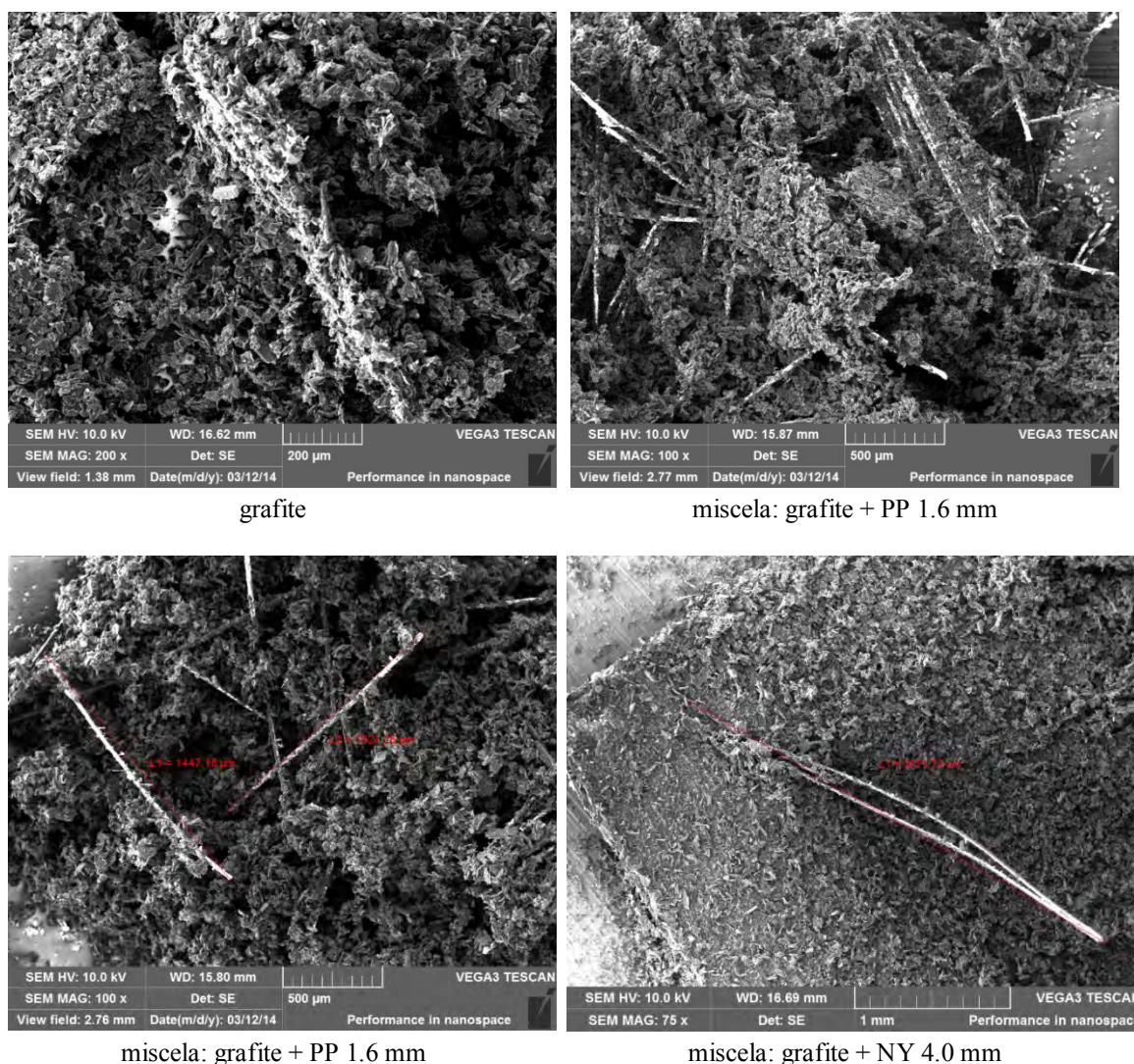


Figura 5.12. Immagini SEM significative della grafite e della miscela di grafite e fibre al 10 % in peso sottoposte al secondo stadio di macinazione

Nella prima immagine in alto a sinistra si può osservare l'aspetto della grafite macinata i cui grani si presentano in forma di "blocchetti" di colore scuro derivanti dalla sua struttura lamellare. A fianco si osserva la miscela con fibre PP 1.6 mm la cui dispersione sembra essere soddisfacente, diversamente dalle fibre più lunghe. Le immagini sottostanti attestano che la macinazione non provoca la rottura delle fibre la cui lunghezza rimane sostanzialmente intatta. Infatti la lunghezza misurata è molto vicina a quella nominale se si tiene conto dell'incurvamento delle fibre e del fatto che viene misurata solo la parte di fibra che sporge dalla miscela.

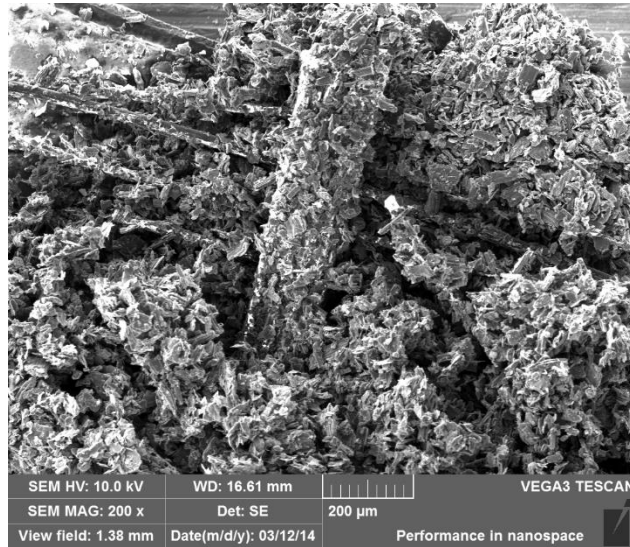


Figura 5.13. Immagini SEM della miscela di grafite e fibre PP 1.6 mm al 10 % in peso

Come si può osservare già dall'immagine in alto a destra di Figura 5.12, le fibre tendono a mantenere la conformazione a mazzetti notata in precedenza. In Figura 5.13 viene mostrato da vicino uno di questi mazzetti per la miscela con fibre di PP 1.6 mm. Questi mazzetti, insieme ai grovigli osservati per le fibre più lunghe, creano delle zone localizzate a maggior contenuto di fibre che nel §4.4.5 vengono ritenute responsabili della formazione delle cricche durante i trattamenti termici. Infatti, i pori da esse lasciati sono molto vicini tra loro e possono facilmente coalescere fino a formare una cricca di dimensioni macroscopiche.

Da quel che si è detto, si può attestare che la macinazione non garantisce una dispersione ottimale delle fibre. Questo problema era già stato documentato anche per altri materiali citati nel §3.3 e contenenti rinforzi longilinei, come fibre o nanotubi, in cui la dispersione disuniforme causa un'inevitabile disomogeneità delle proprietà meccaniche e fisiche.

In futuro è auspicabile effettuare uno studio approfondito per ottimizzare il processo di macinazione migliorando la dispersione delle fibre senza però provocarne la rottura. Ad esempio, si potrebbe provare ad incrementare la velocità, il numero di sfere o diminuire la massa macinata. Allo stesso modo sarebbe meglio limitare la lunghezza delle fibre evitando così la formazione dei grovigli sopracitati.

In ogni caso si auspica di ottenere misure più rappresentative, soprattutto nel caso delle fibre più lunghe, in cui si possa osservare contemporaneamente un maggior numero di fibre e così valutarne la dispersione.

5.2.3 Effetti dei trattamenti termici

In questo paragrafo verranno presentate le grandezze che sono state misurate per valutare gli effetti dei trattamenti termici sui campioni prodotti. Come si avrà modo di attestare, i due trattamenti costituiscono il punto cruciale di tutto il processo di produzione perché influenzano in maniera decisiva la morfologia, la dimensione e la quantità dei pori ottenibili nel materiale finale. Perciò, questi risultati consentono di valutare l'efficienza dei trattamenti, gettando le basi per lo sviluppo di nuovi metodi per l'ottimizzazione della loro impostazione.

5.2.3.1 Perdite in peso

Come già anticipato nel §5.1, il peso dei campioni è stato misurato dopo ogni *step* di produzione: pressatura, primo e secondo trattamento. Da esso sono state ricavate le perdite in peso reali dei campioni: quella riferita al primo trattamento, Δwt_1 (%), quella riferita al secondo trattamento, Δwt_2 (%), e la perdita in peso totale, Δwt_{tot} (%). Queste si calcolano con formule analoghe a quelle esplicitate nel §4.4.3 per la determinazione delle perdite in peso teoriche, secondo la (5.24), (5.25) e (5.26). Stavolta m_0 (g), m_1 (g) e m_2 (g) equivalgono al peso reale del campione rispettivamente dopo pressatura, primo e secondo trattamento.

$$\Delta wt_1 = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (5.24)$$

$$\Delta wt_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (5.25)$$

$$\Delta wt_{tot} = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \cdot 100 \quad (5.26)$$

Delle perdite in peso calcolate per campioni di uguale tipo e percentuale di fibre è stata fatta una media considerando solo le misure effettuate su dischi da cui non vi sia stato distacco di pezzi, poiché la perdita di massa ne avrebbe falsato il valore. Tale fenomeno si è dimostrato abbastanza frequente ed è dovuto al danneggiamento dei campioni durante il trattamento, che è stato analizzato nel §4.4.5.

In Tabella 5.2 vengono mostrati i valori medi delle perdite in peso reali dopo il primo trattamento calcolate per ogni tipo e percentuale di fibre e confrontate con quelle teoriche presentate nel §4.4.3. Il campione privo di fibre, *blank*, non viene considerato perché non subisce il primo trattamento, ma viene sottoposto direttamente al secondo.

Tabella 5.2. Perdite in peso reali medie misurate dopo il primo trattamento per tutti i campioni e confrontate con quelle teoriche

$w_{t_{nom,f}}$ (%)	$\Delta w_{t_{th,1}}$ (%)	PP 1.6 mm	PP 3.2 mm	NY 2.0 mm	NY 4.0 mm
		Δw_{t_1} (%)	Δw_{t_1} (%)	Δw_{t_1} (%)	Δw_{t_1} (%)
2	5.42	7.56	6.03	6.66	7.27
4	7.23	8.14	9.06	6.86	9.41
6	8.98	9.82	9.57	9.22	9.61
8	10.67	11.71	11.69	10.73	10.34
10	12.29	12.29	12.78	13.51	15.53

Come si può osservare, le perdite in peso reali sono sempre maggiori di quelle teoriche seppur comparabili con esse, eccezion fatta per il campione NY 2.0 mm 4 %. L'aumento talvolta è notevole, come nel caso del campione PP 1.6 mm 2 % in cui è pari al 40 % rispetto al valore iniziale.

A ciò sono state attribuite diverse cause, in primo luogo la perdita di materiale sotto forma di polveri osservata sia nel corso del trattamento, per deposizione delle stesse sulle pareti del forno, sia durante la manipolazione dei campioni. Questo fenomeno è provocato dalla formazione di cricche durante il trattamento combinata alla fuoriuscita di gas per decomposizione delle fibre.

Un'altra causa potrebbe essere ricercata nel maggiore grado di idrolisi dell'ossido rispetto a quello indicato dalle analisi termiche riportate in Appendice A.1.1 e prese come riferimento per il calcolo della sua perdita in peso teorica. Tale valore non va inteso in modo assoluto perché la quantità d'acqua assorbita dipende anche dal tempo di contatto con l'ossido. Il reagente è stato conservato per mesi in un contenitore non ermetico esposto all'aria, perciò ha certamente assorbito l'umidità atmosferica. A conferma di ciò, l'incremento delle perdite in peso è divenuto più sensibile dopo l'estate.

Infine si potrebbero considerare anche le perdite in peso relative alla decomposizione dello stearato di calcio usato come lubrificante durante la pressatura (§4.3.2) e non considerate nel calcolo teorico. Quest'ipotesi sembra però abbastanza debole perché la quantità di stearato impiegata era molto piccola.

Oltre a ciò, si è osservato che le perdite in peso dei campioni sono aumentate sensibilmente e progressivamente nei mesi di utilizzo del forno. Le perdite registrate non risultavano più comparabili con quelle teoriche ma le superavano del 50 % fino ad essere addirittura doppie e perciò non sono state considerate valide. Per arginare il fenomeno sono stati utilizzati reagenti nuovi, quindi teoricamente non ancora intaccati dall'umidità, ma non si è riscontrato alcun miglioramento nei risultati. In seguito sono stati condotti ulteriori esperimenti per verificare che non vi fosse infiltrazione di ossigeno durante il trattamento, fatto che avrebbe causato l'ossidazione della grafite in

miscela con conseguente perdita di massa. Il trattamento, infatti, viene condotto in atmosfera controllata mediante un flusso costante di argon (§4.4.1). Una certa quantità di polvere di grafite è stata sottoposta allo stesso trattamento, ma anche in questo caso è stata confermata l'efficienza del flusso perché la grafite non ha riportato sensibili perdite.

In definitiva, non è ancora stato possibile determinare la causa di questa anomalia perché il forno utilizzato manca degli strumenti adeguati per la diagnostica della pressione, della temperatura e dei gas prodotti che permettano di individuarla. Infatti, la temperatura viene misurata da una termocoppia solo in un punto interno al forno, mentre la pressione è rilevata addirittura fuori dal tubo stesso, e in entrambi i casi l'andamento dei valori nel tempo non viene in alcun modo registrato e reso disponibile per un'analisi a posteriori del trattamento termico.

Per quanto riguarda le perdite in peso del secondo trattamento, si è osservato che i valori reali sono molto vicini a quello teorico (18.02 %) calcolato in base ai rapporti stechiometrici della reazione di riduzione dell'ossido, a conferma che la riduzione è completa. Solo il *blank* presenta un valore diverso perché il calcolo delle perdite in peso deve tener conto anche del rilascio di acqua da parte dell'ossido e della decomposizione della resina fenolica che non sono ancora avvenuti. Anche in questo caso i valori reali si avvicinano a quello teorico (20.91 %). Poiché il forno utilizzato per il secondo trattamento è stato ottimizzato per garantire un controllo molto stretto della temperatura e di tutti gli altri parametri del trattamento (§4.4.2.1), è stato possibile verificare ogni volta il corretto decorso del trattamento stesso ed intervenire in caso.

In genere le perdite in peso risultavano di poco maggiori rispetto a quelle teoriche. Si è ipotizzato che ciò fosse dovuto sia alla perdita di polvere, sia al rilascio di acqua da parte dell'ossido. Tuttavia, tale incremento non era molto marcato perché le polveri sinterizzavano durante il trattamento compattandosi, inoltre, tra il primo ed il secondo trattamento i dischi venivano conservati in un ambiente parzialmente controllato che ne limitava l'assorbimento di acqua (§4.5).

5.2.3.2 Ritiro volumetrico

In ogni fase della produzione sono state misurate con un calibro le dimensioni dei dischi, ovvero il diametro e lo spessore, da cui è stata ricavata la variazione del volume, cioè l'entità del ritiro volumetrico subito dai campioni. In Figura 5.14a e b si mostra come variano le due lunghezze per i campioni con fibre PP 3.2 mm e per il *blank*, calcolate dalla media delle misure su diversi campioni a uguale percentuale di fibre. I grafici presentati sono rappresentativi: un andamento analogo è stato riscontrato anche per gli altri tipi di fibre. Sull'asse delle ascisse compaiono le diciture "post press", "post

TT1” e “post TT2” che, da questo momento in poi, verranno usate per designare rispettivamente misure effettuate dopo pressatura, dopo il primo trattamento e dopo il secondo.

Si tenga presente che i valori riportati hanno un valore relativo a causa delle cricche presenti e dell'incurvamento dei campioni (§4.4.5), che conferiscono ai dischi una forma irregolare rendendo impossibile una misura esatta delle loro dimensioni.

Dell diametro dei dischi è stata presa una sola misura per ogni *step* di produzione perché il suo valore sembrava essere quasi costante indipendentemente dal punto in cui veniva effettuata la misura. Diversamente, lo spessore dei dischi era molto variabile in ogni punto dello stesso campione per cui ad ogni *step* sono state prese più misure e di quelle è stata effettuata la media.

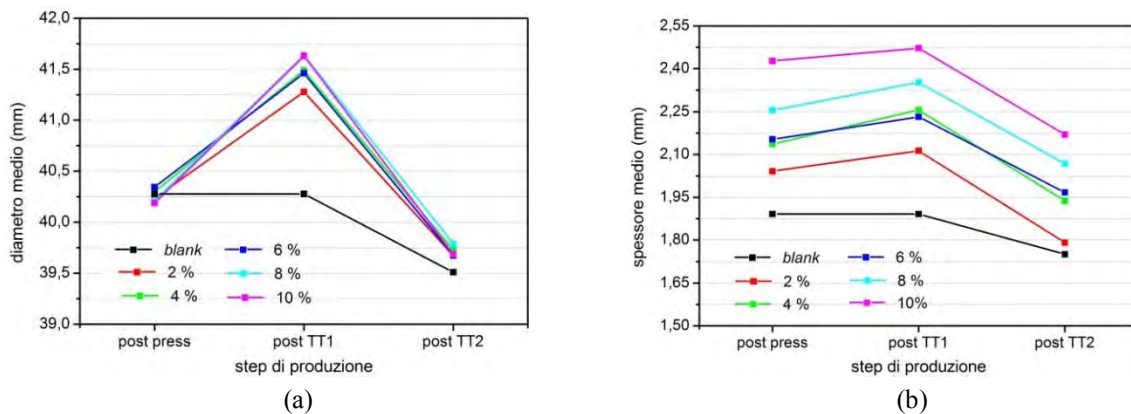


Figura 5.14. Variazione di a) diametro medio e b) spessore medio dei campioni blank e con fibre PP 3.2 mm in funzione dello step di produzione

Come si può osservare, entrambe le grandezze aumentano dopo il primo trattamento e diminuiscono dopo il secondo fino ad un valore inferiore a quello iniziale. Perciò si può dire che i dischi subiscono un processo di espansione durante il primo trattamento e di ritiro durante il secondo: in totale il loro volume diminuisce. Il *blank*, che viene sottoposto solo al secondo trattamento, presenta solo il ritiro nel secondo tratto.

Ciò si spiega con la fuoriuscita del gas di decomposizione delle fibre durante il primo trattamento che provoca un rigonfiamento del campione creando un elevato grado di porosità. Invece nel secondo trattamento, anche se la quantità di CO prodotta dalla riduzione è maggiore (§4.4.3), questo effetto è compensato dalla successiva sinterizzazione dei grani che compatta il campione.

Il diametro presenta dei valori iniziali molto vicini a quello nominale di 40 mm, mentre lo spessore, anche quello del *blank*, da subito supera ampiamente quello ipotizzato di circa 1 mm per i dischi del progetto *SPES* a causa della bassa densità delle fibre. Lo spessore finale raggiunto da tutti i possibili campioni è al massimo di 2.5 mm.

Il diametro mostra un andamento uniforme indipendentemente dalla percentuale di fibre, invece lo spessore varia visibilmente a seconda della percentuale di fibre dei campioni. All'aumentare del contenuto di fibre aumenta lo spessore dei dischi e tale differenza permane per tutte le fasi della produzione.

Dal volume medio calcolato con i valori di diametro e spessore a disposizione è possibile determinare l'entità del ritiro volumetrico durante i diversi *step* di produzione. Considerando V_0 (mm³) il volume del disco dopo pressatura, V_1 (mm³) quello dopo il primo trattamento e V_2 (mm³) quello dopo il secondo, si può calcolare la variazione di volume percentuale relativa al primo trattamento, ΔV_1 (%), al secondo trattamento, ΔV_2 (%), e totale dei due trattamenti, ΔV_{tot} (%), con le formule seguenti.

$$\Delta V_1 = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad (5.27)$$

$$\Delta V_2 = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100 \quad (5.28)$$

$$\Delta V_{tot} = \frac{V_2 - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad (5.29)$$

In Tabella 5.3 vengono riportati i valori di queste grandezze per i campioni contenenti fibre PP 3.2 mm, ancora una volta analoghi a quelli riscontrati per le altre composizioni. Il ritiro percentuale nel corso del secondo trattamento è quasi doppio rispetto all'espansione che si verifica nel primo. Si può osservare che il ritiro totale ha un valore piuttosto importante, pari circa al 10 %. Viene riportato anche il ritiro del *blank* durante il secondo trattamento che naturalmente è pari a quello totale.

Tabella 5.3. *Variazioni di volume percentuali misurate per i campioni blank e con fibre PP 3.2 mm*

wt_{nom,f} (%)	ΔV_1 (%)	ΔV_2 (%)	ΔV_{tot} (%)
0	0	- 6.503	- 6.503
2	8.960	-21.677	-14.659
4	11.939	-21.307	-11.912
6	9.503	-19.275	-11.603
8	11.876	-19.751	-10.220
10	9.283	-20.244	-12.840

Queste notevoli variazioni di volume sono responsabili dei fenomeni di incurvamento e cricatura dei campioni già descritti nel §4.4.5, causati soprattutto dalla presenza di tensioni vincolari con le piastrine di appoggio che ne limitano l'espansione o il ritiro.

5.2.3.3 Densità

Dai valori di peso e volume a disposizione sono state calcolate le densità medie per ogni *step* di produzione. In Figura 5.15 viene riportata la densità media per i campioni *blank* e con fibre di PP 3.2 mm che è esemplare dell'andamento degli altri campioni.

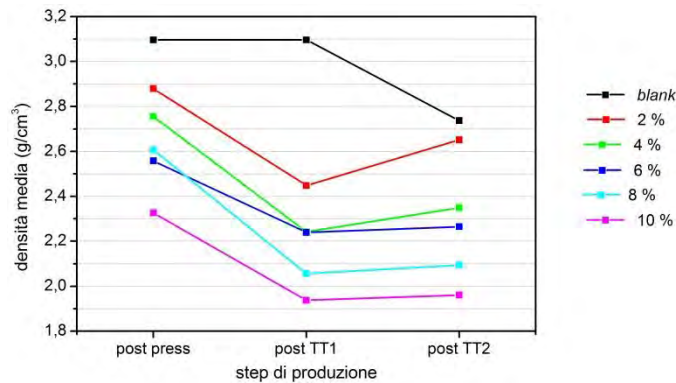


Figura 5.15. *Variazione della densità media dei campioni blank e con fibre PP 3.2 mm in funzione dello step di produzione*

Dal grafico si osserva una tendenza piuttosto regolare: una netta diminuzione della densità dopo il primo trattamento e un successivo aumento dopo il secondo fino ad un valore inferiore a quello iniziale. Ciò significa che la diminuzione del volume riscontrata dopo il secondo trattamento non è sufficiente a compensarne la perdita in peso: la densità finale rimane comunque minor di quella di partenza.

Incrementando la percentuale di fibre diminuisce la densità dei campioni per ogni fase di produzione. Questo risultato dopo pressatura si spiega con la minor densità delle fibre rispetto agli altri componenti della miscela (§4.1). Invece, dopo il primo ed il secondo trattamento conferma la presenza di un maggior numero di vuoti lasciati dalle fibre. Eventuali variazioni in questa tendenza, che si possono ritrovare nel grafico, sono attribuibili alle difficoltà di misurare esattamente peso e volume dei campioni, già menzionate nei paragrafi precedenti.

Inoltre, si può osservare come l'incremento di densità dopo il secondo trattamento sia meno marcato all'aumentare del contenuto di fibre. Si è ipotizzato che ciò derivi dal grado di porosità per questi campioni che è così elevato da rendere più difficoltoso il riempimento dei vuoti presenti durante la sinterizzazione del secondo trattamento.

La densità finale media per tutte le composizioni dopo il secondo trattamento viene riportata in Tabella 5.4 e anche nel grafico di Figura 5.16 che ne consente una migliore visualizzazione. Questa grandezza coincide con ρ_c , ovvero con la densità del campione che ne considera tutto il volume occupato (§5.1.3) e verrà poi impiegata nella (5.22) per calcolare la porosità totale finale dei dischi prodotti.

Tabella 5.4. Densità medie finali calcolate per tutte le composizioni

wt _{nom,f} (%)	PP 1.6 mm	PP 3.2 mm	NY 2.0 mm	NY 4.0 mm
	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (g/cm ³)	ρ_c (g/cm ³)
2	2.400 (*)	2.651	-	2.583
4	2.391	2.350	2.673	2.363
6	2.187	2.265	2.421	2.291
8	1.951	2.095	2.262	2.107
10	1.924	1.960	2.045	1.949

$$\text{blank} \quad \rho_c = 2.738 \text{ g/cm}^3$$

Il calcolo della densità dei campioni a ridotta lunghezza e percentuale di fibre, in particolare per i campioni PP 1.6 mm 2 % e NY 2.0 mm 2 %, è stato piuttosto difficoltoso a causa del ripetuto distacco di pezzi dovuto alla formazione delle caratteristiche cricche dopo pressatura, documentate nel §4.3.2.1. Per questo motivo accanto alla densità del campione PP 1.6 mm 2 % è stato posto un asterisco ad indicare che tale valore non è del tutto attendibile, perché è stato misurato su un campione avente una visibile crepa laterale, simile a quella di Figura 4.9a nel §4.3.2.1. Infatti, diversamente da quanto asserito in precedenza, la sua densità è comparabile a quella del campione PP 1.6 mm 4 % pur avendo un minor contenuto di fibre. Per le stesse ragioni è stato impossibile calcolare la densità del campione NY 2.0 2 % anche se sono stati prodotti numerosi dischi con quella specifica composizione.

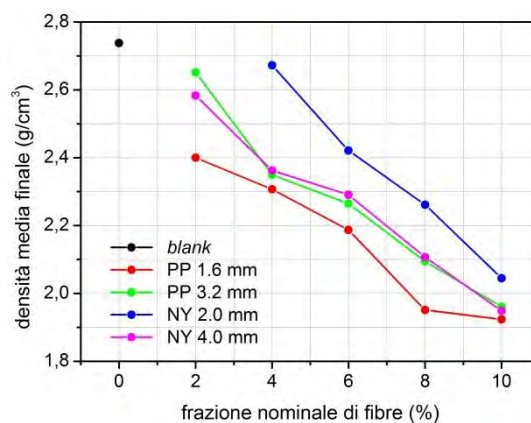


Figura 5.16. Densità medie finali per tutte le composizioni

Da una prima visione generale del grafico si può osservare come i campioni con le fibre di nylon siano più densi di quelli con le fibre di polipropilene. Questo risultato si spiega con la maggior densità delle fibre di nylon rispetto a quelle di polipropilene (§4.1): a parità di percentuale in peso inserita le prime occupano meno spazio.

Per i campioni con fibre di nylon si può osservare che quelli con le fibre più lunghe sono sistematicamente meno densi rispetto a quelli con fibre più corte. Le fibre di polipropilene, invece, mostrano una tendenza opposta.

Nel primo caso si può ipotizzare che l'aggrovigliamento delle fibre più lunghe determini una minor densità per i campioni in cui sono state inserite. Diversamente, nel secondo caso si può ricollegare il fenomeno con la tendenza delle fibre di polipropilene a rompersi durante la macinazione, osservata da Mella (2013) e riportata nel §4.3.1. Ciò potrebbe causare un'eventuale rottura delle fibre che ne falserebbe la misura di densità. Questo spiegherebbe anche il motivo per cui le fibre di polipropilene che hanno valori più ravvicinati rispetto a quelli con fibre di nylon, per cui rompendosi possono raggiungere lunghezze simili. Tutte le ipotesi avanzate devono essere supportate da una verifica sperimentale più approfondita che valuti cosa accade alle fibre durante la macinazione ed il primo trattamento in modo da restituire questi risultati.

Infine, si osserva che per alte percentuali di fibre le densità dei campioni convergono verso valori molto simili tra loro, per cui si può ipotizzare che la quantità di fibre sia talmente alta da prevalere sulla loro lunghezza, determinando un valore di densità univoco.

5.2.4 Porosità

In questo paragrafo verranno presentate tutte le misure che sono state effettuate per caratterizzare la porosità dei campioni. Come si è già evidenziato nel §2.3.5, questa proprietà influenza in modo cruciale l'efficienza di rilascio di un *target ISOL* perché la presenza dei pori riduce notevolmente il tempo di fuoriuscita degli isotopi dal *target*. L'incremento della resa è maggiore per pori aperti e ancor più per pori interconnessi, i quali consentono agli isotopi una rapida effusione fuori dal *target* senza la necessità di ridiffondere attraverso la matrice solida. L'obiettivo di questa tesi sperimentale è proprio quello di intervenire sulla porosità dello standard LaC_x cercando di creare una morfologia il più possibile interconnessa. A questo scopo vengono inserite come *filler* sacrificali le fibre polimeriche.

La densità media finale, ρ_c , ricavata nel paragrafo precedente dalle misure dirette di peso e volume, è inversamente proporzionale alla porosità totale dei campioni secondo la formula (5.22). Infatti, questa grandezza viene calcolata considerando tutto il volume occupato dal campione, comprensivo dei suoi pori chiusi e aperti.

Perciò, osservando il grafico esemplare della densità dei campioni con fibre PP 3.2 mm in Figura 5.15, si può dedurre che la porosità aumenta dopo il primo trattamento e diminuisce dopo il secondo. Come già illustrato, ciò è dovuto alla decomposizione delle fibre nel primo trattamento e alla sinterizzazione dei grani nel secondo. In ogni caso la

densità finale è minore di quella iniziale, dunque la porosità totale nel complesso aumenta. Inoltre, ci si attende che la porosità aumenti con la frazione di fibre a causa della progressiva diminuzione di densità.

In Tabella 5.5 viene riportata la porosità totale finale dei campioni dopo il secondo trattamento per tutte le composizioni. Questa è stata calcolata con la formula (5.22) a partire dai valori di densità media finale di Tabella 5.4 considerando il corretto valore di densità teorica di LaC_x riportato in Appendice A.2 (4.303 g/cm³). Unica eccezione è costituita dal campione NY 2.0 2 % per il quale non è stato possibile misurare la densità finale e per cui non si può determinare la porosità totale.

Tabella 5.5. Porosità totale finale calcolata per tutte le composizioni

wt _{nom,f} (%)	PP 1.6 mm	PP 3.2 mm	NY 2.0 mm	NY 4.0 mm
	P (%)	P (%)	P (%)	P (%)
2	44.23 (*)	38.40	-	39.98
4	46.39	45.39	37.89	45.09
6	49.18	47.37	43.74	46.76
8	54.66	51.32	47.44	51.04
10	55.29	54.46	52.48	54.71

blank	P = 36.38 %
-------	-------------

La porosità del campione PP 1.6 mm 2 % è nuovamente affiancata da un asterisco ad indicare che tale valore va considerato con riserva dal momento che è stato calcolato da una densità non accertata. Come previsto, la porosità cresce con la percentuale di fibre: a partire circa dal 35 % calcolato per il *blank* fino ad un valore massimo superiore al 50 % per tutti i tipi di fibre, con un aumento minimo quasi del 50 %. Questo dimostra come l'inserimento di fibre polimeriche come *filler* sacrificale sia un metodo molto efficace nell'aumentare la porosità, incrementando la resa di rilascio di un eventuale *target*.

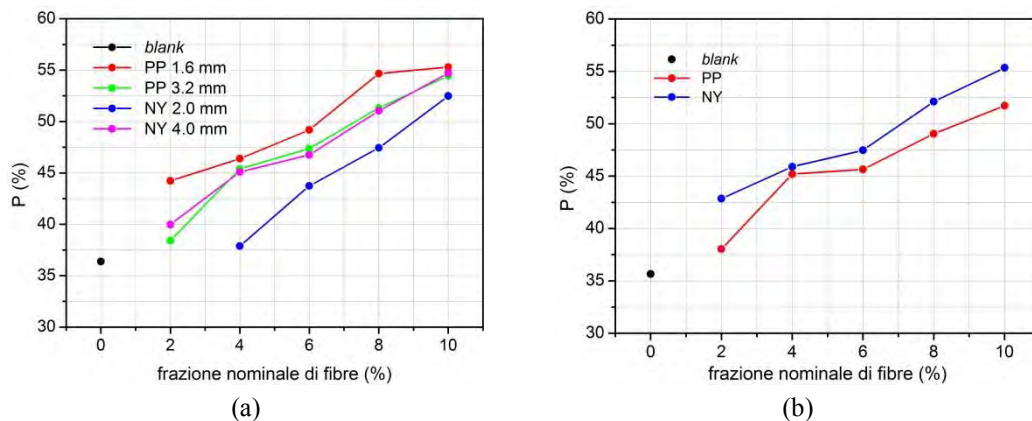


Figura 5.16. Porosità totale finale per tutte le composizioni

Per una visualizzazione più immediata la porosità viene riportata nel grafico di Figura 5.16a cui si affianca quello dei campioni con le fibre corte prodotti da Mella (2013), i cui valori sono indicati nel §3.3.4. L'andamento è opposto a quello delle densità di Figura 5.16 cui la porosità è inversamente proporzionale.

Osservando il grafico di Mella si può constatare come le densità spazino in un intervallo di valori simile a quello dei campioni studiati in questa tesi. A differenza dei campioni studiati in questa tesi sperimentale, i campioni con fibre di nylon sono più densi di quelli con fibre di polipropilene. Infine, si può osservare come i valori siano più ravvicinati con differenze al massimo di 4 punti percentuali. Si può ipotizzare che ciò derivi dalla lunghezza uniforme delle fibre.

Nei sottoparagrafi seguenti verranno presentate le misure che sono state effettuate per approfondire lo studio della porosità dei dischi. A questo scopo i campioni sono stati analizzati con un picnometro per valutare il grado di porosità aperta e chiusa dei pori presenti. In seguito, i dischi sono stati sottoposti ad un'analisi di fisisorbimento e a misure con il SEM che hanno permesso di studiare la distribuzione della porosità. Le due misure sono tra loro complementari perché forniscono informazioni sulla quantità, le dimensioni e la morfologia rispettivamente dei micro e mesopori o dei macropori.

5.2.4.1 Picnometria

In Tabella 5.6 vengono riportati i valori di densità reale misurati per tutte le composizioni con la loro deviazione standard, "dev. std." (g/cm^3). Per un confronto diretto si trascrivono accanto i valori di densità media finali calcolati nel §5.2.3.3 e utilizzati per il calcolo della porosità totale.

Le deviazioni standard riportate in tabella hanno tutte un valore accettabile, non troppo elevato, che attesta che la misura è avvenuta correttamente. Per il campione NY 2.0 4 % non è stato possibile misurarla.

Tabella 5.6. Densità reale dei campioni e relativa deviazione standard misurate con la picnometria, a confronto con la densità media finale per tutte le composizioni

$w_{\text{nom},f}$ (%)	PP 1.6 mm			PP 3.2 mm		
	ρ_c (g/cm^3)	ρ_r (g/cm^3)	dev. std. (g/cm^3)	ρ_c (g/cm^3)	ρ_r (g/cm^3)	dev. std. (g/cm^3)
2	2.400 (*)	3.642	0.0066	2.651	4.023	0.0062
4	2.391	3.776	0.0043	2.350	4.046	0.013
6	2.187	3.667	0.0059	2.265	4.093	0.0096
8	1.951	4.082	0.0037	2.095	4.175	0.0085
10	1.924	4.299	0.0077	1.960	4.093	0.0068

wt _{nom,f} (%)	NY 2.0 mm			NY 4.0 mm		
	ρ _c (g/cm ³)	ρ _r (g/cm ³)	dev. std. (g/cm ³)	ρ _c (g/cm ³)	ρ _r (g/cm ³)	dev. std. (g/cm ³)
2	-	4.167	0.0122	2.583	4.093	0.0132
4	2.673	4.190	-	2.363	3.831	0.004
6	2.421	4.151	0.0325	2.291	3.831	0.004
8	2.262	3.967	0.0107	2.107	3.894	0.0106
10	2.045	4.095	0.0087	1.949	4.273	0.0041

<i>blank</i>	ρ _c = 2.738 g/cm ³	ρ _r = 3.879 g/cm ³	dev. std. = 0.0041 g/cm ³
--------------	--	--	--------------------------------------

In Tabella 5.7 si riportano i valori percentuali di porosità totale (P), chiusa (P_c) e aperta (P_a) per ogni composizione calcolati a partire dalla densità reale con le formule mostrate nel §5.1.3.

Tabella 5.7. Porosità totale, chiusa e aperta calcolate per tutte le composizioni

wt _{nom,f} (%)	PP 1.6 mm			PP 3.2 mm		
	P (%)	P _c (%)	P _a (%)	P (%)	P _c (%)	P _a (%)
2	44.23 (*)	15.38	28.86	38.40	6.51	31.89
4	46.39	12.25	34.14	45.39	5.98	39.41
6	49.18	14.79	34.39	47.37	4.89	42.49
8	54.66	5.16	49.51	51.32	2.98	48.34
10	55.29	0.11	55.18	54.46	4.89	49.57

wt _{nom,f} (%)	NY 2.0 mm			NY 4.0 mm		
	P (%)	P _c (%)	P _a (%)	P (%)	P _c (%)	P _a (%)
2	-	3.18	-	39.98	4.90	35.08
4	37.89	2.64	35.25	45.09	11.00	34.09
6	43.74	3.55	40.19	46.76	9.50	37.26
8	47.44	7.83	39.61	51.04	10.92	40.13
10	52.48	4.84	47.64	54.71	0.70	54.00

<i>blank</i>	P = 36.38 %	P _c = 9.88 %	P _a = 26.51 %
--------------	-------------	-------------------------	--------------------------

Per il campione NY 2.0 2 %, di cui non si conosce la porosità totale, non è possibile calcolare neppure quella aperta, anche se ci si attende che segua la tendenza mostrata dagli altri tipi di fibre. Allo scopo di visualizzare meglio tale andamento in Figura 5.18 si mostrano i grafici relativi alla porosità totale, chiusa e aperta per ogni tipo di fibra, indicata in alto a destra. Sul grafico vengono segnati anche i valori di porosità per frazione di fibre uguale a zero. Questi corrispondono a quelli *blank* e costituiscono il punto di partenza per osservare le modificazioni indotte dall'inserimento delle fibre. La

sua porosità totale è del 35 % che si divide approssimativamente in un 25 % di porosità aperta e 10 % di porosità chiusa.

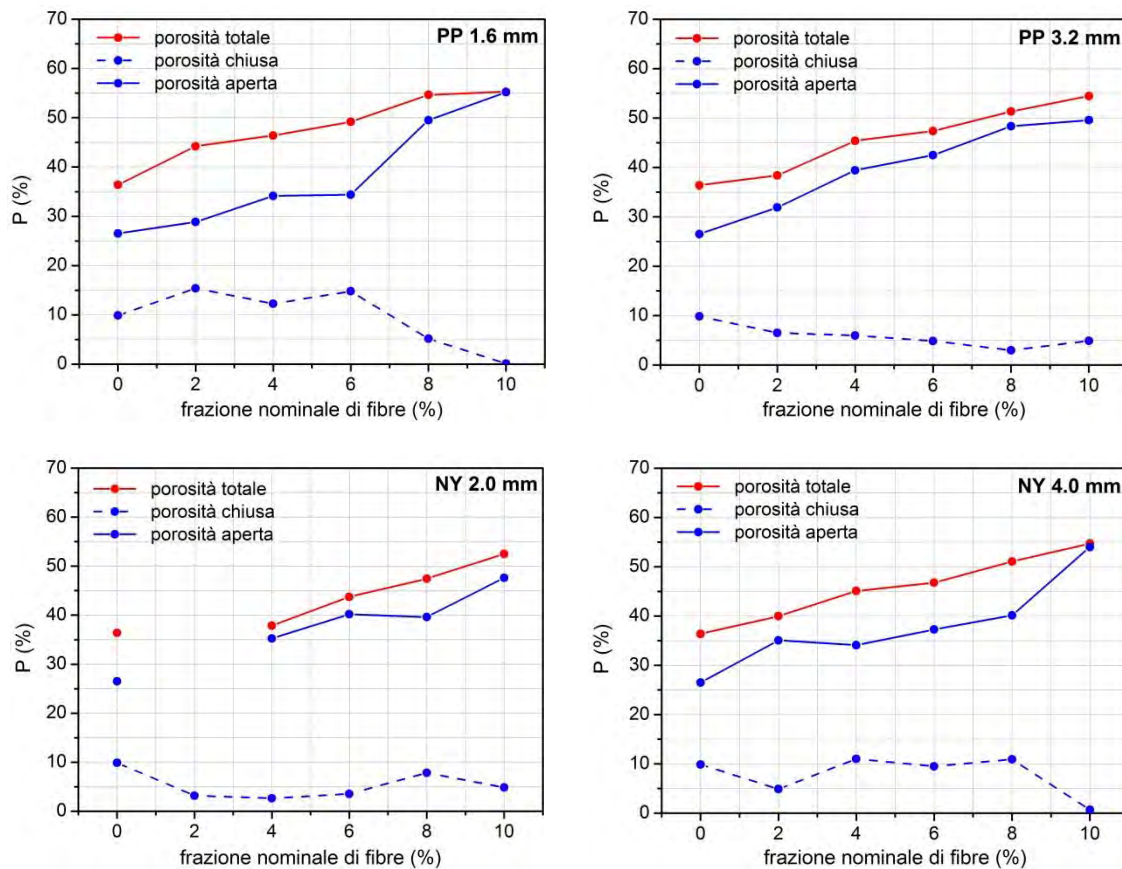


Figura 5.18. Porosità totale, chiusa e aperta per tutte le composizioni

Si osserva che tutti i campioni presentano una frazione di porosità aperta sensibilmente maggiore di quella chiusa. La porosità aperta costituisce sempre almeno il 65 % della porosità totale per ogni composizione.

Inoltre si osserva un aumento progressivo sia della porosità totale che aperta proporzionalmente al contenuto di fibre. L'aumento è molto sostanziale: il 25 % di porosità aperta del *blank* viene quasi raddoppiato per i campioni contenenti il 10 % in peso di fibre. Per la massima frazione di fibre la porosità aperta risulta almeno il 90 % della porosità totale.

Invece, la porosità chiusa non mostra una tendenza univoca per tutti i tipi di fibre: in alcuni casi rimane approssimativamente costante, in altri diminuisce all'aumentare del contenuto di fibre. In ogni caso il suo valore rimane decisamente inferiore a quello della porosità aperta.

Ciò dimostra come l'inserimento delle fibre lunghe comporti un effettivo incremento dei pori aperti, talvolta anche a scapito di quelli chiusi, con effetti molto positivi per la

resa di rilascio. Con le misure di permeabilità riportate nel §5.2.5 si potrà valutare se al contempo ne aumenta anche il grado di interconnessione.

I risultati delle misure di pycnometria condotte da Mella (2013) sui campioni di LaC_x con fibre polimeriche corte come *filler* sacrificali (§3.3.4) non mostravano alcuna tendenza specifica. La porosità aperta e chiusa non sembravano variare in funzione della percentuale di fibre. Si può ipotizzare che tale andamento sia dovuto alla ridotta lunghezza delle fibre la quale non era sufficiente a generare dei pori aperti.

5.2.4.2 Misure di fisisorbimento

Come già illustrato nel §5.1.2, la misura di fisisorbimento permette di studiare la micro e mesoporosità di un materiale in termini di volume occupato da pori, distribuzione dimensionale e superficie specifica. Tutte le informazioni ottenibili da una misura di fisisorbimento si basano sull'applicazione di metodi computazionali all'isoterma di adsorbimento e desorbimento, di cui sono stati mostrati diversi esempi nel §5.1.2.

Alla misura sono stati sottoposti i campioni di tutte le composizioni, ad eccezione del *blank* per cui verrà fatto riferimento ai risultati ottenuti da Mella (2013) e riportati nel §3.3.4. Si avrà modo di constatare che i valori ottenuti da Mella sono verosimili nonostante il *blank* da lui prodotto differisca da quello descritto in questa tesi per la mancanza della resina fenolica. A scopo esemplare vengono sovrapposte in Figura 5.19 tutte le isoterme ottenute per i campioni con fibre di PP 1.6 mm, il cui andamento è analogo a quello riscontrato anche per gli altri tipi di fibre.

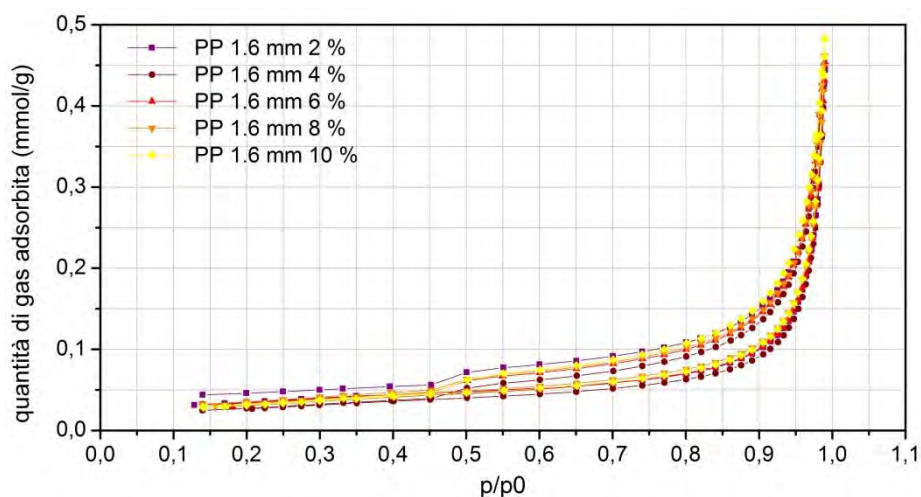


Figura 5.19. Isoterme di adsorbimento e desorbimento per i campioni con fibre PP 1.6 mm

Come si può notare, tutte le curve hanno un andamento molto simile tra loro e presentano una piccola isteresi. La loro forma è riconducibile al modello (V) di Figura 5.9 che è tipica di materiale con una debole interazione adsorbato - adsorbente.

Tuttavia, le curve non presentano alcun cambio di convessità a testimonianza del fatto che il riempimento dei pori non è terminato. L'isteresi mostrata è del tipo (H3) e indica una distribuzione ampia e irregolare di mesopori. Invece, dall'assenza di adsorbimento per pressioni relative, p/p_0 , molto basse si deduce che non vi sono micropori con diametro inferiore a 2 nm.

Queste ipotesi vengono confermate dalle curve di distribuzione dimensionale dei pori che si possono ottenere con il metodo *BJH*. Queste vengono riportate in Figura 5.20 per tutte le composizioni (indicate nel grafico in alto), eccetto il *blank*, la cui curva di distribuzione misurata da Mella (2013) ha un andamento analogo a quelle mostrate. Per una migliore visualizzazione dei dati è stata scelta una distribuzione logaritmica considerando che D (nm) è il diametro dei pori e V (cm³) il volume da essi occupato.

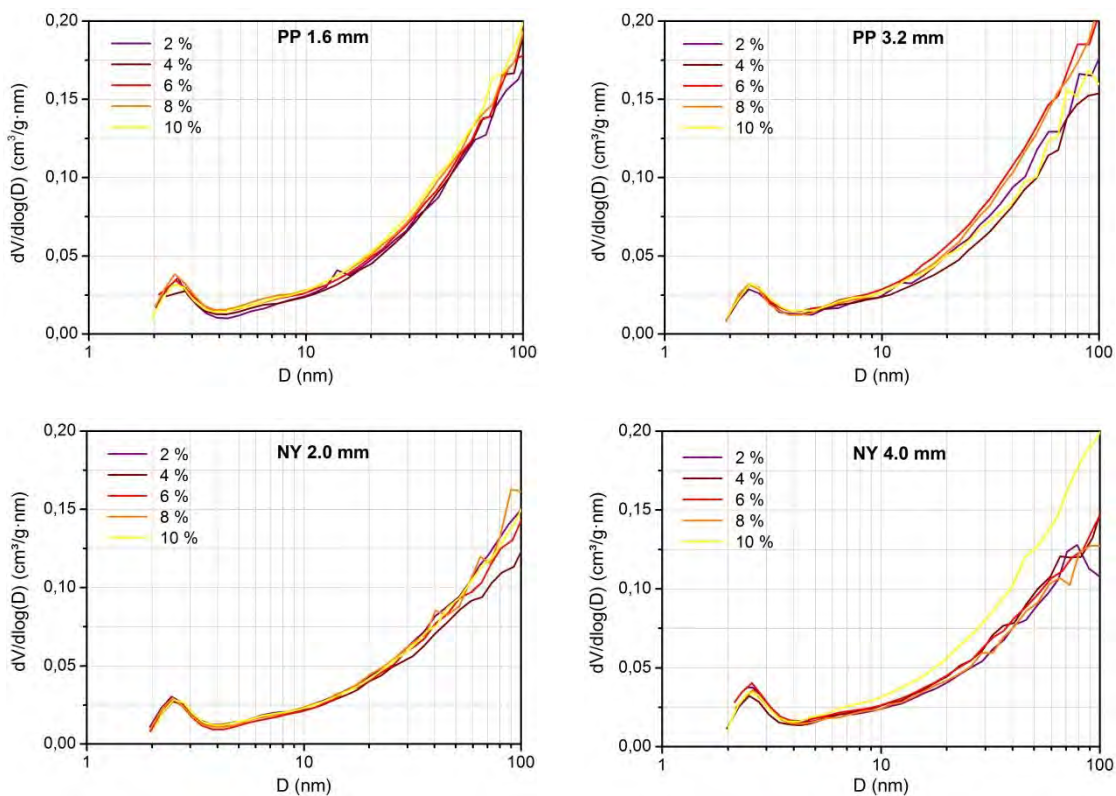


Figura 5.20. Curve di distribuzione dimensionale dei pori per tutte le composizioni eccetto il *blank*

Le curve di distribuzione partono tutte da un diametro minimo di 2 nm confermando la mancanza di micropori e la presenza di una certa frazione di mesopori. Inoltre, poiché non si notano particolari differenze in funzione del contenuto e del tipo di fibre, ciò dimostra come le dimensioni e la quantità dei pori sopracitati non dipendano dal *filler*. Solo il campione NY 4.0 10 % si sviluppa in modo anomalo, ma sembra più che altro frutto di un errore sperimentale. Le curve presentano una distribuzione molto ampia e un andamento crescente che indica l'assenza di una dimensione media per questi pori,

escludendo il picco di dimensioni ridotte a 2.5 nm. Per diametri elevati la distribuzione è crescente perché ci si avvicina alle dimensioni tipiche dei macropori che costituiscono la frazione preponderante dei pori nei campioni.

Come anticipato nel §4.4.4, questi pori non derivano dalla decomposizione delle fibre ma dal rilascio degli altri gas prodotti durante la sintesi. Infatti, come si avrà modo di osservare nel paragrafo successivo, le fibre lasciano dei pori di dimensioni macroscopiche e di forma analoghi a quelli delle fibre stesse, che spaziano in un intervallo dimensionale maggiore di quello mostrato. Invece, i gas responsabili della mesoporosità derivano dalla decomposizione della resina e dal rilascio di acqua da parte dell'ossido nel primo trattamento e dalla reazione di riduzione che libera una notevole quantità di CO durante il secondo trattamento (si veda il §4.4.3 per le relative perdite in peso).

Le curve di distribuzione ottenute dalle misure di Mella (2013) per i campioni con fibre corte sono del tutto simili a quelle risultanti in questo studio sperimentale, a dimostrazione del fatto che i mesopori presenti dipendono unicamente dal processo di sintesi delle polveri e non dalle fibre impiegate.

Tramite il modello *BET* è stata calcolata anche la superficie specifica (*SSA*) dei campioni che viene riportata in Tabella 5.8. Il valore relativo al *blank* è quello misurato da Mella (2013).

Tabella 5.8. Superficie specifica totale misurata per tutte le composizioni

wt _{nom,f} (%)	PP 1.6 mm SSA (m ² /g)	PP 3.2 mm SSA (m ² /g)	NY 2.0 mm SSA (m ² /g)	NY 4.0 mm SSA (m ² /g)
2	2.761	2.317	2.234	2.299
4	2.241	2.306	1.983	2.353
6	2.598	2.662	1.997	2.703
8	2.755	2.523	2.153	2.427
10	2.576	2.501	2.149	2.806

<i>blank</i> SSA = 2.74 m ² /g (Mella, 2013)

I dati presentati hanno valori quasi sempre inferiori a quello del *blank* e minori rispetto a quelli raccolti da Mella (2013) sui campioni prodotti con le fibre corte (§3.3.4), pur mostrando lo stesso ordine di grandezza. Questo risultato è dovuto alle dimensioni macroscopiche dei pori, ben più grandi di quelli di Mella, che per questo hanno una superficie specifica ridotta. Per aumentarla sensibilmente è necessario avere una porosità nanometrica estesa che si può ottenere, ad esempio, tramite l'inserimento di

nanotubi. Per lo stesso motivo la superficie specifica del campione privo di fibre ha un valore tra i più elevati.

Inoltre, i dati non mostrano alcuna tendenza specifica in funzione del contenuto di fibre, diversamente da quelli raccolti da Mella (2013) che presentavano un andamento approssimativamente crescente (§3.3.4). Ciò è nuovamente imputabile alle dimensioni dei pori: l'aumento del loro numero non determina un incremento significativo della superficie specifica.

5.2.4.3 Analisi SEM della porosità

Le misure al *SEM* sono servite a studiare la struttura e le dimensioni del reticolo di macropori lasciato dalla decomposizione delle fibre. Ciò è servito a completare lo studio sulla porosità dei campioni insieme alle misure di fisisorbimento con le quali era stata analizzata la micro e mesoporosità. Questa analisi è molto importante perché sia le dimensioni macroscopiche dei pori sia il loro grado di interconnessione giocano un ruolo decisivo nell'aumentare la resa di rilascio degli isotopi.

Per ogni campione sono state ottenute più immagini a diversi ingrandimenti dell'interno del disco, che perciò è stato prima opportunamente spezzato, e della superficie esterna di una delle due facce parallele del disco. Per tutte le misure, lo strumento è stato impostato con i parametri già menzionati nel §5.1.

A scopo rappresentativo in Figura 5.21a viene riportata la foto ravvicinata della superficie interna del campione PP 1.6 mm 10 % in cui sono visibili i grani di LaC_2 e i blocchi della grafite libera in eccesso. Si possono osservare i pori più piccoli, derivanti dal rilascio di gas durante la sintesi di LaC_x , e al contempo i pori lasciati dalle fibre. Questi ultimi sono ben distinguibili, hanno dimensioni inequivocabilmente maggiori dei precedenti, forma longilinea e direzione variabile. È evidente che nonostante la sinterizzazione i pori delle fibre mantengono approssimativamente forma e dimensioni paragonabili a quelli delle fibre stesse. Il riempimento di vuoti di tali dimensioni richiede tempi e temperature di trattamento molto più elevati, per cui si osserva prima il riempimento dei pori più piccoli rispetto a questi macropori, come già anticipato nel §4.4.4.

In Figura 5.21b si riporta lo spettro *EDS* rilevato in un punto (*spot*) di un blocco di grafite. Come previsto, si possono osservare i picchi relativi al carbonio e, in misura minore, al lantanio. Viene anche registrata una notevole quantità di ossigeno che indica una certa ossidazione da parte del lantanio confermando ancora una volta l'elevata reattività del carburo di lantanio (§3.2.2) e la non completa efficienza del metodo di conservazione dei campioni (§4.5).

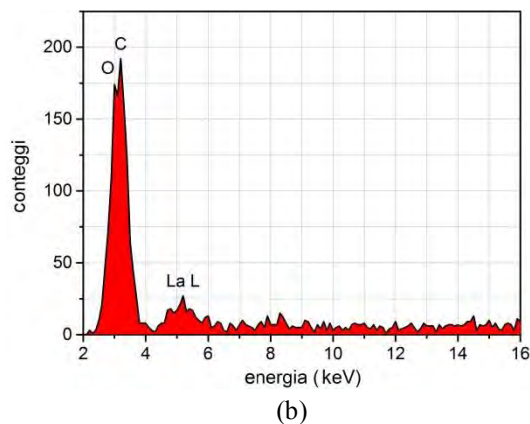
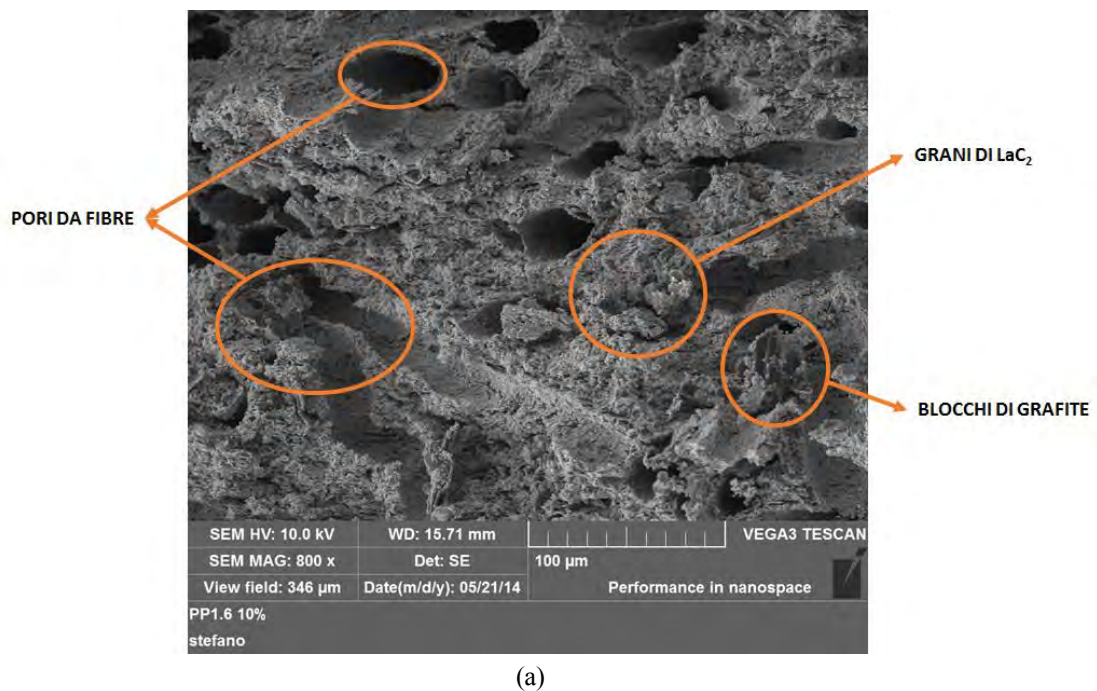


Figura 5.21. a) Immagine SEM del campione PP 1.6 10 % a 800x e b) spettro EDS misurato in uno spot di un blocco di grafite

In seguito verranno mostrate le immagini SEM della superficie interna dei campioni per tutte le composizioni. In Figura 5.22a e b vengono mostrate per due diversi ingrandimenti quelle del *blank* di Mella (2013) che è stato prodotto con una sintesi molto simile a quella descritta in questa tesi, ad eccezione della resina fenolica che non è stata inserita nella miscela dei reagenti.

Osservandone la microstruttura si conferma la natura intrinsecamente porosa del materiale, che presenta i mesopori prodotti dal rilascio di gas durante la sintesi, già rilevati con le misure di fisisorbimento. Questi consistono nell'acqua assorbita dall'ossido, nei gas di decomposizione della resina e, per la maggior parte, nel CO prodotto dalla riduzione. Per i campioni preparati in questo studio sperimentale si aggiunge anche la piccola quantità di gas derivanti dalla decomposizione della resina,

che aumentano ulteriormente la porosità del materiale. Le immagini confermano ulteriormente come questi pori si distribuiscano in modo esteso su tutto il campione.

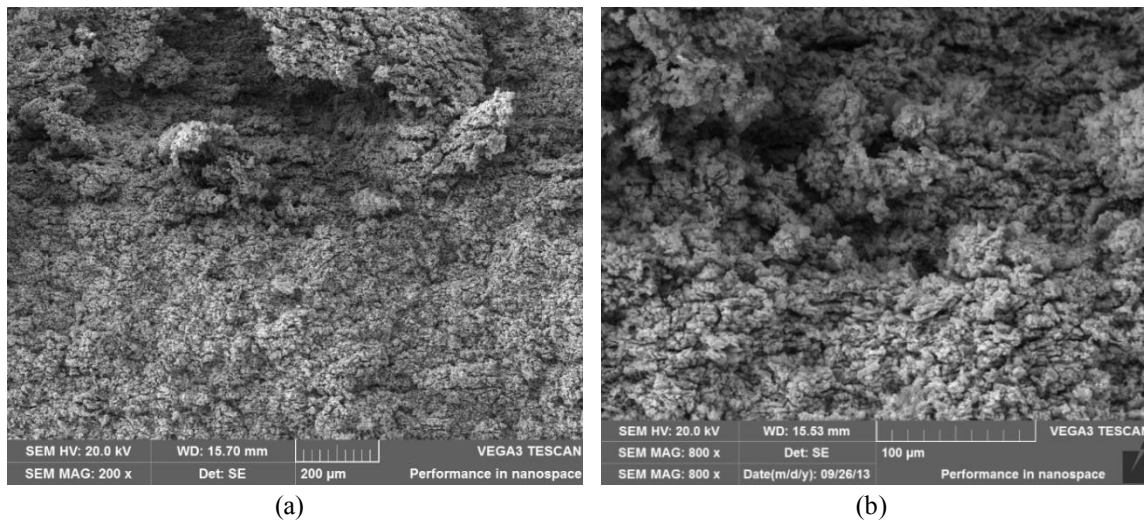
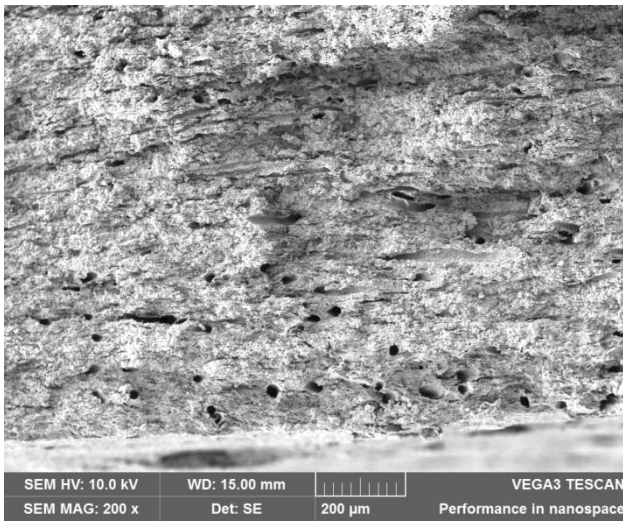
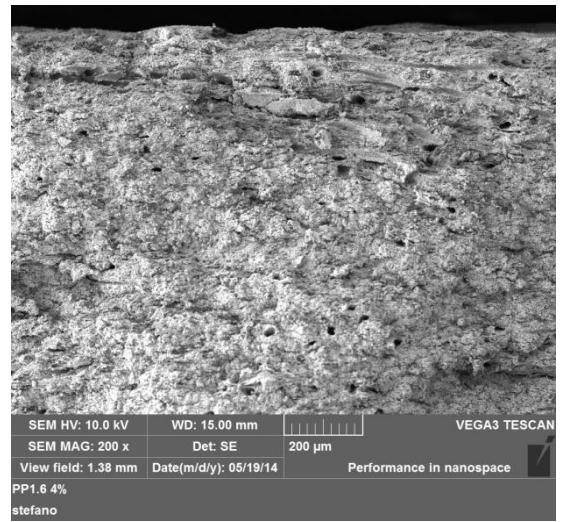


Figura 5.22. Immagini SEM del blank a a) 200x e b) 800x

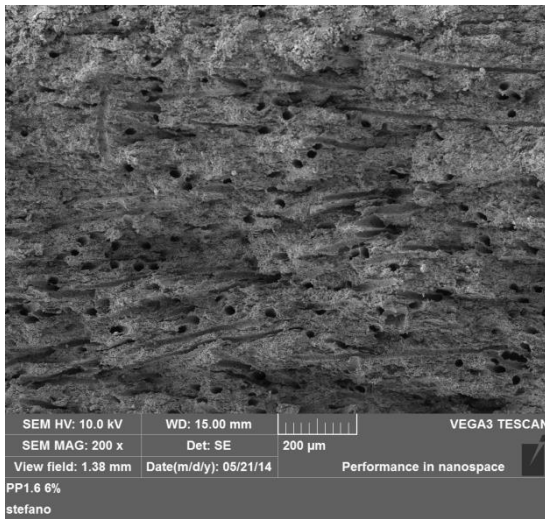
Nelle figure successive verranno mostrate le immagini SEM della superficie interna di tutti gli altri campioni prodotti in questo studio sperimentale con un ingrandimento di 200x. La composizione di ciascun campione si trova indicata sotto ad ogni immagine.



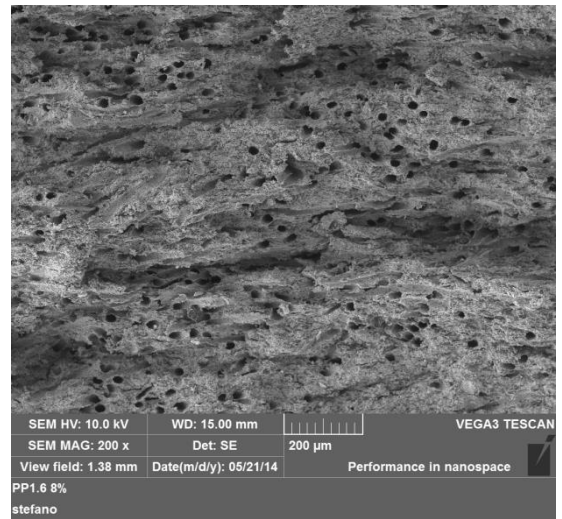
PP 1.6 mm 2 %



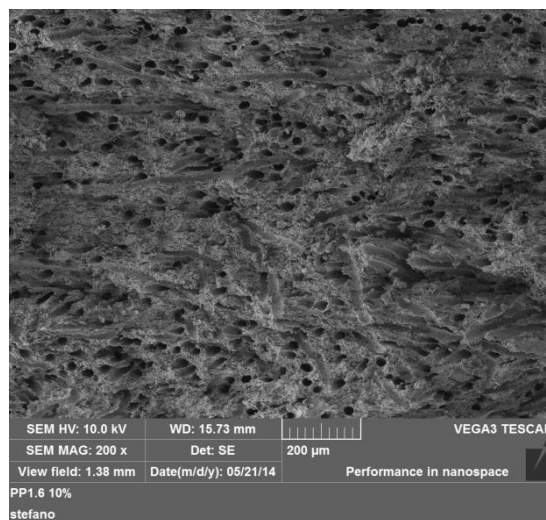
PP 1.6 mm 4 %



PP 1.6 mm 6 %

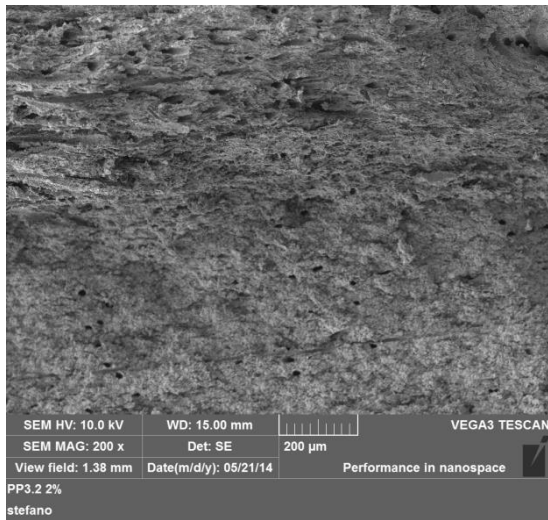


PP 1.6 mm 8 %

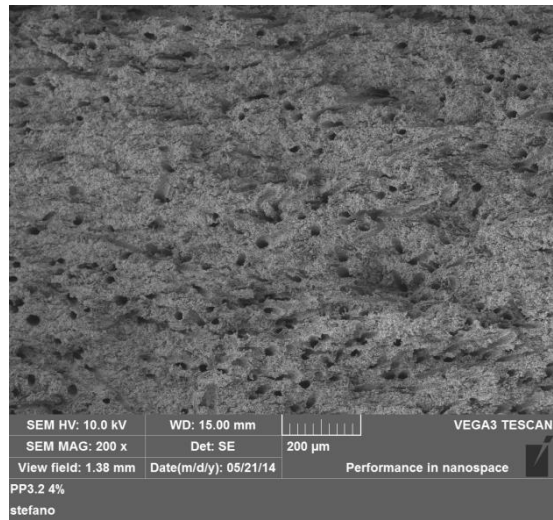


PP 1.6 mm 10 %

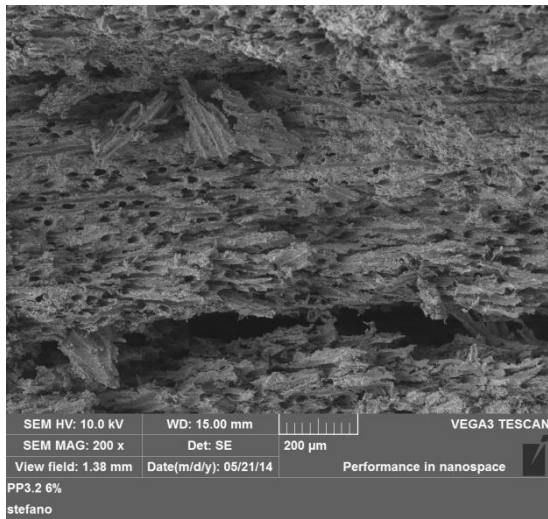
Figura 5.23. Immagini SEM della superficie interna dei campioni con fibre PP 1.6 mm



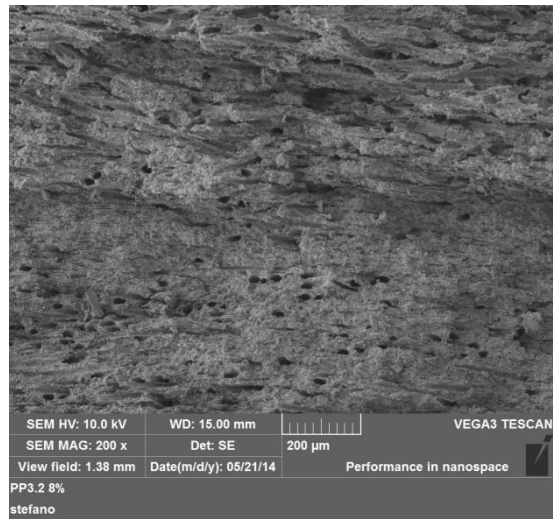
PP 3.2 mm 2 %



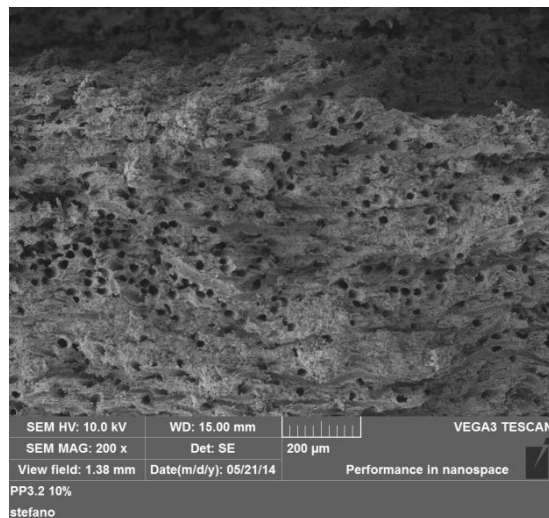
PP 3.2 mm 4 %



PP 3.2 mm 6 %

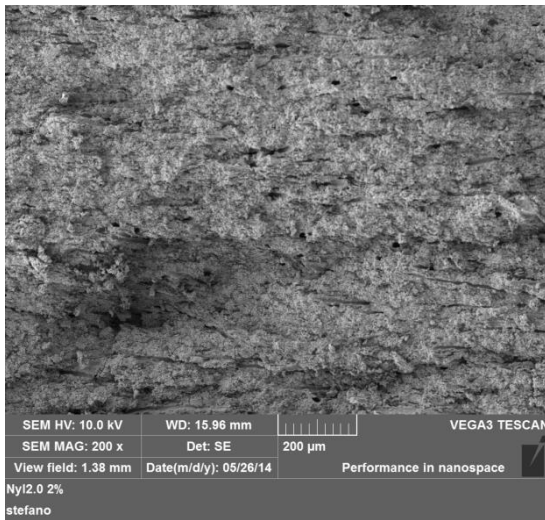


PP 3.2 mm 8 %

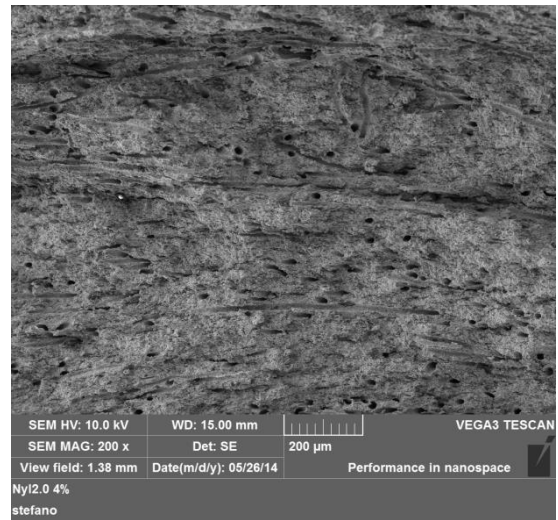


PP 3.2 mm 10 %

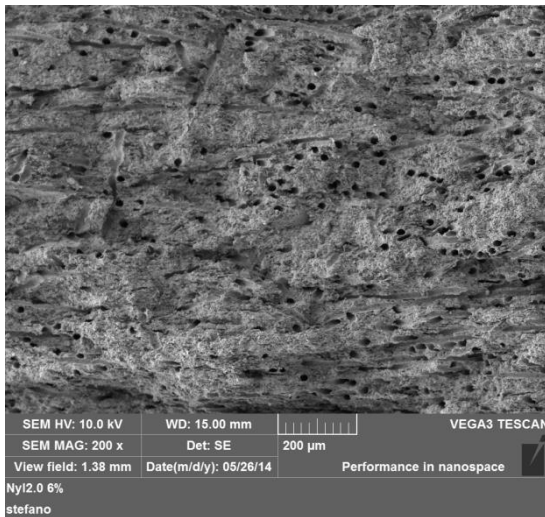
Figura 5.24. Immagini SEM della superficie interna dei campioni con fibre PP 3.2 mm



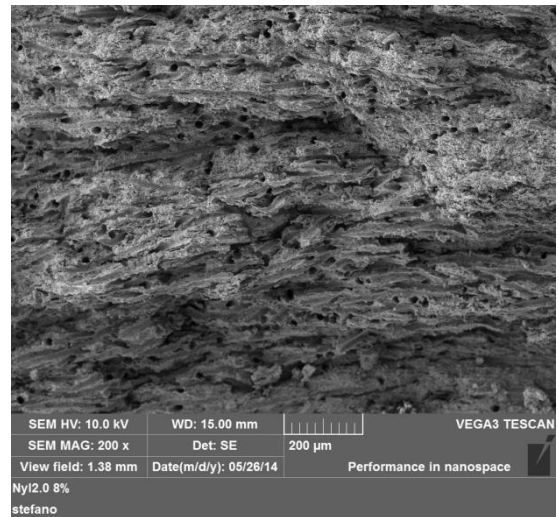
NY 2.0 mm 2%



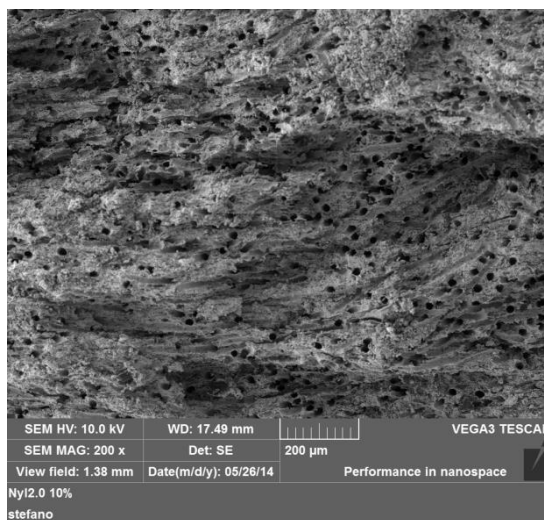
NY 2.0 mm 4%



NY 2.0 mm 6%

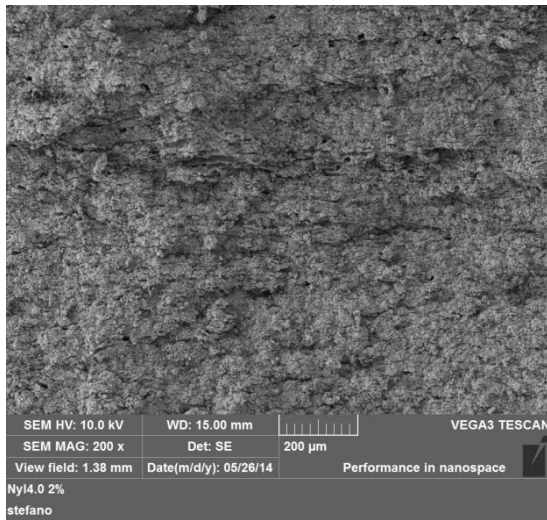


NY 2.0 mm 8%

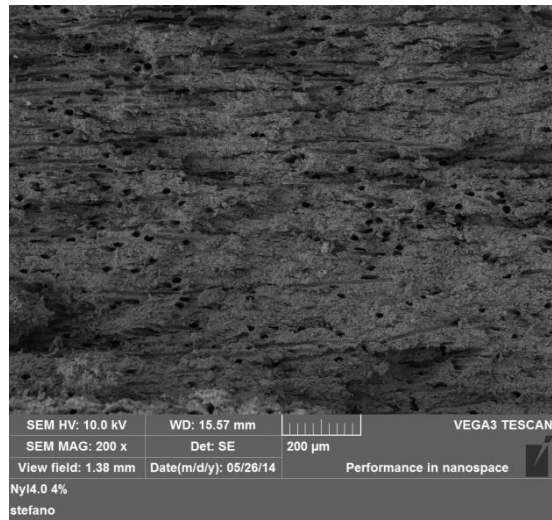


NY 2.0 mm 10%

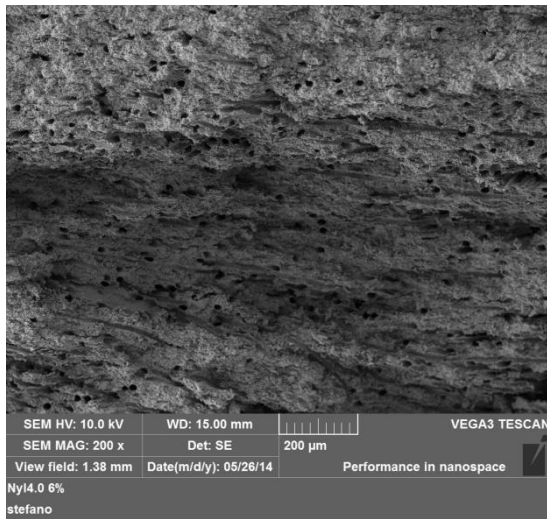
Figura 5.25. Immagini SEM della superficie interna dei campioni con fibre NY 2.0 mm



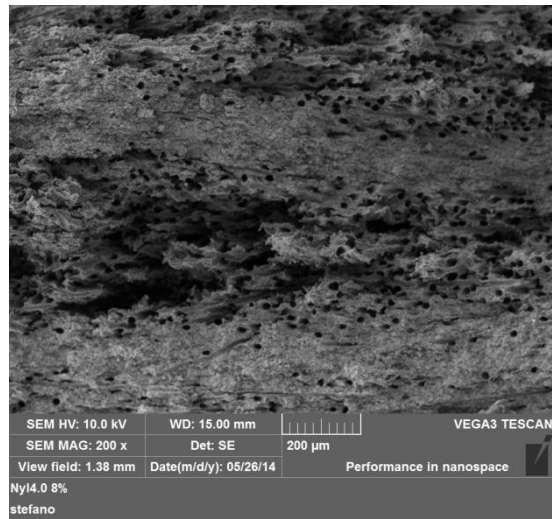
NY 4.0 mm 2 %



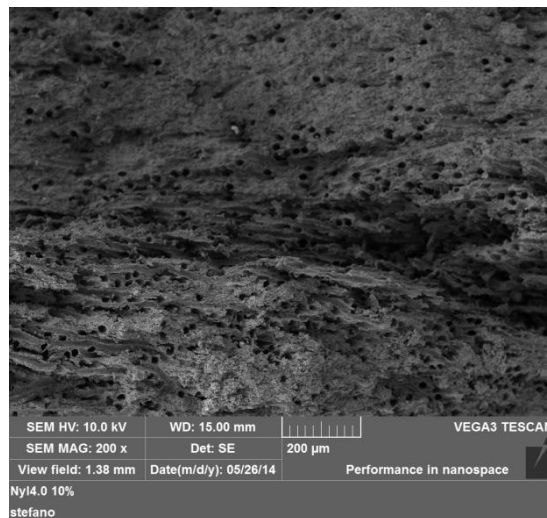
NY 4.0 mm 4 %



NY 4.0 mm 6 %



NY 4.0 mm 8 %



NY 4.0 mm 10 %

Figura 5.26. Immagini SEM della superficie interna dei campioni con fibre NY 4.0 mm

Dalle immagini proposte si può osservare come la maggior parte dei pori lasciati dalle fibre abbia orientazione parallela alle superfici del disco. Si tratta di un'ovvia conseguenza della pressatura delle polveri che porta le fibre ad appiattirsi perpendicolarmente alla forza applicata. Ciò, tuttavia, limita l'interconnessione dei pori lasciati dalle fibre. Come ulteriore conferma si mostra in Figura 5.27 un'immagine della superficie interna di frattura del campione PP 1.6 mm 10 % in cui è chiaramente visibile questa orientazione preferenziale dei pori. Per valutare se questa conformazione può influire sul grado di interconnessione dei pori, occorreranno delle misure di permeabilità (§5.2.5).

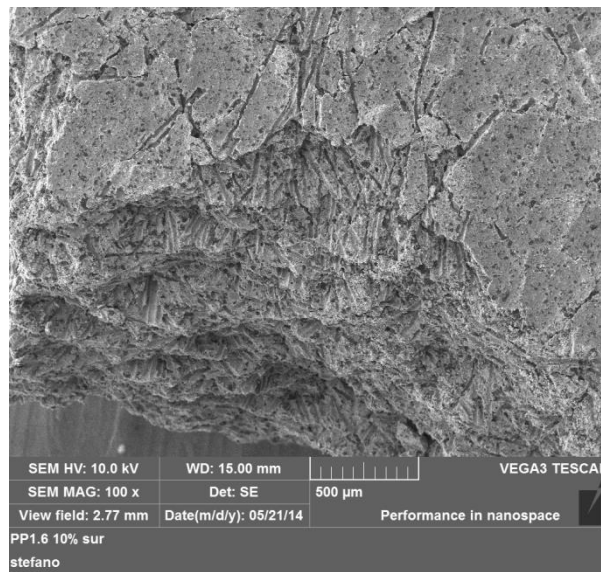
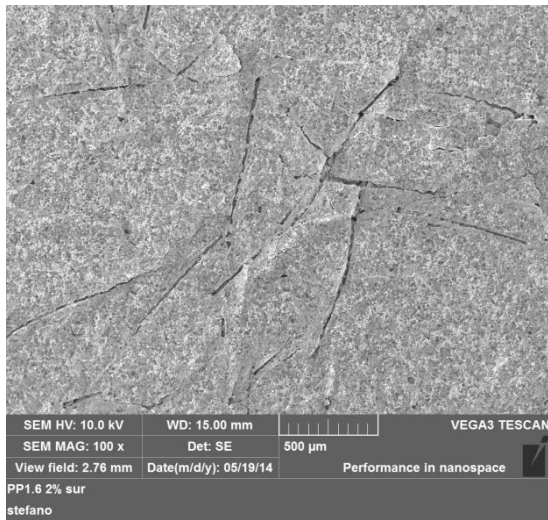
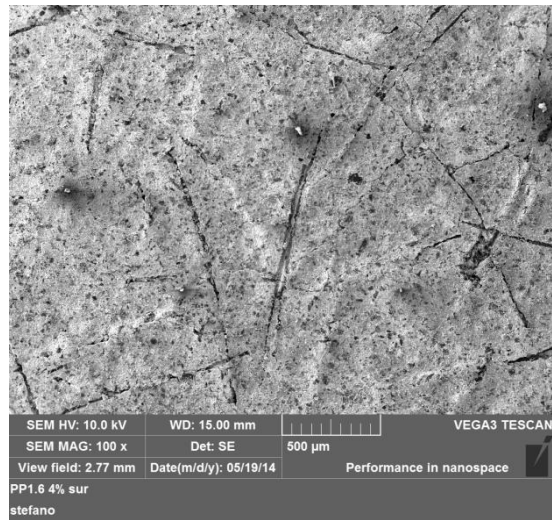


Figura 5.26. Immagine SEM della superficie interna di frattura del campione PP 1.6 mm 10 %

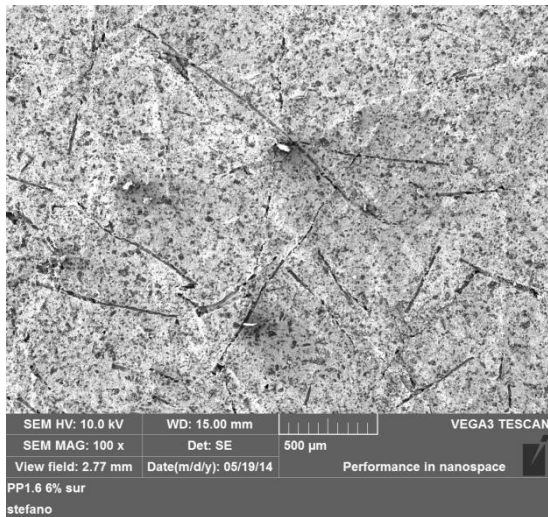
Indicativamente il numero di pori visibili aumenta con la frazione di fibre, in caso contrario è possibile che l'immagine sia stata presa in una zona non rappresentativa del campione. Questo fatto è dovuto alla difficoltà di dispersione delle fibre all'interno della miscela che causa la presenza di zone a diversa concentrazione di fibre all'interno del disco. A conferma di ciò, nelle immagini dei campioni a maggior contenuto di fibre si possono osservare delle zone di raggruppamento dei pori. Ciò supporterebbe l'ipotesi della presenza di grovigli localizzati avanzata nel §4.4.5 e già osservata nelle miscele (§4.3.1). Questi ultimi sarebbero responsabili della formazione di caratteristiche cricche per i campioni ad elevata percentuale e lunghezza delle fibre. Crepe di questo tipo sono visibili nelle immagini SEM dei campioni PP 3.2 mm 6 %, NY 4.0 mm 8 % e 10 %. In seguito vengono mostrate le immagini SEM della superficie esterna di tutti i campioni prodotti con un ingrandimento di 100x. La composizione di ciascun campione si trova indicata sotto ad ogni immagine.



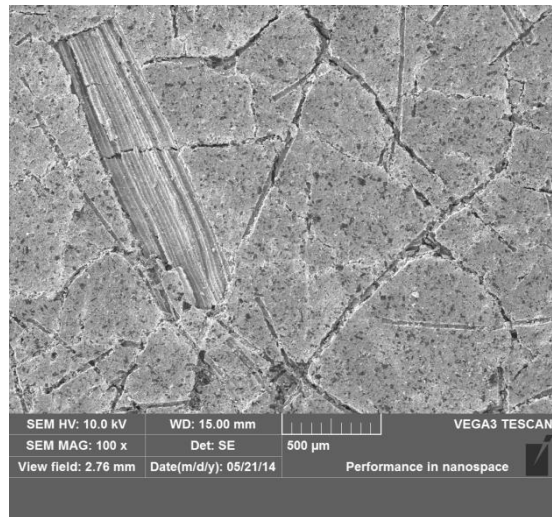
PP 1.6 mm 2 %



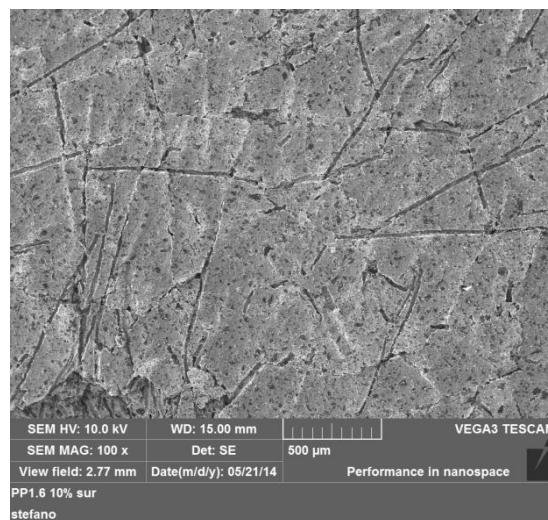
PP 1.6 mm 4 %



PP 1.6 mm 6 %

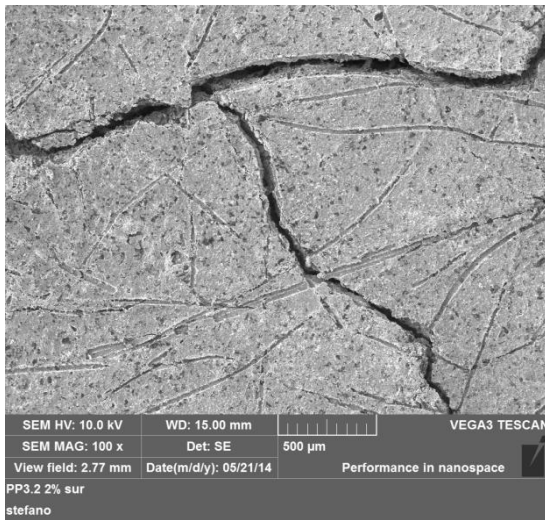


PP 1.6 mm 8 %

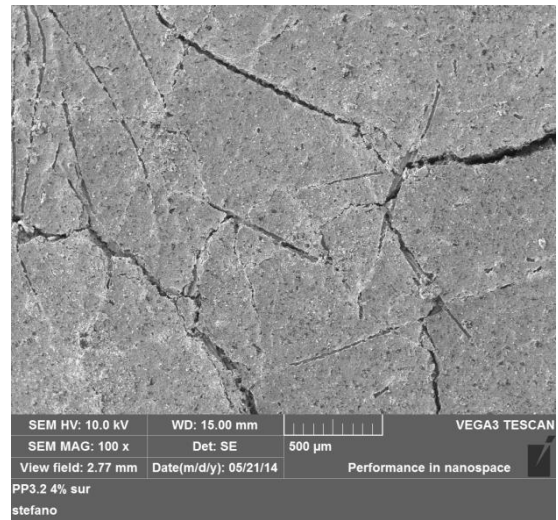


PP 1.6 mm 10 %

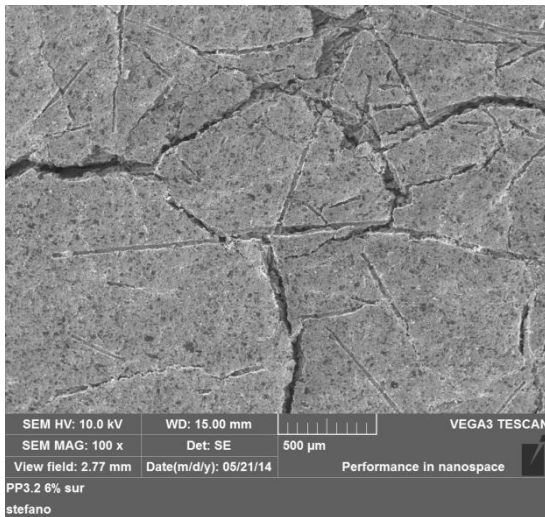
Figura 5.28. Immagini SEM della superficie esterna dei campioni con fibre PP 1.6 mm



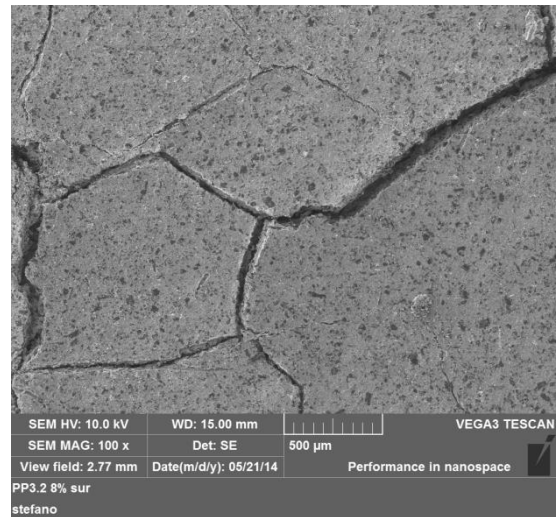
PP 3.2 mm 2 %



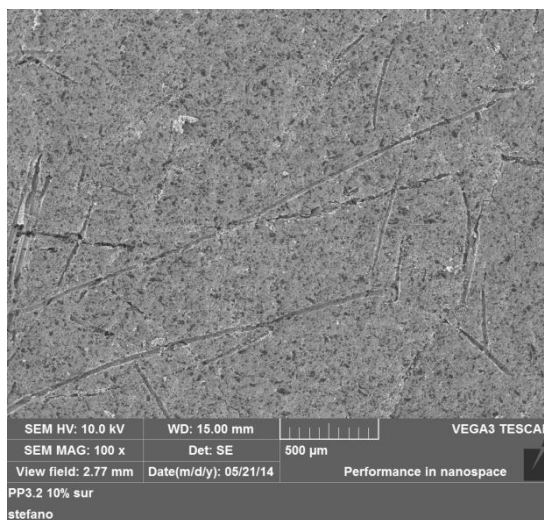
PP 3.2 mm 4 %



PP 3.2 mm 6 %

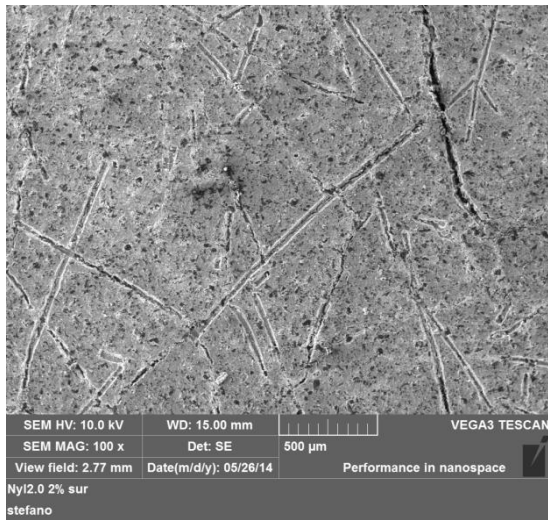


PP 3.2 mm 8 %

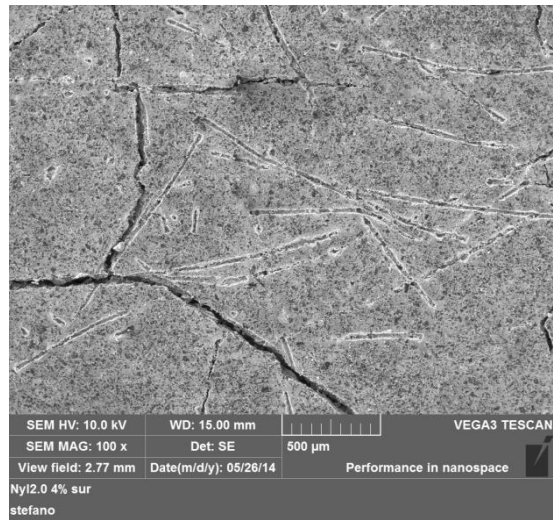


PP 3.2 mm 10 %

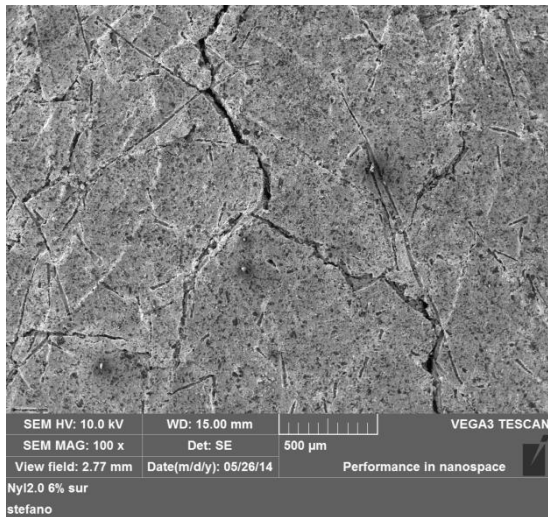
Figura 5.29. Immagini SEM della superficie esterna dei campioni con fibre PP 3.2 mm



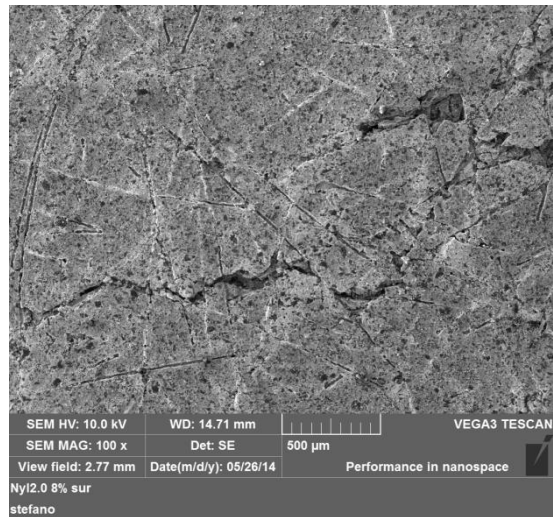
NY 2.0 mm 2 %



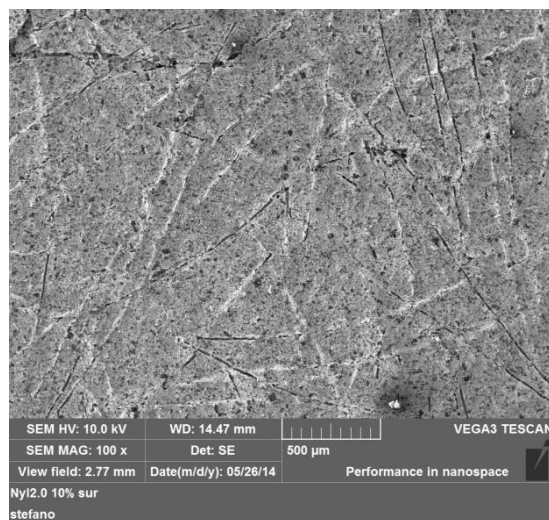
NY 2.0 mm 4 %



NY 2.0 mm 6 %

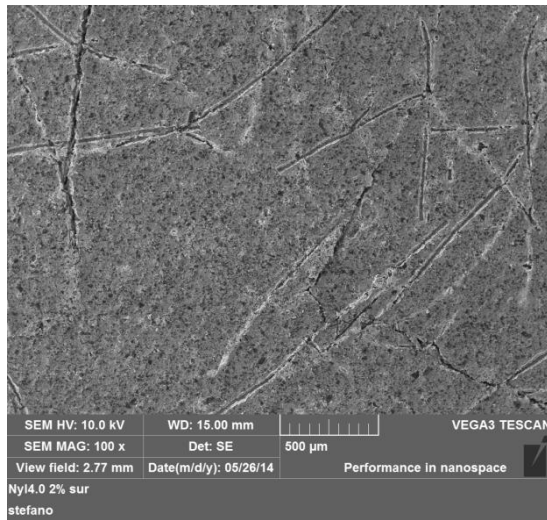


NY 2.0 mm 8 %

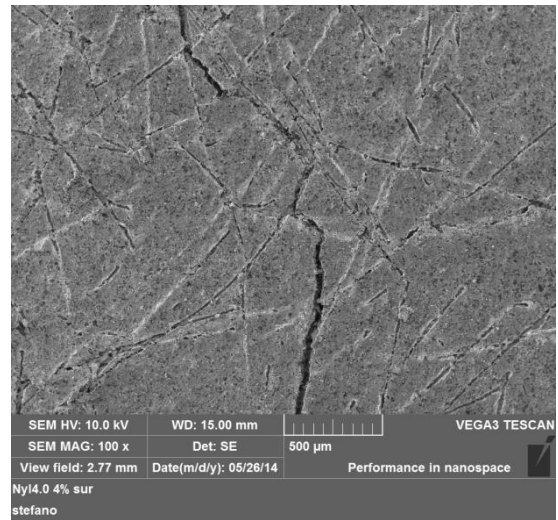


NY 2.0 mm 10 %

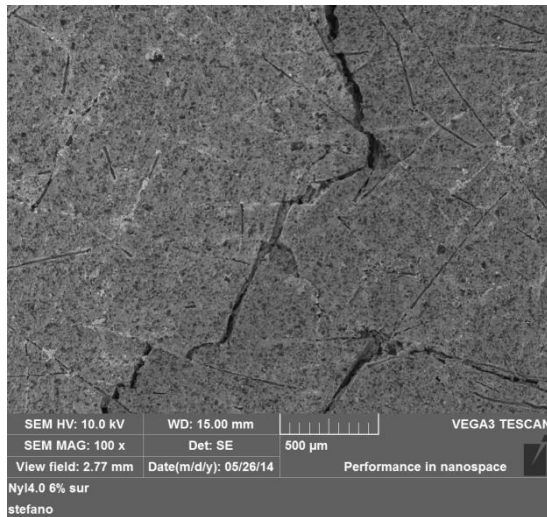
Figura 5.30. Immagini SEM della superficie esterna dei campioni con fibre NY 2.0 mm



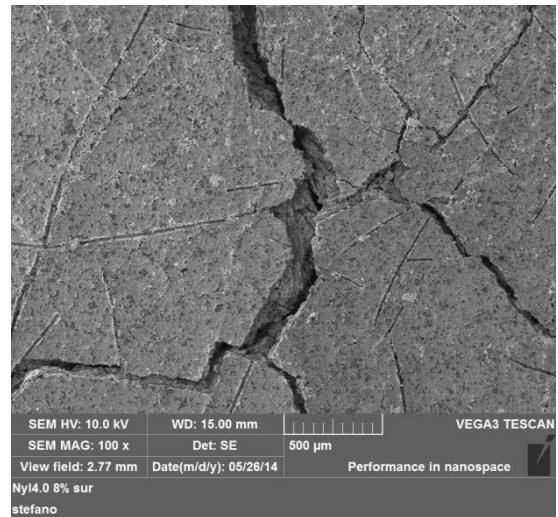
NY 4.0 mm 2 %



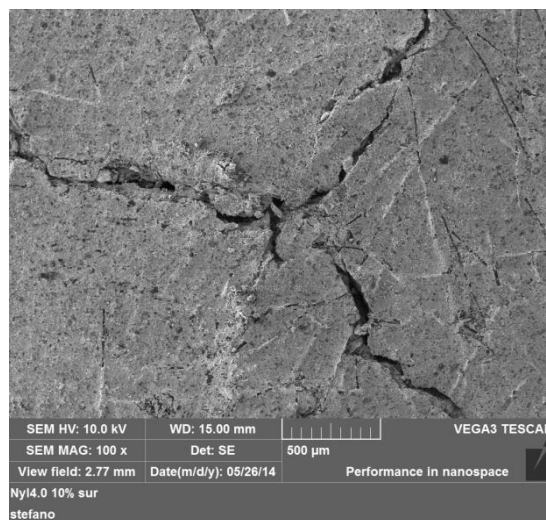
NY 4.0 mm 4 %



NY 4.0 mm 6 %



NY 4.0 mm 8 %



NY 4.0 mm 10 %

Figura 5.31. Immagini SEM della superficie esterna dei campioni con fibre NY 4.0 mm

I numerosi solchi che si osservano sulle superfici esterne dei campioni confermano che le fibre sono prevalentemente orientate in direzione parallela alle facce del disco.

Per il campione PP 1.6 mm 8 % si possono vedere i pori lasciati da un mazzetto di fibre, mentre per i campioni con le fibre più lunghe e maggior percentuale di *filler* sono chiaramente osservabili delle cricche superficiali profonde e di dimensioni rilevanti, come già documentato nel §4.4.5.

Per completezza vengono mostrate anche le immagini al *SEM* di un campione con fibre PP 6.0 mm sia della superficie interna che esterna con ingrandimento a 100x.

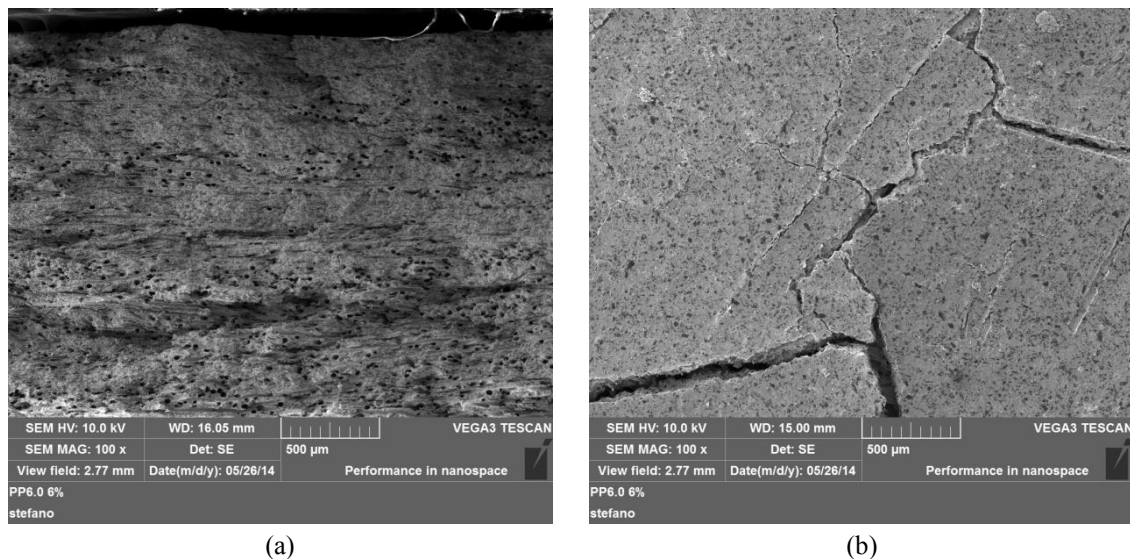


Figura 5.32. Immagini SEM a) della superficie interna e b) esterna del campione PP 6.0 mm 6 %

Anche in questo caso i pori lasciati dalle fibre non sono uniformemente dispersi su tutto lo spessore del disco ma si concentrano in alcune zone. Nell'immagine della superficie esterna si osserva la presenza di cricche superficiali le cui dimensioni e grado di pericolosità hanno portato allo scarto dei campioni con fibre PP 6.0 mm.

5.2.5 Permeabilità

Come già spiegato nel §5.1.1, lo scopo della misura di permeabilità è quello di valutare l'interconnessione dei pori del materiale. Ci si attende che l'inserimento delle fibre possa aumentare il grado di interconnessione dei pori migliorando così l'efficienza di rilascio del materiale eventualmente impiegabile come *target SPES* (§2.3.5). Infatti, considerate le loro dimensioni, il numero e la morfologia dei macropori influenzano decisamente la permeabilità del materiale. I mesopori individuati in precedenza non presentano dimensioni e morfologia tale da incidere sensibilmente sul grado di interconnessione.

Così, subito dopo il secondo trattamento ogni campione è stato sottoposto alla misura di permeabilità utilizzando a seconda delle esigenze il flussimetro più grande oppure il rotametro. Per ogni composizione è stata prodotta almeno una curva di permeabilità da cui sono stati ricavati i valori dei coefficienti di permeabilità secondo il procedimento descritto nel §5.1.1.1. A scopo esemplare si riporta il grafico di Figura 5.33 relativo a tutte le curve di permeabilità ottenute per i campioni con fibre NY 2.0 mm. Si mostrano i punti misurati sperimentalmente e le parabole ottenute dall'interpolazione dei dati con l'equazione di Forchheimer (5.14). Le equazioni risultate dall'interpolazione sono riportate a fianco.

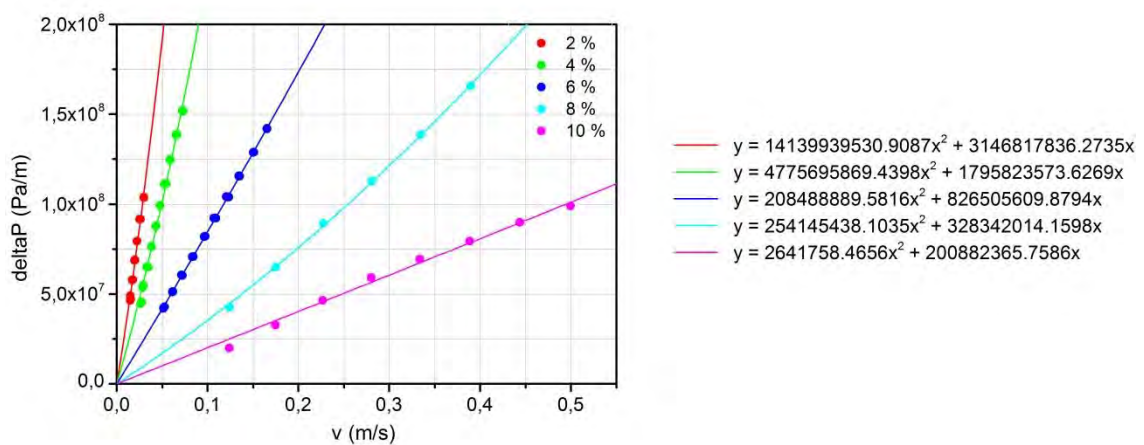


Figura 5.33. Curve di permeabilità ottenute per i campioni con fibre PP 3.2 mm

Come previsto, all'aumentare del contenuto di fibre le curve via via si abbassano indicando un aumento della permeabilità dei campioni, come descritto nel §5.1.1.1. A conferma di ciò, per i campioni con percentuali minori (2 %, 4 % e 6 %) è stato impiegato il flussimetro a bolla, mentre per gli ultimi due il rotametro perché, essendo più permeabili, presentavano portate maggiori.

I valori dei coefficienti di permeabilità k_1 , k_2 e $k_{2,pred}$ ricavati dalle curve di ciascun campione vengono presentati in Tabella 5.9. Nei pochi casi in cui si è riusciti ad ottenere due curve di permeabilità per una composizione, i valori di k_1 e k_2 finali derivano dalla media dei coefficienti calcolati per ciascuna curva, mentre $k_{2,pred}$ è stato ricavato dal valore medio di k_1 applicando la (5.19).

La penuria di misure per ciascuna composizione è dovuta a problemi di danneggiamento dei campioni insorti durante le misure di cui si tratterà approfonditamente nel §5.2.5.1. Proprio a causa di queste problematiche l'unico campione di cui non si è potuta effettuare una misura corretta è il *blank* per il quale si farà riferimento ai valori riportati da Mella (2013) tenendo presente della lieve diminuzione di porosità dovuta alla mancanza di resina fenolica.

Tabella 5.9. Coefficienti di permeabilità k_1 e k_2 misurati e $k_{2,pred}$ calcolati dal relativo k_1 per tutte le composizioni

$wt_{nom,f}$ (%)	PP 1.6 mm			PP 3.2 mm		
	k_1 (m ²)	k_2 (m)	$k_{2,pred}$ (m)	k_1 (m ²)	k_2 (m)	$k_{2,pred}$ (m)
2	$1.02 \cdot 10^{-14}$	$7.15 \cdot 10^{-11}$	$7.84 \cdot 10^{-11}$	$1.57 \cdot 10^{-14}$	$2.30 \cdot 10^{-09}$	$1.75 \cdot 10^{-10}$
4	$8.90 \cdot 10^{-15}$	$2.05 \cdot 10^{-10}$	$6.07 \cdot 10^{-11}$	$2.23 \cdot 10^{-14}$	$2.66 \cdot 10^{-10}$	$3.26 \cdot 10^{-10}$
6	$6.68 \cdot 10^{-14}$	$2.15 \cdot 10^{-08}$	$2.09 \cdot 10^{-09}$	$7.96 \cdot 10^{-14}$	$5.50 \cdot 10^{-09}$	$2.77 \cdot 10^{-09}$
8	$9.59 \cdot 10^{-14}$	$3.68 \cdot 10^{-09}$	$3.72 \cdot 10^{-09}$	$1.29 \cdot 10^{-13}$	$1.33 \cdot 10^{-08}$	$5.88 \cdot 10^{-09}$
10	$1.70 \cdot 10^{-13}$	$2.51 \cdot 10^{-08}$	$8.98 \cdot 10^{-09}$	$1.48 \cdot 10^{-13}$	$1.62 \cdot 10^{-08}$	$7.23 \cdot 10^{-09}$

$wt_{nom,f}$ (%)	NY 2.0 mm			NY 4.0 mm		
	k_1 (m ²)	k_2 (m)	$k_{2,pred}$ (m)	k_1 (m ²)	k_2 (m)	$k_{2,pred}$ (m)
2	$7.22 \cdot 10^{-15}$	$1.15 \cdot 10^{-10}$	$4.05 \cdot 10^{-11}$	$1.11 \cdot 10^{-14}$	$1.19 \cdot 10^{-10}$	$9.10 \cdot 10^{-11}$
4	$1.27 \cdot 10^{-14}$	$3.40 \cdot 10^{-10}$	$1.17 \cdot 10^{-10}$	$4.30 \cdot 10^{-14}$	$1.17 \cdot 10^{-09}$	$1.01 \cdot 10^{-09}$
6	$2.73 \cdot 10^{-14}$	$7.87 \cdot 10^{-09}$	$4.64 \cdot 10^{-10}$	$1.11 \cdot 10^{-13}$	$3.27 \cdot 10^{-08}$	$4.69 \cdot 10^{-09}$
8	$6.83 \cdot 10^{-14}$	$6.48 \cdot 10^{-09}$	$2.17 \cdot 10^{-09}$	$8.93 \cdot 10^{-14}$	$1.25 \cdot 10^{-08}$	$3.32 \cdot 10^{-09}$
10	$1.11 \cdot 10^{-13}$	$6.28 \cdot 10^{-07}$	$4.67 \cdot 10^{-09}$	$1.71 \cdot 10^{-13}$	$3.05 \cdot 10^{-08}$	$9.03 \cdot 10^{-09}$

<i>blank</i>	$k_1 = 1.21 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$	$k_2 = 1.17 \cdot 10^{-11} \text{ m}$	$k_{2,pred} = 9.73 \cdot 10^{-13} \text{ m}$
--------------	---	---------------------------------------	--

Per tutte le curve ottenute si è osservato che il numero di Forchheimer, Fo , risulta sempre inferiore ad 1: a parte poche eccezioni il suo valore si aggira attorno a 0.3. Ciò indica che il regime con il quale il flusso si muove nel campione è prevalentemente di tipo laminare, perciò il coefficiente k_1 descrive in maniera più effettiva la permeabilità del mezzo (§5.1.1). Si può ipotizzare che la presenza di pori di così grandi dimensioni e di forma allungata determini uno scorrimento più regolare del flusso nel materiale che limita la formazione di turbolenze.

Dai risultati in tabella si può osservare che il coefficiente k_1 aumenta fino a due ordini di grandezza in funzione della percentuale di fibre. Eventuali irregolarità in questo andamento, osservabili per i campioni PP 1.6 mm 4 % e NY 4.0 mm 6 %, sono imputabili alle difficoltà sperimentali sopracitate. Ugualmente cresce k_2 , seppur con una tendenza meno regolare. I grafici di Figura 5.34 permettono di visualizzare meglio questo incremento.

Per quanto riguarda il primo coefficiente di permeabilità, l'andamento dei campioni con fibre di nylon è ancora una volta ben distinto a seconda della loro lunghezza. I dischi con fibre NY 4.0 mm sono più permeabili di quelli con fibre NY 2.0 mm, ovvero i campioni con le fibre più lunghe che erano risultati più porosi sono anche i più permeabili. È bene puntualizzare che la quantità di pori presenti non è direttamente correlabile alla loro interconnessione. Tuttavia, per questioni di ingombro volumetrico dei pori vi sono maggiori probabilità che un campione più poroso abbia anche un maggior numero di pori interconnessi.

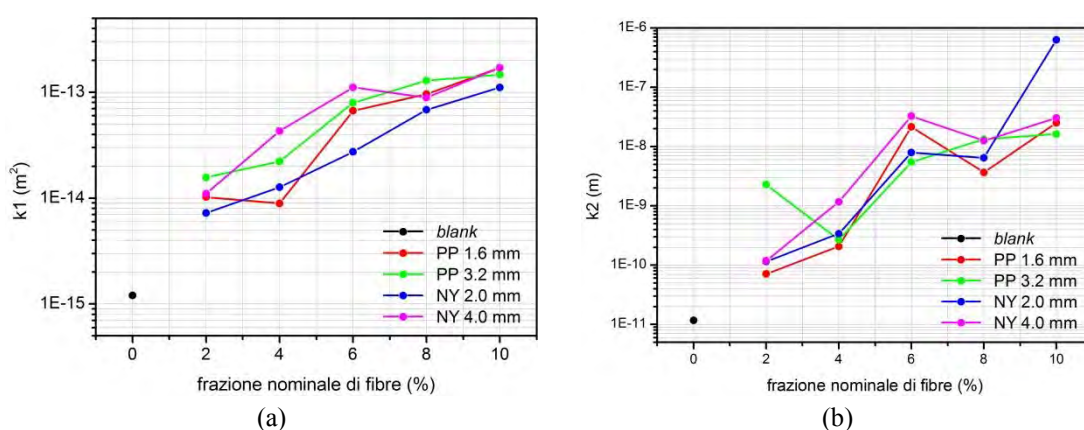


Figura 5.34. Coefficienti di permeabilità a) k_1 e b) k_2 in funzione della frazione nominale di fibre per tutte le composizioni

Anche per i campioni con le fibre di polipropilene risultano più permeabili quelli con le fibre più lunghe, anche se i valori di permeabilità sono più ravvicinati tra loro. A dimostrazione di quanto detto sopra, questo andamento non è coerente con la porosità dei campioni che era risultata maggiore per quelli con le fibre più corte. Ciò conferma come la lunghezza delle fibre sia il fattore che influisce in maniera decisiva sul grado di interconnessione dei pori.

In sintesi, si è dimostrato come l'inserimento delle fibre aumenti in modo decisivo la permeabilità del materiale e quindi interconnessione dei suoi pori. Questo risultato è ulteriormente in accordo con l'incremento di porosità aperta riscontrato per tutti i campioni. Inoltre, ciò dimostra che l'aumento di interconnessione è efficace anche se la maggior parte delle fibre inserite si dispone parallelamente alle facce dei dischi (§5.2.4.3). A questo proposito Mella (2013) ha simulato numericamente il rilascio isotopico per microstrutture porose dimostrando come la presenza anche di pochi pori interconnessi tra le due superfici determini un aumento sensibile della permeabilità del materiale.

Dal grafico relativo a k_2 si può osservare come l'aumento del coefficiente sia molto marcato in funzione della percentuale di fibre, anche se la crescita non è regolare come quella di k_1 . Questo fatto, tuttavia, non è preoccupante: dato che il flusso è soggetto ad un regime laminare, il valore di k_2 ha un'influenza trascurabile sull'andamento della curva di permeabilità. In particolare i campioni PP 3.2 mm 2 % e NY 2.0 mm 10 % presentano dei valori che si discostano fortemente dalla tendenza generale osservabile per tutti gli altri. A conferma di quanto detto sopra, si è verificato che le misure condotte su questi dischi erano caratterizzate da numeri di Forchheimer molto bassi e decisamente inferiori rispetto a quelli degli altri campioni.

In Figura 5.35 vengono mostrati nuovamente i grafici di permeabilità dei campioni prodotti da Mella (2013) con le fibre corte e già riportati nel §3.3.4. Le scale dell'asse

delle ordinate sono le stesse dei grafici di Figura 5.34 in modo da poterne agevolare il confronto.

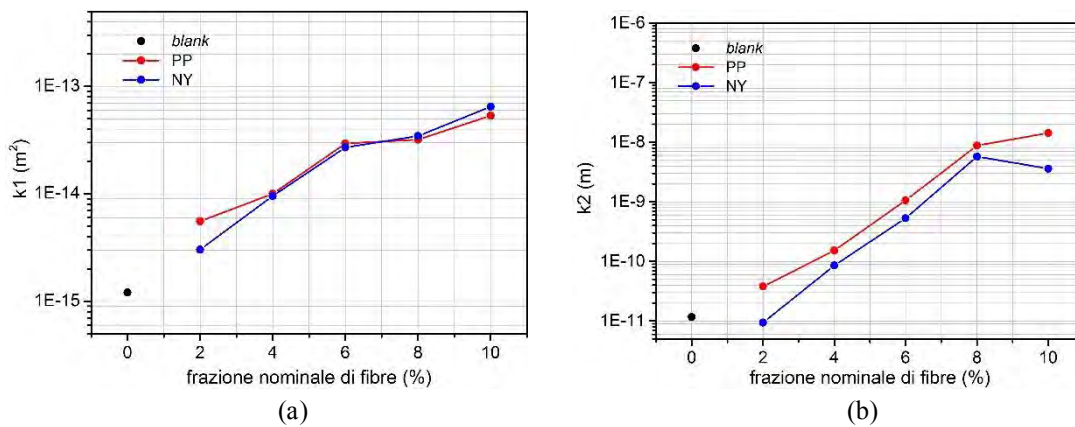


Figura 5.35. Coefficienti di permeabilità a) k_1 e b) k_2 in funzione della frazione nominale di fibre dei campioni prodotti da Mella (2013) con fibre corte

Nuovamente si verifica l'aumento di permeabilità in funzione della percentuale di fibre, malgrado le fibre non abbiano una lunghezza sufficiente (500 μm) per collegare singolarmente le due superfici parallele dei dischi. In ogni caso la loro forma longilinea permette di creare un reticolo di pori interconnessi all'interno dei campioni aumentandone la resa di rilascio, come dimostrato dalle simulazioni numeriche di Mella (2013).

Le misure sui campioni con fibre corte si sono svolte con il flusso in regime prevalentemente laminare per cui k_1 è il coefficiente più significativo. In generale si nota come i valori raggiunti sono minori di quelli ottenuti con le fibre lunghe, soprattutto per k_1 . Questo risultato suggerisce ancora una volta come la lunghezza delle fibre sia un parametro essenziale per aumentare l'interconnessione dei pori. Infine, si osserva come l'andamento crescente di k_2 sia più regolare rispetto a quello misurato per i campioni con fibre lunghe.

Infine, qualche considerazione meritano i coefficienti $k_{2,pred}$ calcolati con la (5.19). Dalla Tabella 5.9 si può osservare come i valori di k_2 previsti siano sempre comparabili con quelli misurati sperimentalmente in termini di ordine di grandezza, ad eccezione del campione NY 2.0 mm 10 % il cui valore di k_2 è già stato segnalato come anomalo. In Figura 5.36 i dati sperimentali ottenuti in questa tesi per ogni composizione vengono aggiunti al grafico di correlazione di k_1 e k_2 già mostrato in precedenza.

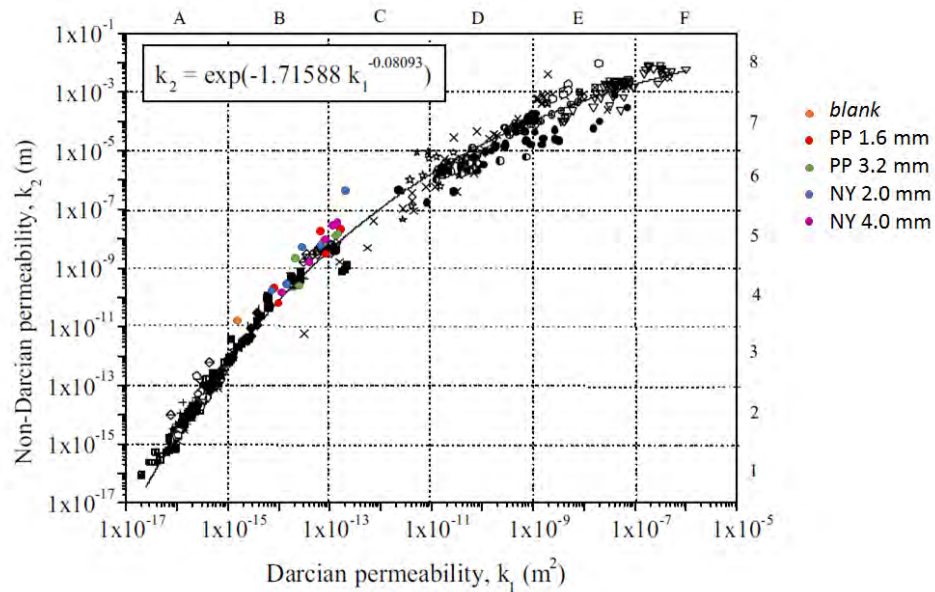


Figura 5.36. Correlazione tra k_1 e k_2 ricavata dai dati disponibili in letteratura con indicazione dei campioni ottenuti in questa tesi sperimentale

Si può osservare come i punti misurati seguano abbastanza fedelmente la curva di interpolazione posizionandosi nei quadranti tipici di alcune schiume ceramiche prodotte per *gel-casting*¹⁴.

5.2.5.1 Danneggiamento dei campioni durante le misure di permeabilità

Come già anticipato nel paragrafo precedente, i campioni sottoposti a permeabilità hanno riportato forme di danneggiamento molto evidente che hanno reso la misura molto difficoltosa.

Innanzitutto è bene ricordare i campioni presentavano già delle cricche prima della misura, formatesi dopo pressatura (§4.3.2.1) o nel corso dei trattamenti termici (§4.4.5). Questo fatto ha un'importanza notevole poiché la presenza di una crepa nel materiale costituisce un percorso preferenziale di uscita del gas che ne aumenta fortemente la permeabilità. Quindi i risultati di permeabilità riportati in questa tesi sperimentale sono stati valutati solo in modo qualitativo considerando l'andamento generale da essi mostrato. I valori dei coefficienti di permeabilità misurati non possono essere presi come riferimenti assoluti per il materiale. Anche i campioni di Mella (2013) presentavano le stesse problematiche, perciò è stato possibile fare un paragone con i campioni di questa tesi.

La presenza di queste cricche ha più volte determinato la frattura dei campioni durante la misura, soprattutto quando venivano raggiunti gradienti di pressione molto elevati

¹⁴ Il *gel-casting* consiste nell'aggiunta di un monomero organico ad una soluzione acquosa di polveri ceramiche che polimerizzando ne causa la gelificazione in - situ. Così è possibile dare una forma alla massa fluida una forma che in seguito viene essiccata e sinterizzata.

che ne causavano definitivamente l'apertura. Il gradiente cui campioni sono sottoposti risulta dalla combinazione tra la pressione esercitata dal tubo superiore, che dipende dalla forza di serraggio del morsetto metallico, e la pressione applicata dal gas che fluisce entro il materiale.

A causa di questo fenomeno la misura veniva del tutto falsata e la permeabilità risultava molto maggiore rispetto a quanto previsto. In Figura 5.37 si mostrano le foto prima e dopo permeabilità di un campione che si è rotto di cui sono ben visibili le cricche riportate dopo il secondo trattamento termico.

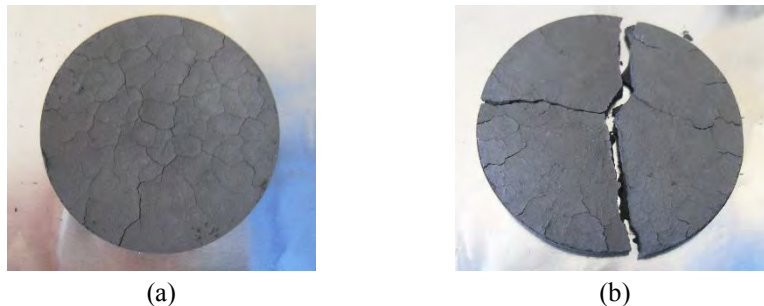


Figura 5.37. Campione NY 4.0 mm 6 % a) prima della misura di permeabilità e b) dopo la misura

Per questo motivo è stato necessario replicare molte volte i campioni di una certa composizione finché non si è riusciti ad ottenere una misura corretta. Ad ogni modo la frattura dei campioni non ha rappresentato un problema per le misure successive dal momento che tutte erano distruttive.

Talvolta si è osservato semplicemente un allargamento delle cricche presenti nel campione causato da gradienti di pressione troppo alti, ma senza che vi fosse la rottura del disco. A dimostrazione di ciò, effettuando più misure di permeabilità sullo stesso campione venivano calcolati coefficienti con valori ogni volta maggiori rispetto alla misura precedente. In questi casi è stata considerata valida solo la prima misura.

Un discorso a parte va fatto per il *blank* di cui non si è riusciti ad ottenere nemmeno una misura corretta, malgrado le numerose repliche del campione. Infatti, tutti i dischi prodotti presentavano regolarmente delle crepe dopo pressatura (§4.3.2.1), spesso in posizione centrale. La mancanza di fibre, infatti, porta ad una perdita di compattezza del verde che rende queste cricche ineliminabili e responsabili del continuo distacco di pezzi con i trattamenti successivi.

A causa di ciò la misura di permeabilità effettuata successivamente veniva falsata risultando spesso di due ordini di grandezza maggiore rispetto al *blank* prodotto da Mella (2013), che è stato preso come riferimento. Infatti, pur mancando della resina, che contribuisce a legare le polveri della miscela, il *blank* di Mella non manifestava le cricche sopracitate perché è stato prodotto con diametro di 30 mm. Così il disco aveva

un minor rapporto diametro/spessore e di conseguenza minori tensioni residue dopo pressatura.

Infine, un altro problema che merita attenzione è il danneggiamento durante la misura dell'area di flusso inferiore dei campioni, ovvero quella di ingresso del gas. Questo fenomeno è stato riscontrato in maniera più o meno evidente per tutti i campioni ad eccezione del *blank*: nelle foto di Figura 5.38 si mostrano alcuni esempi. In ogni caso si è osservato un innalzamento della superficie inferiore con formazione di un deposito polveroso, come mostrato da Figura 5.38c.

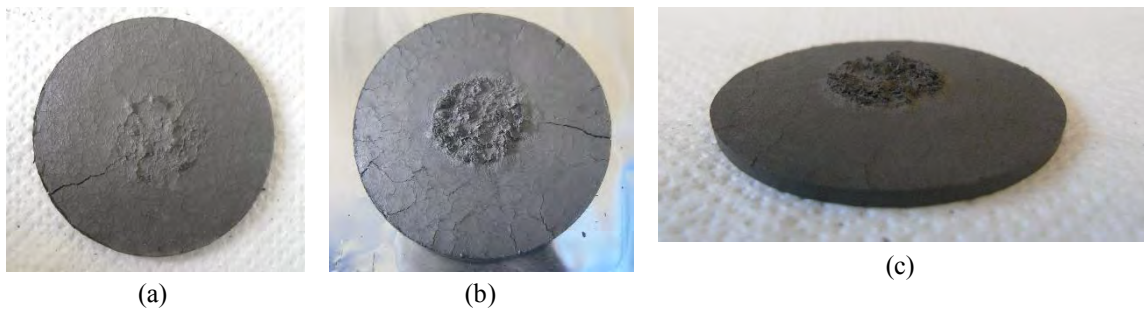


Figura 5.38. Area di flusso danneggiata per i campioni a) PP 3.2 mm 4 %, b) NY 2.0 mm 10 % e c) NY 2.0 mm 8 %

Ovviamente la presenza di un danno tale ha reso ancor più probabile la frattura dei campioni che in certi casi è avvenuta proprio a causa della formazione di cricche in questa zona centrale che poi si sono propagate radialmente. In Figura 5.39 si mostrano le foto di due campioni PP 1.6 mm 4 % rotti in questo modo.

Il meccanismo alla base di questo fenomeno non è ancora del tutto chiarito. In prima istanza era stata avanzata l'ipotesi che tra il campione ed il gas in ingresso vi fosse qualche tipo di reazione chimica che modificasse il materiale nella zona di passaggio. Tale ipotesi è stata subito smentita dal fatto che il *blank* non presentasse questo deterioramento, pur essendo costituito da LaC_x come gli altri campioni. Così, si è supposto che questo fenomeno fosse imputabile alla curvatura che i campioni riportano dopo i trattamenti termici (§4.4.5). Dal momento che il tubo superiore è cavo, esso esercita una forza sull'area esterna del disco che tende a diminuirne l'incurvamento. Questa provoca delle tensioni nell'area centrale, che si aggiungono a quelle prodotte dal transito del gas, che potrebbero causare l'allargamento delle cricche presenti con piccole fratture locali che porterebbero alla formazione delle polveri.



Figura 5.39. Campioni PP 1.6 mm 4 % rotti in corrispondenza dell'area centrale danneggiata

In ogni caso il fenomeno descritto rafforza ancora di più la necessità di considerare solo qualitativamente le misure condotte sui campioni.

5.3 Conclusioni

In questo capitolo sono state valutate in maniera approfondita l'efficienza di ciascuna fase del processo di produzione e le proprietà di interesse per il progetto *SPES*, che sono la porosità e permeabilità.

Dagli studi al *SEM* delle fibre macinate si è concluso che la loro dispersione non è del tutto soddisfacente (§5.2.2 e §5.2.4.3). Infatti, si è osservato che le fibre tendono a raggrupparsi in mazzetti, una conformazione che mostrano prima del loro impiego, e quelle più lunghe ad aggrovigliarsi. Queste concentrazioni di fibre sono responsabili della formazione di zone a porosità molto elevata che successivamente favoriscono l'insorgenza di cricche nei campioni a maggior contenuto e lunghezza di fibre. Infine, pare che le fibre rimangano intatte anche dopo macinazione (§5.2.2), anche se Mella (2013) aveva rilevato il contrario per le fibre di polipropilene (§4.3.1).

Altre misure al *SEM* hanno dimostrato come la pressatura delle miscele porti le fibre ad orientarsi preferenzialmente in direzione parallela alle facce del disco limitando le possibilità di interconnessione dei pori da esse formati (§5.2.4.3). Inoltre, a causa delle elevate tensioni residue lasciate dalla pressatura, si osserva la formazione di crepe centrali o laterali per i campioni a minor lunghezza e percentuale di fibre (§4.3.2.1).

In seguito, durante entrambi i trattamenti termici si hanno rilevanti perdite in peso, dovute nel primo alla decomposizione delle fibre e rilascio di altri gas (l'acqua incamerata dall'ossido e quelli derivanti dalla degradazione della resina), nel secondo a CO liberata dalla reazione di riduzione. A causa del distacco di pezzi e della perdita di polveri si è osservato che le perdite in peso misurate per i campioni sono sempre maggiori di quelle teoriche. In particolare nel primo trattamento queste sono aumentate progressivamente nel tempo (§5.2.3.1).

Con il primo trattamento la densità diminuisce perché vengono liberati i gas e non si hanno modificazioni microstrutturali, mentre durante il secondo aumenta per la sinterizzazione dei grani. In totale con i due trattamenti si registra una diminuzione di densità dei campioni (§5.2.3.3). Questi sono sottoposti ad un elevato ritiro volumetrico (§5.2.3.2) che provoca un incurvamento dei dischi posti sopra un supporto lasciando delle tensioni residue nel campione (§4.4.5).

Dopo i trattamenti si osserva l'insorgenza di un gran numero di cricche sulle superfici dei campioni (§4.4.5). Si tratta di un fenomeno generalizzato anche se colpisce con maggior intensità i campioni prodotti con la maggior percentuale e lunghezza di fibre per i motivi sopracitati.

Le misure di caratterizzazione condotte sui dischi hanno dimostrato che la porosità dei campioni cresce con la frazione di fibre fino ad aumentare del 50 % (§5.2.4). La porosità totale è per la maggior parte aperta (almeno il 65 %): un risultato molto vantaggioso per la resa di rilascio (§5.2.4.1). Inoltre, aumentando la frazione di fibre si è osservato un incremento della porosità aperta fino a costituire almeno il 90 % della porosità totale.

Per quel che riguarda la morfologia dei pori, tramite misure al *SEM* si è osservato che le fibre inserite lasciano dei pori di dimensioni macroscopiche di forma e dimensioni comparabili con quelle delle fibre stesse. Il numero di questi macropori aumenta con la frazione di fibre inserita (§5.2.4.3).

Si osserva anche la presenza di un certo grado di mesoporosità con distribuzione dimensionale molto ampia e priva di un diametro medio di riferimento. Questa non deriva dalle fibre ma dagli altri gas rilasciati durante la sintesi di cui si è detto in precedenza.

Malgrado la porosità totale aumenti con la percentuale di fibre, non si osserva un incremento della superficie specifica a causa della ridotta superficie che caratterizza pori di grandi dimensioni (§5.2.4.2).

Infine, sono state effettuate misure di permeabilità per valutare il grado di interconnessione dei macropori lasciati dalle fibre. È risultato che entrambi i coefficienti di permeabilità aumentano proporzionalmente al contenuto di fibre; k_l aumenta anche proporzionalmente alla lunghezza delle fibre. Pur avendo orientazione preferibilmente orizzontale, queste formano un reticolo di pori tra loro interconnessi in cui è sufficiente che una fibra colleghi verticalmente due pori paralleli per aumentarne sensibilmente la permeabilità.

Inoltre, dal confronto con i campioni di Mella (2013) si è dimostrato che la lunghezza delle fibre risulta determinante per aumentare l'interconnessione dei pori.

La presenza di cricche nei campioni prima delle misure di permeabilità e il danneggiamento dell'area centrale di flusso permette di poter estrapolare solo una

tendenza qualitativa dai valori misurati che non possono essere considerati come assoluti.

5.4 Sviluppi futuri

In questa ultima sezione verranno presentate le proposte future per la produzione di nuovi materiali a base di LaC_x per il progetto *SPES*, che sono state formulate a partire dai risultati ottenuti in questa tesi sperimentale.

In primo luogo si potrebbe pensare di calibrare opportunamente la lunghezza delle fibre da impiegare. Infatti, si è dimostrato che lunghezze eccessive favoriscono l'insorgenza di cricche nel campione riducendone le proprietà meccaniche, ma al contempo aumentano il grado di interconnessione dei pori. Dato che le cricche sono numerose e hanno dimensioni che rendono difficoltosa la manipolazione dei campioni, occorrerebbe trovare la lunghezza ottimale che bilancia le esigenze strutturali e di interconnessione. A questo proposito si sono dimostrate ottimali le fibre di lunghezza attorno ai 2 mm. Questo valore è analogo allo spessore dei dischi perciò è quanto necessario per garantire l'interconnessione dei campioni. Eventualmente si potrebbero miscelare fibre di lunghezza differente cercando di inserire il numero di fibre lunghe sufficiente per avere un grado di interconnessione soddisfacente.

A questo proposito si potrebbero utilizzare come *filler* sacrificali dei microreticoli polimerici, ad esempio prodotti tramite stampa 3D. In questo modo si garantirebbe un elevato grado di interconnessione dei formati, superando i limiti che derivano dall'orientazione delle fibre dopo pressatura. Inoltre, la loro forma dovrebbe essere progettata in modo che, una volta decomposti, producano una rete di pori interconnessi non pericolosi per l'integrità meccanica dei campioni. Queste strutture non potrebbero essere inserite nella miscela, ma viceversa si dovrebbero individuare dei processi alternativi per inserire le polveri all'interno di esse. Analogamente non potrebbero essere sottoposte a pressatura per non essere danneggiate.

Per ottimizzare la dispersione delle fibre si potrebbe impostare una macinazione più spinta, ad esempio aumentando il numero di sfere, la velocità di rotazione o il tempo del processo. A questo punto, però, sarebbe necessario scegliere accuratamente il materiale delle fibre da impiegare. Mella (2013) aveva già evidenziato la fragilità delle fibre di polipropilene a macinazione e, al contrario, la resistenza delle fibre di nylon.

Per evitare l'insorgenza di crepe da pressatura dovrebbe essere progettato un nuovo stampo che produca dischi con diametro minore in modo da diminuire il rapporto diametro/spessore. Per quanto riguarda le cricche che si formano durante i trattamenti termici occorrerebbe aumentare il tempo o diminuire le velocità di riscaldamento e raffreddamento evitando così che la pressione del gas aumenti al punto da rompere il

materiale. In particolare andrebbe reimpostato correttamente il primo trattamento che ha mostrato perdite in peso sempre più elevate nel tempo. Per monitorare il corretto svolgimento dei trattamenti sarebbe necessario disporre di una strumentazione di controllo e diagnostica anche per questo trattamento.

Invece, per evitare l'incurvamento dei campioni dopo i trattamenti termici dovrebbero essere impiegati crogioli verticali in cui il campione non tocca alcun supporto sottostante. Un'alternativa più semplice sarebbe porre un letto di polvere tra la piastrina ed il campione riducendo al minimo il contatto tra i due.

Infine, si auspica presto di iniziare ad effettuare delle misure di permeabilità ad alta temperatura grazie con un apparato già disponibile presso i Laboratori nazionali di Legnaro. In questo modo si otterrebbero maggiori informazioni sul comportamento in condizioni più vicine a quelle di esercizio del *target SPES*.

Capitolo 6

Cella di Knudsen

Questo capitolo vuole descrivere passaggi relativi alla progettazione e messa in opera di un prototipo di cella di Knudsen presso i Laboratori Nazionali di Legnaro. Una prima sezione verrà dedicata all'illustrazione del funzionamento della cella e della tecnologia *KEMS* (*Knudsen Effusion Mass Spectrometry*) derivante da essa che si pianifica di implementare in futuro. In seguito verranno esposti alcuni concetti di base inerenti alla progettazione di questo dispositivo. Quindi, verrà mostrato l'iter di progettazione della stessa fino alla sua produzione e un test preliminare di verifica del funzionamento.

6.1 La cella di Knudsen

La cella di Knudsen è un dispositivo nato dagli studi sulla cinetica dei gas del fisico danese Martin H. C. Knudsen effettuati nei primi anni del 1900. Egli fu il primo a dimostrare teoricamente e sperimentalmente il comportamento dei gas a bassa pressione teorizzando il flusso in regime molecolare e aprendo la strada agli studi sulla "scienza e tecnologia del vuoto". Le sue teorie si applicano a gas aventi pressioni basse e temperature elevate: in questo caso il loro comportamento è spiegabile ricorrendo alla cinetica dei gas ideali. Nello specifico, il flusso molecolare si verifica quando il gas è così rarefatto che gli urti delle particelle con le pareti del contenitore sono predominanti rispetto agli urti reciproci tra di esse (M. Knudsen, 1934) e, quindi, il libero cammino medio delle molecole è comparabile con le dimensioni del contenitore (Rockhold, 2011). Si rimanda alla formula (5.13) nel §5.1.1 per la determinazione del libero cammino medio che dipende dalla temperatura e pressione del gas e dall'ingombro sterico delle sue particelle.

Knudsen ottenne ciò depositando una certa massa di materiale solido o liquido all'interno di una camera sigillata dotata solo di una piccola apertura. La camera viene riscaldata e mantenuta ad una certa temperatura per il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico tra la fase condensata ed il vapore per la temperatura di interesse. Così, una quantità del gas formatosi effonde attraverso il foro presente e può essere campionata fuori dalla cella. Essendo in regime molecolare, è maggiormente probabile che le particelle escano dall'orifizio direttamente dopo essersi

distaccate dal campione, o a seguito di urti con le pareti della cella o la superficie del campione stesso, come si osserva da Figura 6.1.

La quantità di molecole effuse deve essere trascurabile rispetto a quelle presenti all'interno della cella per non modificarne sostanzialmente l'equilibrio, ma al contempo è rappresentativa delle condizioni di temperatura e pressione raggiunte dal gas all'interno.

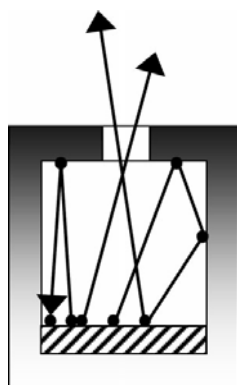


Figura 6.1. Cella di Knudsen (Heyrman *et al.*, 2004)

La frazione di vapore fuoriuscito presenta un precisa distribuzione angolare dell'intensità del flusso di molecole. Essa è calcolabile con una legge cosinusoidale rispetto alla direzione normale alla superficie di uscita: ciò indica che l'intensità del flusso è maggiore vicino all'asse del foro (Heyrman *et al.*, 2004). Questa distribuzione può essere ricavata applicando le leggi della cinetica dei gas ideali nel caso di un foro praticato idealmente in una superficie sottilissima. Così, a partire da essa è possibile determinare il numero totale di molecole effuse nel tempo $dn(i)/dt$ (mol/s) della specie i ma con la relazione di Herz - Knudsen:

$$\frac{dn(i)}{dt} = \frac{p \cdot s}{\sqrt{2\pi \cdot PM(i) \cdot RT}} \quad (6.1)$$

Nell'equazione precedente p (Pa) è la pressione all'interno della cella, s (m²) la superficie del foro, $PM(i)$ (g/mol) il peso molecolare della specie effusa e R (J/mol·K) la costante dei gas ideali. Per fori reali la distribuzione è correlata anche alla geometria dell'orifizio tramite l'introduzione di un opportuno coefficiente (C , *Clausing coefficient*) dipendente da essa. Questo fattore viene ottenuto dall'integrazione del flusso molecolare su tutta la distribuzione angolare che si ha tenendo conto della geometria reale. Esso viene moltiplicato all'espressione (6.1) per ottenere l'effettivo dn/dt .

Inizialmente l'analisi del materiale in fase gas veniva effettuata misurando la quantità di materiale effuso tramite appositi bersagli (*target*) di condensazione o, più tardi, misurando la perdita in peso. Nel 1948 Ionov, per primo, accoppiò la cella di Knudsen

con uno spettrometro di massa gettando le basi per un nuovo tipo di tecnologia (*KEMS: Knudsen Effusion Mass Spectrometry*) che permise di studiare qualitativamente e quantitativamente la termodinamica di molte sostanze. Ad oggi la *KEMS* è una tecnica diffusa per il calcolo delle attività specifiche, della tensione di vapore dei materiali e più in generale per lo studio dei loro equilibri termodinamici. I materiali studiati fino ad oggi sono i più vari: metalli, leghe, ossidi, carburi, fullereni e molti altri (Miller e Armatys, 2013). In seguito, la *KEMS* venne ulteriormente riadattata per lo studio della cinetica di reazioni in fase omogenea e non tramite l'impiego di gas reattivi con il campione (Rockhold, 2011).

6.2 Spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnologia nata nei primi decenni del 1900 che si basa sulla possibilità di separare un fascio di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica tramite l'impiego di campi magnetici statici o oscillanti secondo le formule mostrate in precedenza per il ciclotrone (§1.4.1). Il suo impiego riguarda la possibilità di misurare qualitativamente e quantitativamente la composizione e struttura chimica di un materiale, nonché la sua reattività. In particolare, la tensione di vapore è una proprietà di fondamentale importanza per i materiali impiegati come target in un processo ISOL, come illustrato nel §2.3.

Lo spettrometro di massa è uno strumento che si compone di un sistema di introduzione del campione e più camere rispettivamente per la ionizzazione, separazione e rilevazione degli ioni prodotti. I diversi componenti dello spettrometro ed la loro funzione vengono illustrati in Figura 6.2a.

È importante sottolineare che tutto il sistema lavora in condizioni di alto vuoto poiché la presenza di molecole di gas atmosferico potrebbe inficiarne la misura in modo decisivo. Perciò l'analita di interesse viene sempre introdotto in basse concentrazioni (da pochi microgrammi a meno di un picogrammo) e poi volatilizzato con diversi metodi. Si utilizza una sonda diretta nel caso di solidi e liquidi altobollenti; invece, nel caso di liquidi volatili o di miscele è ormai prassi collegare lo spettrometro a valle di una gascromatografia (*Gas Chromatography - Mass Spectrometer, GC - MS*) o cromatografia liquida (*High Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometer, HPLC - MS*).

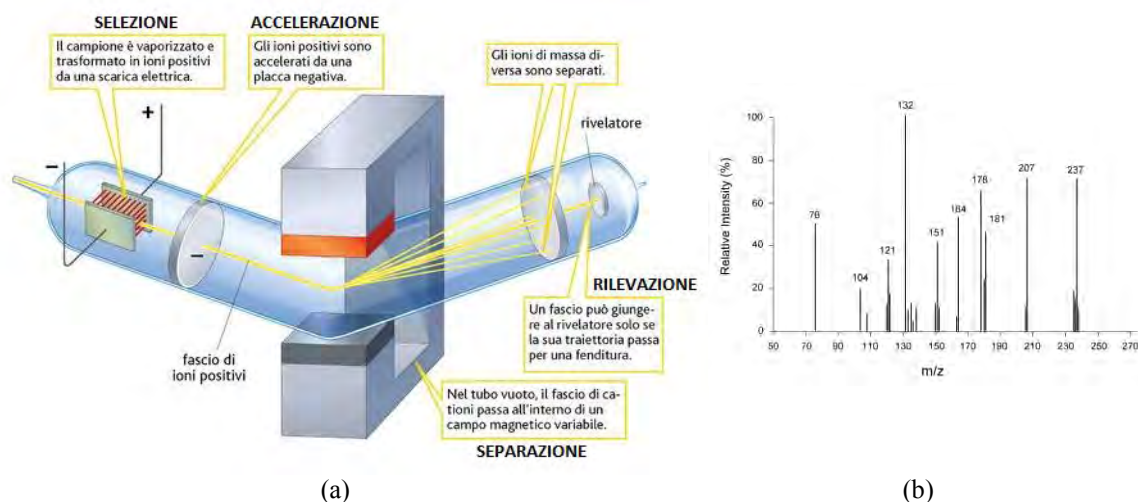


Figura 6.2. Spettrometro di massa: (a) schema e spiegazione dei componenti, e (b) esempio di uno spettro risultante

Nella camera di ionizzazione il flusso di particelle viene ionizzato e frammentato per impatto con un altro fascio prodotto da una sorgente di ionizzazione. La sorgente può essere di vario tipo e la sua scelta è influenzata dal metodo di volatilizzazione della sostanza in esame. Nel caso più comune la sorgente produce un fascio focalizzato e monoenergetico di elettroni (*EI*, *Electron Impact*) la cui energia può essere variata a seconda delle specie da ionizzare.

Gli ioni formati vengono poi accelerati da un campo elettrico e così diretti verso la zona di separazione in cui, tramite l'azione di un campo magnetico, vengono separati in base al loro diverso rapporto massa su carica. Infine, una *Faraday cup* o un elettromoltiplicatore misurano l'intensità di corrente del fascio selezionato (Copland e Jacobson, 2001).

Lo spettro risultante riporta in ascissa il rapporto massa su carica degli ioni analizzati e in ordinata l'intensità di corrente ad esso correlata e si caratterizza per la presenza di picchi molto definiti relativi ai diversi ioni prodotti. Un esempio viene riportato in Figura 6.2b.

Per la sua interpretazione è opportuno considerare che ogni sostanza si ionizza e si frammenta secondo regole ben precise che dipendono dalla struttura della molecola, dai legami chimici in essa presenti e dall'energia di ionizzazione. Di fatto, gli spettri di moltissime specie chimiche sono noti e univocamente identificati per ogni sostanza. In genere molecole più complesse danno luogo a spettri più complessi.

Quindi, dallo spettro è possibile identificare le specie gassose analizzate assegnando i picchi dei diversi ioni ai loro precursori neutri. Per l'assegnazione occorre tener conto delle seguenti regole (Miller e Armatys, 2013):

1. le intensità di corrente di ioni diversi derivati dalla stessa molecola hanno una dipendenza dalla temperatura molto simile tra loro;
2. l'energia per la ionizzazione semplice delle molecole è generalmente inferiore a quella necessaria per la frammentazione degli stessi precursori neutri;
3. la forma della curva dell'efficienza di ionizzazione (sezione d'urto in funzione dell'energia di ionizzazione) può fornire informazioni sul processo di frammentazione;
4. gli ioni provenienti da frammentazione possiedono una quantità di energia cinetica addizionale agli ioni formati per semplice ionizzazione;
5. specie chimiche omologhe hanno simili processi di frammentazione.

In generale si consideri che il tipo di sorgente e la sua energia di ionizzazione influenzano in modo determinante il processo di ionizzazione e frammentazione. In particolare, sorgenti a bassa energia riducono il processo di frammentazione semplificando lo spettro risultante ma allo stesso tempo diminuiscono la sensibilità dello strumento.

6.3 Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS)

La tecnologia *KEMS* si basa sull'accoppiamento tra una cella di Knudsen e uno spettrometro di massa che viene così utilizzato per l'analisi del gas di effusione, come mostrato schematicamente in Figura 6.3.

L'avvento dello spettrometro presentò numerosi vantaggi tra i quali la possibilità di lavorare in continuo evitando lunghe interruzioni per la pesatura del campione o per l'esame del *target* di condensazione. Oltre a ciò, da un'analisi accurata degli spettri risultanti fu possibile calcolare una serie di variabili termodinamiche decisamente utili: in particolare la pressione parziale delle specie in fase gas, ma anche entalpie ed entropie di vaporizzazione e altre ancora (Miller e Armatys, 2013).

Inoltre, lo spettrometro è uno strumento molto flessibile poiché può operare in intervalli molto ampi di temperatura e di pressione all'interno della cella consentendo ampie potenzialità di misura. La temperatura, infatti, può anche superare i 2000 °C, mentre, nel caso della pressione, il limite superiore è dovuto alla geometria del foro (si veda il §6.4), mentre quello inferiore alla sensibilità dello strumento, tipicamente attorno a 10^{-11} bar (Heyrman *et al.*, 2004).

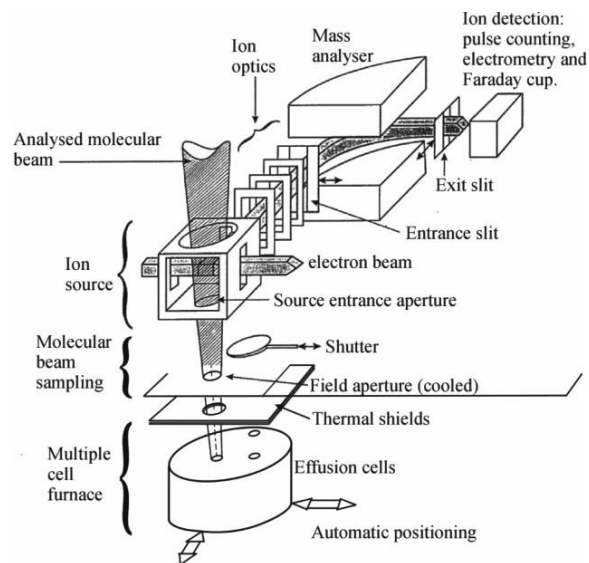


Figura 6.3. Dispositivo a celle di Knudsen multiple accoppiato con uno spettrometro di massa o KEMS (Heyrman et al., 2004)

Recentemente sono state introdotti dispositivi *KEMS* a celle di Knudsen multiple, aventi, cioè, più celle in grado di contenere campioni diversi e collegate ad uno spettrometro tramite un sistema di movimentazione meccanica. In questo modo è possibile riscaldare e analizzare contemporaneamente più campioni, effettuando utili confronti, eventualmente anche con uno standard.

Lo svantaggio è rappresentato dai maggiori costi legati alla movimentazione e ad una serie di accorgimenti necessari per evitare problemi di contaminazione incrociata tra i campioni. Infatti, questi dispositivi permettono l'analisi di campioni diversi solo se sono provvisti di sistemi di collimazione che impediscano la miscelazione dei flussi differenti in entrata alla camera di ionizzazione. In tal modo la misura può essere effettuata su un campione per volta.

Per quanto riguarda la struttura di una *KEMS* la cella si identifica con la camera di introduzione del campione e può essere collegata a quella di ionizzazione tramite alcuni accorgimenti. Solitamente si interpone un separatore raffreddato che protegge la sorgente dal riscaldamento eccessivo e dalla formazione di depositi condensati sulle pareti fungendo da "trappola" per i flussi parassiti di cui si tratterà in seguito. Attualmente si utilizzano sistemi che operano selezionando una frazione ulteriore del gas effuso dalla cella tramite un diaframma forato e la collimano verso la camera di ionizzazione dello spettrometro. Questa tecnologia, che prende il nome di "collimazione ristretta" (*restricted collimation*), si è sviluppata per eliminare il contributo di "flussi parassiti" che si aggiungono al flusso molecolare vero e proprio prodotto dalla cella. Altrimenti, l'angolo solido del vapore in ingresso alla camera di ionizzazione sarebbe da

due a cinque volte più ampio rispetto a quello di uscita del gas (Heyrman et al., 2004). Ciò è dovuto all'aggiunta di molecole che ri-vaporizzano dopo aver condensato sulle pareti calde della cella o che diffondono all'esterno attraverso queste ultime e poi vaporizzano, come si può osservare in Figura 6.4.

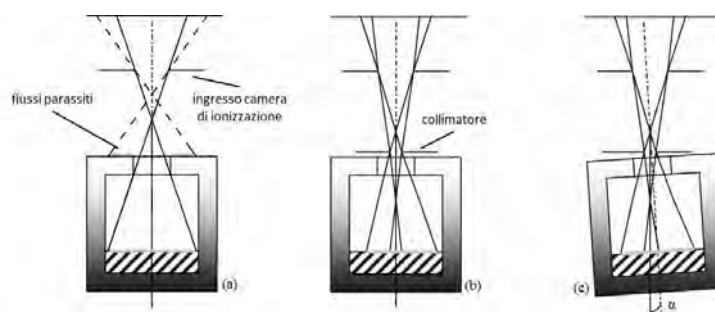


Figura 6.4. Accoppiamento tra la cella di Knudsen e la camera di ionizzazione di uno spettrometro (a) senza collimazione ristretta, (b) con collimazione ristretta e (c) con angolo di sfasamento α rispetto all'asse del collimatore (Heyrman et al., 2004)

Si pensò che una soluzione al problema fosse aumentare il diametro dell'orifizio ma si osservò al contempo un aumento dei flussi parassiti. Così, con la collimazione ristretta si giunse a selezionare solo un piccolo angolo solido del vapore effuso tramite un apposito foro praticato nel separatore raffreddato posto sopra la cella e avente diametro minore rispetto al suo orifizio. In questo modo, tutte le molecole che giungono alla sorgente provengono direttamente dalla superficie del campione o da urti reciproci tra di esse. In particolare, a parità di diametro del collimatore l'angolo solido del vapore ionizzato è costante e non dipende dalle dimensioni della cella né dalla sua posizione relativa rispetto al separatore a patto che quest'ultimo rimanga entro il diametro dell'orifizio della cella (Figura 6.4).

Le esigenze di accoppiamento e collimazione tra i componenti rendono necessaria l'integrazione di un opportuno sistema di posizionamento X-Y della cella comandato elettronicamente. Ciò è ancor più indispensabile per celle di Knudsen multiple per poter rendere riproducibile la posizione relativa tra la cella in cui si effettua la misura e lo spettrometro. Per la progettazione, il controllo e le prove di posizionamento di questi sistemi si rimanda a testi più specialistici (Heyrman et al., 2004).

6.3.1 Calcolo della pressione parziale, calibrazione e background

Per il calcolo della pressione parziale si applica la legge di Beer-Lambert per l'assorbimento di elettroni da parte di un gas diluito (Miller e Armatys, 2013):

$$p(i) = \frac{kT \sum I(j, i)}{\sigma(i)} \quad (6.2)$$

$\Sigma I(j,i)$ (A) è pari alla somma delle correnti ioniche j -me generate a partire dalla particella i -ma, $\sigma(i)$ (cm²) è la sezione d'urto di ionizzazione delle molecole e k (Pa·cm²/K·A) è la costante di calibrazione della pressione.

Questa costante è specifica di ogni strumento, dipende da molti fattori tra cui la geometria della cella e la sorgente di ionizzazione e la sua individuazione permette di tarare lo strumento. In realtà tale variabile non può essere costante per ogni misura a meno che non si riescano a mantenere sempre le stesse condizioni. A questo scopo il valore di vuoto dovrebbe essere sempre lo stesso, la camera rigidamente fissata e provvista di una valvola di isolamento tra la cella e la camera di ionizzazione che permetta di mantenere in funzione la sorgente durante il cambio di campione. Infine, anche la quantità di gas analizzato dovrebbe rimanere costante. Attualmente esistono tre metodi che aggirano il problema posto permettendo di calcolare questa costante e verranno brevemente descritti in seguito (Miller e Armatys, 2013).

Il primo consiste nell'analisi di uno standard, cioè di una sostanza di pressione parziale nota; solitamente si impiegano dei metalli puri. Con questo criterio, tuttavia, è necessario assicurare che le analisi dello standard e dei campioni successivi vengano effettuate esattamente nelle stesse condizioni di misura in modo che il flusso molecolare sia lo stesso. Inoltre per il calcolo di k è necessario conoscere il valore di $\sigma(i)$ che si può ritrovare in letteratura da dimostrazioni teoriche o ricavare empiricamente.

Il secondo metodo prevede di calcolare k a partire dalla perdita in peso $dm(i)/dt$ (g/s) che il specie i -ma subisce durante la vaporizzazione e che può essere misurata al termine del riscaldamento. Perciò il valore di k si determina con la seguente formula:

$$k = \frac{\sigma(i)}{\Sigma I(j,i)} \frac{1}{T s C} \sqrt{\frac{2\pi RT}{PM(i)}} \frac{dm(i)}{dt} \quad (6.3)$$

Infine l'ultimo ed il meno comune dei metodi permette di determinare k a partire da un noto equilibrio di dissociazione dimero/monomero dell'elemento A in fase gas. Conoscendo il valore della costante di equilibrio K , riportata nella (6.5), è possibile ricavare la costante di calibrazione k (6.6).

$$2A(g) = A_2(g) \quad (6.4)$$

$$K = \frac{[p(A)/p^0]^2}{[p(A_2)/p^0]} \quad (6.5)$$

$$k = K \frac{1}{T} \frac{\sigma(A)^2 I(A_2)}{\sigma(A_2) I(A)^2} \quad (6.6)$$

In realtà, questo approccio ha un utilizzo limitato perché si può applicare solo a sistemi molto specifici e a causa della scarsa accuratezza raggiunta nella determinazione della costante K .

Il problema della calibrazione dello strumento è stato più recentemente superato con l'implemento di celle di Knudsen multiple dotate di uno standard permanente grazie a cui il valore della variabile k può essere costantemente aggiornato. Di contro, tuttavia, queste celle richiedono una progettazione più oculata per assicurare che le condizioni di misura, come il volume di materiale analizzato e l'energia di ionizzazione, siano le stesse per ogni cella al fine di poter effettuare un valido confronto.

Infine dopo aver calibrato lo strumento e prima del suo utilizzo è necessaria l'operazione di sottrazione del *background*. Ciò consente di eliminare il rumore di fondo presente negli spettri che è dovuto alla ionizzazione di gas residui, i quali permangono in frazioni molto piccole all'interno della camera di ionizzazione malgrado l'alto vuoto. A tale scopo si posiziona una piastra trasversale (*shutter*, si veda Figura 6.3) al di sopra del foro della cella in modo da impedire che il flusso di gas vaporizzato raggiunga la camera di ionizzazione e si misura lo spettro dato dai soli gas residui, che verrà poi sottratto a tutti gli spettri risultanti dalle misure successive. L'energia del fascio elettronico eventualmente può essere calibrata per limitare la frammentazione dei gas di *background* e quindi il numero di picchi ad essi correlati (Copland e Jacobson, 2001).

6.4 Elementi di progettazione di una cella di Knudsen

Nella progettazione di una cella di Knudsen occorre tener conto di una serie di fattori che ne influenzano in modo decisivo il funzionamento.

In primo luogo bisogna scegliere accuratamente il materiale con il quale costruire la cella. Questo deve essere chimicamente inerte nei confronti dei materiali depositati, oltreché deve assicurare proprietà meccaniche soddisfacenti alle temperature di utilizzo della cella. Attualmente vengono impiegati preferenzialmente ceramici, come allumina, zirconia e nitrato di boro, o leghe metalliche ricche di elementi alto fondenti come W, Mo e altri e per questo motivo denominate “refrattarie” (Miller e Armatys, 2013). Infine, la selezione del materiale può dipendere dal sistema riscaldante scelto e dalle sue proprietà termiche. Infatti, nel caso di riscaldamento per effetto Joule la camera deve coincidere con un crogiolo elettricamente conduttivo, con resistività minore possibile, e deve avere un'elevata riflettanza. Ciò consentirebbe di intrappolare all'interno della cella le onde elettromagnetiche prodotte per irraggiamento termico del crogiolo riscaldato. Questa proprietà è tanto più importante quanto maggiore è la temperatura poiché a temperature elevate l'irraggiamento è la modalità di trasmissione del calore dominante a causa della legge di Stefan-Boltzmann (§2.3.3).

Un secondo fattore decisivo è costituito dalla geometria della cella poiché influenza in modo diretto l'equilibrio raggiungibile all'interno della camera e quindi le misure

termodinamiche da esso ricavabili. Infatti uno studio accurato della geometria è necessario per assicurare condizioni di pressione e temperatura costanti le quali vengono modificate rispettivamente dall'effusione del gas e dal calore trasmesso.

Come già detto, la quantità di gas fuoriuscito deve essere molto piccola sia per garantire che il gas si trovi in regime molecolare, sia per poter considerare nullo il gradiente esistente tra la cella e l'esterno mantenendo perciò inalterato l'equilibrio termodinamico. Knudsen trovò che questa condizione si verificava quando il rapporto tra il libero cammino medio delle molecole ed il diametro dell'orifizio era maggiore di dieci. Ciò comporta che la cella lavori in condizioni di vuoto, talvolta anche spinto. Ad esempio, la pressione massima per un foro di 1 mm di diametro è di circa 10^{-4} bar oppure per una cella di volume pari a circa 1 cm^3 il diametro dell'orifizio è compreso tra 1 e 2 mm. Più in generale si può dire che l'area del foro deve essere almeno cento volte minore rispetto alla superficie del materiale deposto nella camera in modo che non ne venga inficiato l'equilibrio (Copland e Jacobson, 2001).

Invece, per quanto riguarda la temperatura è chiaro come la geometria influenzi sia la massima temperatura raggiungibile, sia la distribuzione di temperatura all'interno della cella. Quest'ultima dovrebbe essere costante in ogni punto, perciò è necessaria una progettazione oculata e supportata da modellazione agli elementi finiti. A questo proposito solitamente si utilizzano celle di dimensioni molto ridotte.

Inoltre è indispensabile disporre di una misura accurata e riproducibile della temperatura all'interno della camera durante il suo funzionamento. Ciò è possibile tramite l'impiego di pirometri ottici o di termocoppie poste il più vicino possibile alla cella. Entrambi gli strumenti di misura devono essere frequentemente calibrati, in particolare le termocoppie a causa della possibilità di interazione chimica tra il filo e le molecole del gas. Tipicamente la calibrazione viene effettuata misurando la temperatura di fusione di un metallo puro noto (Copland e Jacobson, 2001). Si ricorda che la dipendenza della pressione dalla temperatura è di tipo esponenziale e perciò piccoli errori nella sua misura potrebbero generare scostamenti più rilevanti nel valore di pressione da essa ricavato.

Il sistema di riscaldamento della cella può essere di vario tipo, attualmente si utilizzano crogioli conduttivi o resistenze elettriche esterne, che si scaldano per effetto Joule, oppure si effettua un riscaldamento localizzato tramite appositi fasci elettronici.

Se si impiega un *target* di condensazione, come nel nostro caso, occorre progettare il dispositivo in modo da creare un forte gradiente termico tra la camera ed il bersaglio. Questo permetterà una deposizione preferenziale sul *target* più freddo per via fisica, o meglio si avrà un PVD (*Physical Vapour Deposition*) sulla superficie di quest'ultimo. A questo scopo sarà necessario realizzare un efficiente apparato schermante che protegga

la cella in modo da mantenerla ad alta temperatura ed impedirne il raffreddamento e lasci invece scoperto il *target* di condensazione.

6.5 La cella di Knudsen progettata a LNL

Con lo scopo di studiare il comportamento dei carburi di interesse per il progetto *SPES* è stato realizzato un dispositivo che consentisse di portare questi materiali a temperature e pressioni vicine a quelle di esercizio. Come già illustrato nel §1.3.2 all'interno della camera *target*, e, specificamente, della *box*, si raggiungeranno una temperatura media dell'ordine dei 2000 °C e una pressione di circa 10^{-6} mbar.

Inoltre, è importante sottolineare che questo primo sistema è stato pensato per permettere solo una prima indagine qualitativa sul grado di sublimazione di tali materiali alle condizioni viste, infatti è privo dello spettrometro. Con esso non sarà possibile ricavare in modo preciso la funzione della tensione di vapore, ma solo averne un'idea qualitativa tramite la misura delle perdite in peso verificatesi a quelle condizioni e l'analisi SEM di un apposito *target* di condensazione posto sopra la cella.

A partire dalla formula (6.1) è possibile calcolare la quantità di materiale della specie *i*-ma condensata sul bersaglio conoscendo l'angolo solido tra il foro di effusione e la superficie di condensazione (Heyrman *et al.*, 2004).

$$\frac{dn(i)}{dt} = \frac{\pi p \cdot R_1^2}{\sqrt{2\pi PM(i)RT}} \left[\frac{L^2 + R_1^2 + R_2^2 - \sqrt{(L^2 + R_1^2 + R_2^2)^2 - 4R_1^2 R_2^2}}{2R_1^2} \right] \quad (6.8)$$

I raggi del foro e dell'area di condensazione sono rispettivamente R_1 e R_2 , mentre L equivale alla distanza tra le due superfici, come mostrato in Figura 6.5. L'equazione scritta vale per fori ideali, nel caso reale va nuovamente corretta con il coefficiente C .

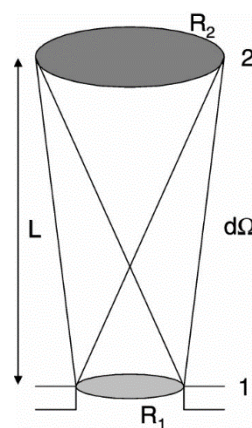


Figura 6.5. Schematizzazione geometrica di una cella di Knudsen accoppiata ad un *target* di condensazione (Heyrman *et al.*, 2004)

La cella è stata progettata avendo già a disposizione il forno a campana in acciaio mostrato in Figura 6.6a. Il riscaldamento avviene tramite conduzione; l'alimentatore (Figura 6.6b) può erogare fino ad un massimo di 1000 A e 10 V per una potenza massima di 10 kW. La corrente viene fornita al crogiolo tramite i morsetti di rame che emergono dalla piastra di appoggio del forno e sono visibili nella foto di Figura 6.6c. Durante il funzionamento la campana esterna viene raffreddata da un sistema di serpentine saldate ad essa, come si può osservare nella figura.

La campana viene mantenuta in alto vuoto (circa 10^{-6} mbar) tramite due pompe, una rotativa e una diffusiva, che vengono azionate in quest'ordine.

All'interno sono presenti anche dei sistemi di misurazione della pressione e della temperatura.

Per quanto riguarda la pressione vi sono tre rilevatori posizionati in diversi punti della campana, due rilevatori per basso vuoto e uno per alto vuoto.

Invece per la temperatura sono integrate nel forno delle apposite termocoppie. Tuttavia, la presenza di tre finestre che si aprono sulla campana permetterebbe il posizionamento di ulteriori pirometri ed, eventualmente, anche dello spettrometro di massa per la realizzazione di una *KEMS*.

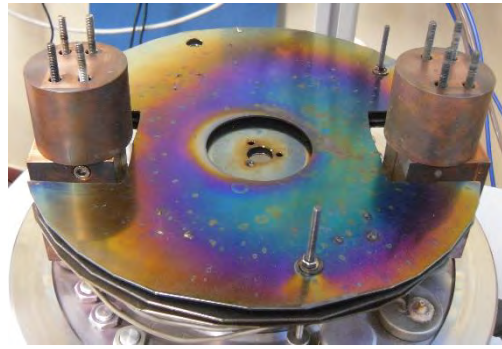
Per la realizzazione della cella ci si è basati su un prototipo di crogiolo precedentemente disegnato per il forno che è stato modificato secondo le nuove esigenze. Così, si è pensato di progettare quattro componenti: un crogiolo conduttivo, un tappo, una camera superiore ed uno schermo.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.6. Forno preesistente a LNL utilizzato per la realizzazione di una cella di Knudsen

Il crogiolo è stato progettato e dimensionato con due ali laterali per interfacciarsi con i morsetti del forno preesistente e fissato ad essi tramite due coppie di viti coassiali per ogni lato. Si è pensato ad un pezzo unico con una sezione conduttiva variabile che incorporasse al centro la cella vera e propria avente geometria cava. Quindi, tramite un apposito restringimento è stato possibile aumentare la resistenza elettrica dell'oggetto proprio in corrispondenza della cella e, perciò, accrescerne la temperatura per effetto Joule durante il funzionamento.

Diversamente, tappo e camera superiore sono stati progettati in modo da essere rimovibili per permettere di volta in volta l'inserimento dei campioni da analizzare tra un trattamento e l'altro. Perciò, la cella viene chiusa dal tappo, costituito da un sottile cilindro forato che si appoggia sul crogiolo grazie ad un'apposita scanalatura. Infine, la camera superiore, che costituisce il *target* di condensazione, è un altro oggetto cilindrico cavo da una sola superficie che viene appoggiato sopra il tappo. La sua posizione è simmetrica rispetto all'asse dell'orifizio in modo da avere deposizione preferenziale sull'area di base interna e minimizzare la deposizione sulle pareti laterali. Infine lo schermo è un cilindro cavo che si appoggia alla piastra del forno preesistente e assicura la presenza di un opportuno gradiente di temperatura nel *target* di condensazione (si veda il §6.4).

La riproduzione CAD dell'oggetto finale viene riportata in Figura 6.7 in sezione.

L'intero oggetto è stato progettato e perfezionato sulla base dei risultati forniti da una serie di analisi agli elementi finiti. In questo modo la sua geometria ha subito un'evoluzione fino al raggiungimento di una forma ottimizzata, che verrà descritta nel paragrafo successivo.

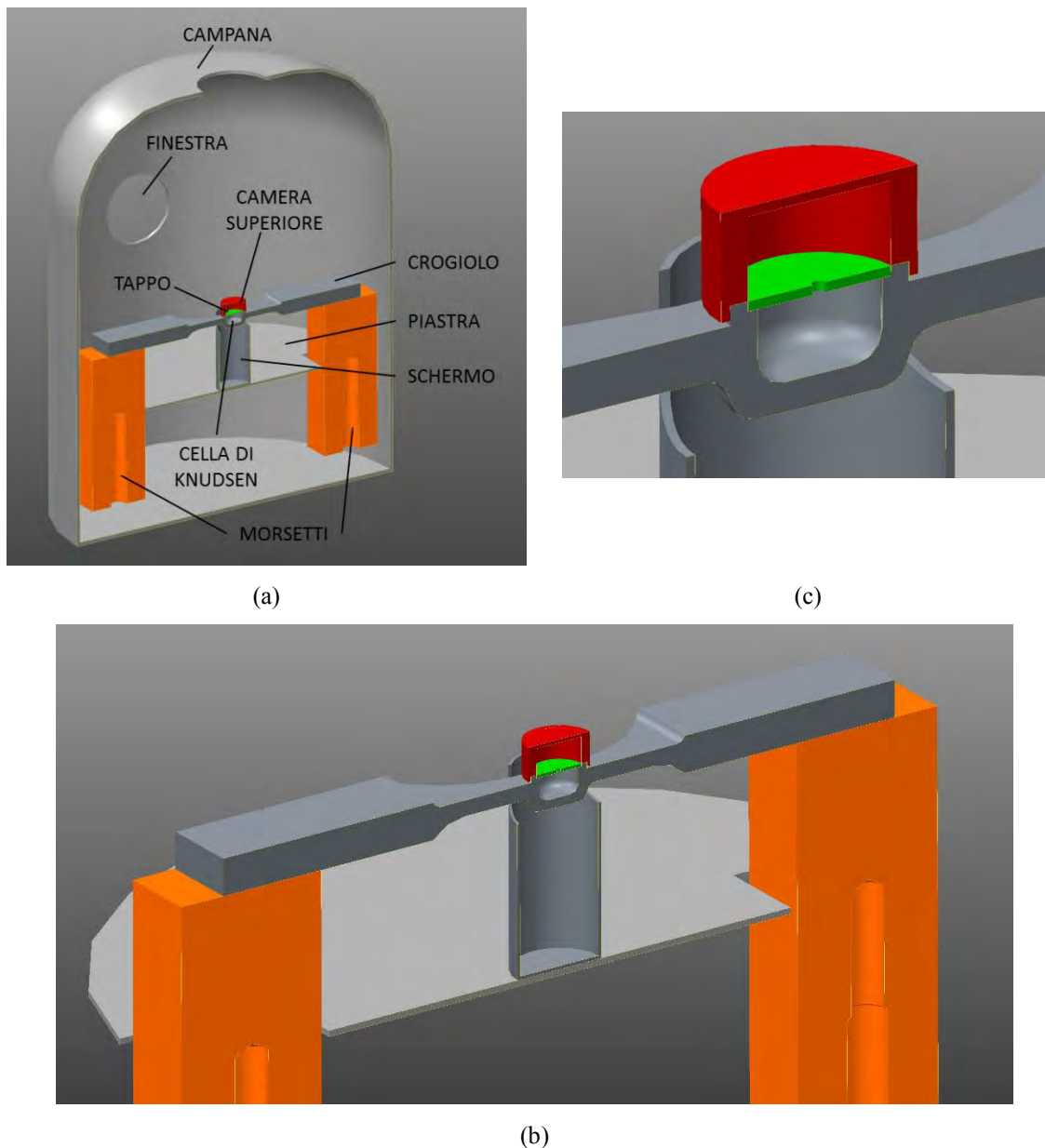


Figura 6.7. Riproduzione CAD e componenti della cella di Knudsen progettata a LNL

6.5.1 Analisi agli elementi finiti per la progettazione della cella di Knudsen a LNL

Per la progettazione di una cella di Knudsen è stata necessaria un'analisi preliminare agli elementi finiti al fine di soddisfare tutti quei requisiti relativi alla geometria e alla temperatura elencati nel §6.4. In generale cambiamenti venivano apportati principalmente allo scopo di ottimizzare la distribuzione di temperatura all'interno della cella e di rispettare specifiche esigenze di lavorazione. Tuttavia, prima di procedere con

la modellazione della cella sono stati fissati alcuni parametri che hanno costituito le linee guida per la progettazione.

Innanzitutto, il materiale scelto per la realizzazione del crogiolo, del tappo e della camera superiore è la grafite a causa delle sue proprietà termiche ed elettriche. Infatti, oltre ad avere un'elevata conducibilità elettrica, la grafite è anche un ottimo conduttore termico e presenta valori minimi del coefficiente di dilatazione per cui si deforma in misura minima ad alte temperature. Inoltre, mostra una resistenza meccanica soddisfacente anche ad elevata temperatura poiché è un materiale alto fondente (3500 °C). L'unico svantaggio nell'utilizzo della grafite è rappresentato dalla sua fragilità che ne limita le possibilità di lavorazione meccanica.

Volendo studiare il comportamento dei carburi di interesse per il progetto *SPES* alle temperature e pressioni di esercizio nel *target*, nel modello *FEM* si è considerata una temperatura di 2000 °C come obiettivo minimo da raggiungere all'interno della cella.

Infine, per quanto riguarda la corrente, pur sapendo che la potenza massima erogabile dall'alimentatore è pari a 10 kW, è stato posto come limite massimo una potenza di 8 kW che tiene conto delle perdite di tensione del sistema elettrico.

La geometria iniziale prevedeva una cella di forma sferica che si supponeva potesse permettere un distribuzione di temperatura più uniforme all'interno della cella in funzione. Tuttavia, in seguito la geometria è stata convertita in cilindrica per maggior semplicità realizzativa durante la lavorazione. Ulteriori modifiche sono state l'aumento di spessore e larghezza delle ali del crogiolo. Così, la sezione è stata calibrata in modo che il punto più caldo, dovuto al passaggio di corrente, si trovasse il più possibile vicino alla cella centrale e non sulle ali laterali.

In seguito, sono state effettuate due analisi in parallelo considerando che tra il tappo e la cella ci fosse contatto perfetto o reale. Si è supposto che il gioco tra i due elementi fosse nullo nel primo caso, mentre nel secondo che sussistesse tra i due una minima distanza dovuta all'impossibilità di controllo totale delle dimensioni in fase di lavorazione. Lo scopo era quello di studiare l'effetto del gioco tra i due componenti dimostrando la sua influenza sulle condizioni di irraggiamento e di conduzione della corrente. Infatti, il sottile strato d'aria costituisce una resistenza localizzata al passaggio della corrente per conduzione, tuttavia divide le due superfici permettendo lo scambio termico per irraggiamento.

L'effetto complessivo è risultato in un allargamento favorevole della zona più calda verso la cella centrale, così come la diminuzione la temperatura del tappo e l'aumento di quella della camera superiore. Si può, quindi, ipotizzare che l'aumento del grado di irraggiamento favorisca il riscaldamento della cella ma la diminuzione del passaggio di corrente sia invece determinante per la temperatura del tappo. Infine per quanto riguarda

la camera superiore, essa risulta più calda probabilmente a causa dell'irraggiamento da parte della più estesa zona calda.

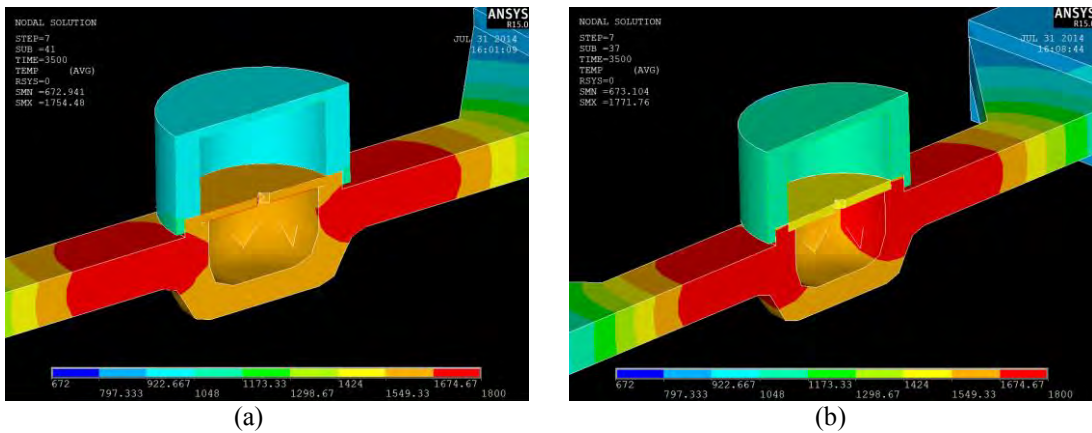
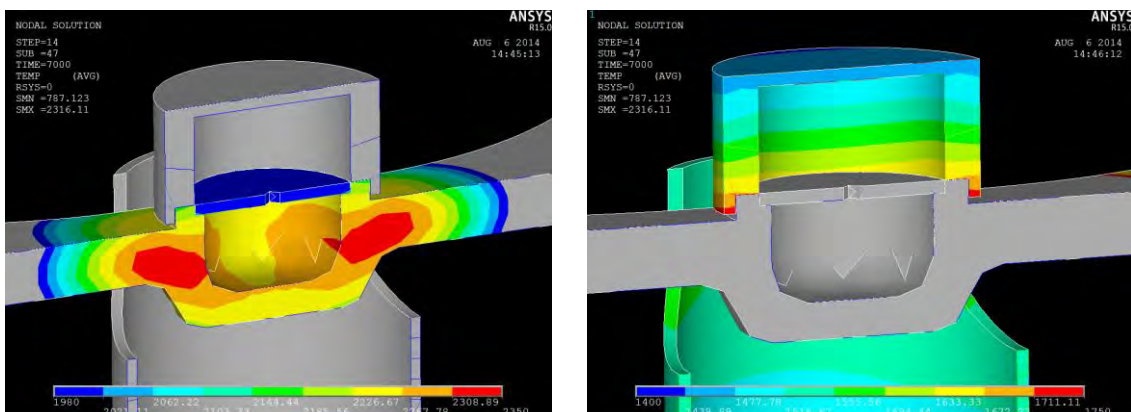


Figura 6.8. Confronto tra le analisi agli elementi finiti della cella di Knudsen per a) contatto perfetto, e b) contatto reale tra il tappo e la cella

Come si può osservare dalla figura, la temperatura della cella non soddisfaceva ancora il criterio iniziale, così come il tappo presentava una temperatura troppo bassa rispetto alla cella. Ciò avrebbe causato la condensazione del gas sulla parte interna del tappo stesso e sulla superficie dell'orifizio riducendo decisamente il flusso molecolare il uscita dal foro e causando un'ostruzione del foro stesso. Inoltre, il target non presentava un gradiente sufficientemente accentuato, tale da favorire la deposizione nella parte superiore più fredda.

Per questo motivo è stato poi inserito un apposito schermo cilindrico attorno alla cella che la superava in altezza. Ciò permette di non raffreddare eccessivamente la parte inferiore della camera soprastante, creando un forte gradiente di temperatura fino all'estremità superiore su cui si vuole avere condensazione.

Per la realizzazione dello schermo si è pensato di utilizzare una lamina di tantalio perché è maggiormente lavorabile e può resistere alle temperature simulate essendo un metallo alto fondente.



(a) (b)

Figura 6.9. Distribuzione di temperatura risultante dall'analisi agli elementi finiti della cella di Knudsen definitiva per a) l'interno della cella, e b) la camera superiore e lo schermo

I risultati dall'analisi della geometria finale vengono mostrati in Figura 6.9.

Le due immagini riportate mostrano chiaramente come l'obiettivo sia stato raggiunto. All'interno della cella la temperatura è in ogni punto superiore ai 2000 °C e sostanzialmente uniforme. Il punto più caldo si trova nella superficie di raccordo tra la cella e le ali laterali e raggiunge i 2350 °C. Il tappo presenta una temperatura di poco inferiore alla cella e di un valore prossimo a 2000 °C così da rendere altamente improbabile la condensazione su di esso dei gas ottenuti dalla decomposizione dei materiali testati.

Di contro, la temperatura del tappo e dello schermo è sempre inferiore ai 1750 °C con un forte gradiente di temperatura nella camera superiore che raggiunge i 1400 °C. Questo assicura una condizione di deposizione preferenziale sulla superficie superiore della camera.

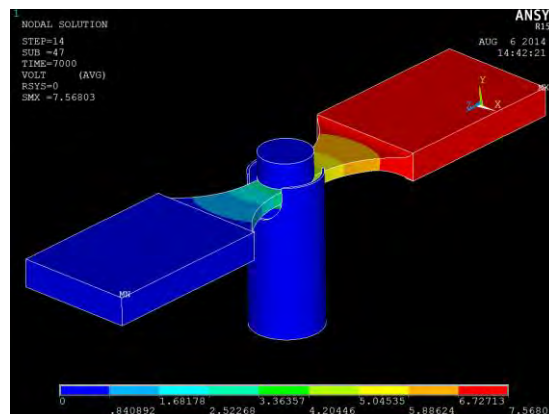


Figura 6.10. Distribuzione del potenziale risultante dall'analisi agli elementi finiti sulla cella di Knudsen

Le immagini di Figura 6.9 mostrano una distribuzione di temperatura che è stata ottenuta applicando all'intero oggetto una differenza di potenziale pari a circa 7.5 V per 1000 A di corrente. Ciò significa che anche il requisito riguardante la potenza massima è stato soddisfatto, come si può vedere da Figura 6.10.

Infine, con riferimento a Figura 6.7, si forniscono le dimensioni della geometria finale ottenuta ottimizzando i risultati delle analisi agli elementi finiti effettuate. Il crogiolo presenta una lunghezza complessiva di 240 mm, mentre la cella di Knudsen centrale presenta un volume di circa 2.3 mm² a partire da un diametro ed un'altezza del cilindro di 14 mm. Il diametro dell'orifizio di uscita del gas è pari a 1.5 mm, perciò vengono

ampiamente rispettati i requisiti relativi alla pressione massima e alle dimensioni della cella presentati nel §6.4.

La scanalatura per l'appoggio della camera superiore sul crogiolo è di circa 1 mm: un valore realizzabile nella lavorazione della grafite. La camera superiore è stata progettata con un'altezza di 11 mm e un diametro di 16 mm. Infine, lo schermo in tantalio è alto 65 mm poiché si appoggia alla piastra del forno preesistente e copre la camera superiore fino a 3 mm al di sopra la scanalatura permettendo l'ottenimento del gradiente di temperatura mostrato in Figura 6.9b.



Figura 6.11. *Crogiolo della cella di Knudsen progettata a LNL montato sul forno pre-esistente*

Nella foto di Figura 6.11 si mostra il crogiolo prodotto che è stato poi montato sul forno pre-esistente.

6.5.2 Test preliminare della cella di Knudsen progettata a LNL

Una volta effettuato il montaggio della cella, è stato fatto un primo test preliminare per confrontare la risposta sperimentale dello strumento e la modellazione agli elementi finiti precedente.

Trattandosi di una verifica preliminare, è stato riscaldato solo il crogiolo, privo di tappo e camera superiore, erogando gradualmente corrente fino a raggiungere circa 330 A. Pur essendo a correnti, e perciò temperature, inferiori rispetto ai modelli FEM, il crogiolo ha assunto una colorazione tale da rendere evidente la presenza di un forte gradiente con il riscaldamento preferenziale della cella centrale, come si può osservare dalle foto di Figura 6.12.

In conclusione, questa prima prova ha avuto esito positivo confermando quanto era stato previsto dalle analisi agli elementi finiti. Si tratta di un primo test che dovrà essere seguito da un opportuno set di prove sperimentali volte a verificare i valori di temperatura assunti dal crogiolo al variare della corrente erogata.

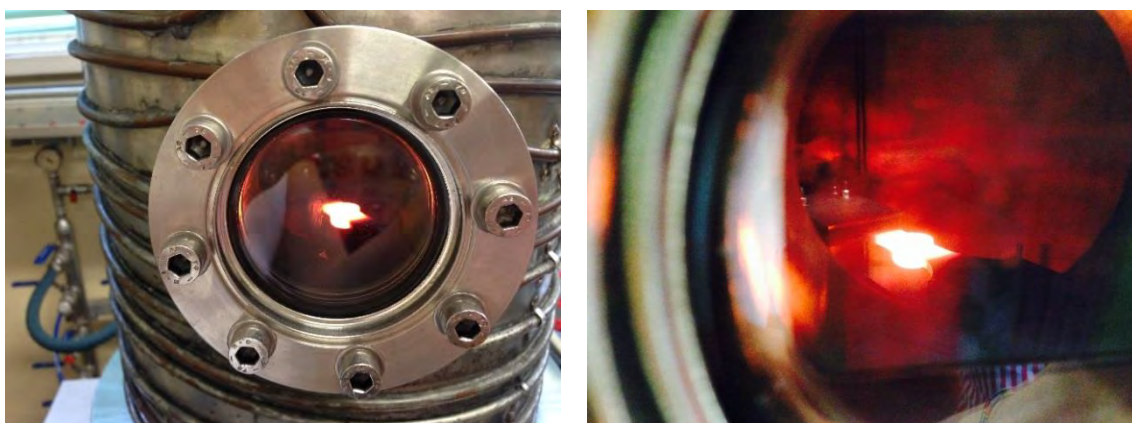


Figura 6.12. Foto del test preliminare sulla crogiolo della cella di Knudsen progettata a LNL

6.6 Conclusioni e sviluppi futuri

Ai Laboratori Nazionali di Legnaro è stato realizzato un prototipo di cella di Knudsen al fine di studiare le proprietà termodinamiche, in special modo la tensione di vapore, di carburi di interesse per il progetto *SPES* simulandone le condizioni di esercizio all'interno della *facility* (temperatura di circa 2000 °C e pressione di 10^{-6} mbar). La progettazione è stata preceduta da uno studio teorico sui principi fisici che regolano la cella e sui criteri necessari per la sua progettazione. A ciò si è affiancato un approfondimento sulla struttura, il funzionamento e i calcoli analitici di una *KEMS*. Si tratta di un dispositivo basato sull'accoppiamento di una cella di Knudsen con uno spettrometro di massa che permette di ricavare quantitativamente i valori delle proprietà termodinamiche suddette.

Con lo scopo di realizzare un primo *setup* con la cella dotata di un *target* di condensazione, si è mostrato l'iter di progettazione tramite modellazione agli elementi finiti. A questo hanno seguito la messa in opera e la realizzazione di un test preliminare sul dispositivo prodotto.

Si prevede in futuro di utilizzarlo per un primo studio qualitativo della volatilità dei carburi sopracitati. Ciò comporterà un lavoro sperimentale di misura della curva di temperatura in funzione della corrente erogata tramite l'uso di appositi pirometri ottici. In seguito, sulla base dei risultati ottenuti sarà possibile costruire opportune rampe di corrente per la vaporizzazione dei campioni. L'analisi successiva consisterà nel calcolo della perdita in peso del campione e nell'uso della tecnica *SEM-EDS* per caratterizzare il tipo di deposito formatosi sul *target* di condensazione.

Infine, la prospettiva ultima è quella di realizzare con la cella di Knudsen progettata una vera e propria *KEMS* accoppiandola con uno spettrometro disponibile presso i laboratori di modello PrismaPlus™ QMG 220 M.

Ciò comporterà un ulteriore studio sperimentale ancor più accurato dei parametri di pressione e temperatura che regolano il funzionamento dello spettrometro stesso, come brevemente esposto nel §6.3.

Conclusioni

Questa tesi sperimentale è stata svolta all'interno del gruppo di ricerca per il progetto *SPES (Selective Production of Exotic Species)*, che consiste nella realizzazione di una *facility ISOL* presso i Laboratori Nazionali di Legnaro. L'obiettivo di questa infrastruttura è la produzione di fasci di ioni esotici radioattivi con massa compresa tra 80 e 160 uma e una resa finale stimata di $10^6 - 10^9$ isotopi al secondo.

Il *target* è un punto cruciale per tutta la *facility*, per massimizzare la resa di rilascio isotopico, esso deve possedere alcune proprietà chimiche, termiche e microstrutturali. In particolare, un elevato grado di porosità permette di diminuire sensibilmente il tempo di rilascio, ancor più se i pori sono aperti interconnessi.

Molti sono i materiali che sono stati impiegati come *target ISOL*, i più efficienti sono i carburi e tra questi il carburo di uranio, che è stato scelto per la *facility SPES*. Al fine di evitare tutte le problematiche connesse con l'impiego del carburo di uranio, il carburo di lantanio è stato studiato come *target* preliminare, cercando di avere un controllo della sua porosità in modo da massimizzare la resa di rilascio.

Il materiale prodotto in questo lavoro sperimentale consiste in una matrice di LaC_x in cui si è cercato di produrre un'elevata porosità interconnessa tramite l'impiego di fibre polimeriche lunghe come *filler* sacrificali. Si tratta della naturale prosecuzione di uno studio condotto da Mella (2013) sullo stesso materiale in cui aveva inserito delle fibre corte.

Il processo di produzione dei campioni prevede la creazione di una miscela ben dispersa di polveri di ossido di lantanio, grafite e fibre tramite due stadi di miscelazione opportunamente calibrati. In seguito questa viene pressata per ottenere un *target* poi sottoposto ad un primo trattamento termico per decomporre le fibre. Con un secondo trattamento termico si produce LaC_x per riduzione carbotermica e si ha la sinterizzazione del materiale formato.

Tramite apposite misure di caratterizzazione è stato possibile valutare l'efficienza delle fasi del processo di produzione e le proprietà dei campioni prodotti, in particolare porosità e permeabilità. In seguito verranno presentati gli esiti di queste misure, che sono riportati nel Capitolo 5, riferendo per ogni ambito i risultati positivi e negativi.

Si è potuto verificare che la dispersione delle fibre nella miscela risulta insufficiente con formazione di raggruppamenti di fibre che portano all'insorgenza di cricche nei campioni a seguito dei trattamenti termici, in particolare per elevata lunghezza e frazione di fibre inserita. Si è osservato che la pressatura porta le fibre ad orientarsi preferenzialmente in direzione parallela alle due facce del disco, limitando così le

possibilità di interconnessione dei pori prodotti. Inoltre, per i campioni con basse lunghezze e percentuali di fibre si osserva l'insorgenza di cricche dopo questo stadio a causa della scarsa azione compattante delle fibre presenti.

Nel corso dei trattamenti termici sono state rilevate perdite in peso maggiori rispetto a quelle calcolate teoricamente, mentre il volume diminuisce. Questo ritiro volumetrico contribuisce ad aumentare le cricche presenti nonché determina un incurvamento dei campioni a causa del ritiro differenziale. In totale è stata osservata una diminuzione della densità dei dischi che equivale alla creazione di un certo grado di porosità.

La porosità totale è per la maggior parte costituita da pori aperti: sia la porosità totale che aperta aumentano sensibilmente con il contenuto di fibre inserito. I pori presenti sono di due tipi: macropori generati dalle fibre e aventi forma e dimensioni simili ad esse, e mesopori prodotti dal rilascio di altri gas durante i trattamenti. All'aumentare del contenuto di fibre cresce il numero dei macropori, ma non la superficie specifica dei campioni.

Infine, si è osservato un aumento dei coefficienti di permeabilità con la percentuale e la lunghezza delle fibre. Ciò indica un aumento di interconnessione dei pori generati dalle fibre nonostante la loro orientazione orizzontale. Infatti, dal confronto con i dati di Mella (2013) si dimostra come la loro interconnessione dipenda principalmente dalla lunghezza delle fibre.

In sintesi, questo studio ha evidenziato per i *target* prodotti un aumento del grado di porosità totale ed aperta e di interconnessione dei pori proporzionalmente al contenuto di fibre. Questi risultati permettono di incrementarne la resa di rilascio. Tuttavia, un limite è costituito dalla dispersione insufficiente delle fibre e dalle numerose cricche formatesi durante la produzione. Queste intaccano la resistenza meccanica dei *target* e limitano la validità delle misure di permeabilità

In futuro si auspica di trovare una lunghezza ottimale per le fibre che garantisca l'interconnessione dei pori e una sufficiente resistenza meccanica. Inoltre, si intende ottimizzare la macinazione, per ottenere una migliore dispersione del rinforzo, e la pressatura, progettando lo stampo con una forma che elimini le tensioni residue e le cricche da esse prodotte. Infine, si prevede di reimpostare i trattamenti termici in modo da evitare l'insorgenza delle cricche sopracitate e l'incurvamento dei campioni, dotandoli di appositi strumenti di diagnostica che ne permettano un controllo in tempo reale.

Da ultimo, nel Capitolo 6 viene descritto l'*iter* di progettazione e messa in opera di un prototipo di cella di Knudsen presso i Laboratori Nazionali di Legnaro. La realizzazione di questo dispositivo ha lo scopo di studiare la tensione di vapore di alcuni materiali di interesse per il progetto SPES simulandone le condizioni di esercizio all'interno della *facility*. La progettazione è stata supportata da modellazioni agli elementi finiti fino alla

messa in opera sottoponendola ad un primo test preliminare di verifica del suo funzionamento. In futuro si prevede di accoppiare la cella con uno spettrometro di massa producendo una *KEMS (Knudsen Effusion Mass Spectrometry)* con la quale è possibile calcolare quantitativamente i valori delle proprietà termodinamiche suddette.

Appendice

A.1 Perdite in peso

In questa sezione verranno presentati gli studi e le analisi sperimentali cui è stato fatto riferimento per il calcolo delle perdite in peso durante i trattamenti dei campioni, descritte nel §4.4.3. I valori relativi all'ossido e alla resina non sono da intendersi in senso assoluto perché dipendono dal grado di idrolisi del composto che è sua volta è funzione di molte altre variabili sperimentali. La grafite non è stata inclusa in questa trattazione perché ha caratteristiche refrattarie e non subisce perdite alle temperature dei trattamenti effettuati sui campioni. A questo scopo tutti i trattamenti sono stati condotti in atmosfera controllata in modo tale da impedirne l'ossidazione.

A.1.1 Ossido di lantanio

Uno studio di Carturan *et al.* (2007) ha dimostrato l'elevata idrofilicità dell'ossido di lantanio, La_2O_3 , effettuando una serie di analisi termiche su polvere di ossido deposta in un contenitore non ermetico per molto tempo. Il contatto con l'umidità dell'aria provoca la reazione di idrolisi dell'ossido producendo il corrispondente idrossido, $\text{La}(\text{OH})_3$, secondo la (A.1).



Nel grafico riportato in Figura A.1 si riscontrano due trasformazioni di fase: a 311 °C e 479°C. Dalle perdite in peso è possibile dedurre che tali trasformazioni sono dovute alla deidratazione del campione: l'idrossido si trasforma in ossido reagendo in due stadi tramite la (A.2) e la (A.3). Infine, dai risultati delle analisi termiche e di altre misure diffrattometriche si è verificato che la tale reazione è completa al di sopra dei 1200 °C.

Mella (2013) individua anche una lieve perdita a 100 °C dovuta all'evaporazione dell'acqua adsorbita dalle polveri. Servendosi di ulteriori analisi termiche, questo studio individua per l'ossido di lantanio una perdita in peso totale pari a 3.5 % per riscaldamento fino a 1000 °C dovuta a tutti i fenomeni precedentemente esposti. Questo valore verrà preso come riferimento per la determinazione delle perdite in peso teoriche nel §4.4.3.

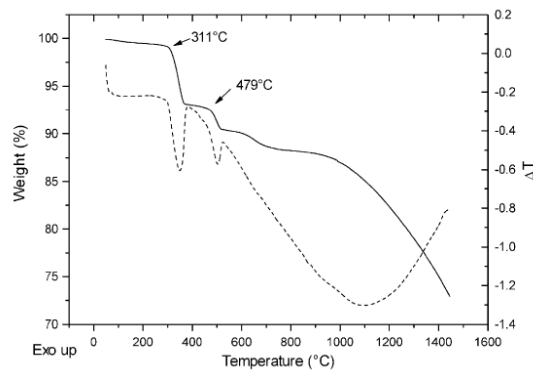


Figura A.1. TGA (linea solida) e DTA (linea tratteggiata) della polvere di ossido di lantanio a contatto con l'atmosfera ambiente per lungo tempo (Carturan et al., 2007)

Per completezza, si sottolinea che tale valore non è da intendersi in senso assoluto a causa dell'elevata reattività dell'ossido con l'acqua presente nell'atmosfera. Infatti, l'ossido è sempre stato conservato in un contenitore chiuso non ermeticamente, perciò esposto all'aria. Quindi, il grado di idrolisi dipende strettamente dal periodo di contatto con l'atmosfera, dall'umidità dell'aria e dalla superficie di ossido esposta e non può essere definito a priori. Come verrà puntualizzato nel §4.4.3, si è osservato che le perdite in peso dei campioni sono aumentate con il passare del tempo e la conseguente idrolizzazione del reagente impiegato.

A.1.2 Resina fenolica

Per quanto riguarda la resina fenolica, questa viene inserita nella miscela con la funzione di legante (*binder*) delle polveri. Durante il trattamento ad alte temperature parte della resina si decompone e la quantità restante carbonizza perdendo gli atomi di idrogeno e ossigeno contenuti e formando composti a base di carbonio. Il calcolo della perdita in peso durante i trattamenti termici è stato tratto dalle analisi termiche effettuate da Mella (2013), che vengono riportate in Figura A.2.

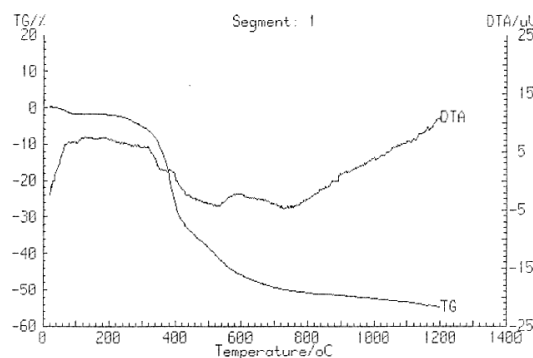


Figura A.2. TGA e DTA della resina fenolica (Mella, 2013)

Si osserva come la decomposizione della resina inizi a circa 400 °C ma si completi per temperature superiori. Alla temperatura massima del primo trattamento (1000 °C) si può considerare la decomposizione sostanzialmente terminata. Tuttavia, ulteriori piccole perdite si riscontrano fino a 1200 °C, perciò verrebbero osservate nel corso del secondo trattamento. In totale la perdita in peso calcolata è pari al 55 % e per semplicità la si attribuisce tutta al primo trattamento.

A.1.3 Fibre polimeriche

Per il calcolo delle perdite in peso derivanti dalla decomposizione delle fibre si è fatto nuovamente riferimento alle analisi termiche condotte da Mella (2013). Queste misure sono state effettuate su fibre lunghe 500 µm per valutare sia la temperatura di decomposizione delle fibre, sia la loro resa in carbonio ovvero la percentuale di carbonio residuo rimasta dopo degradazione. Nei grafici di Figura A.3 sono sovrapposte le curve *DTA* e *TGA* per le fibre di nylon 6.6 e polipropilene.

Dai termogravigrammi emerge una perdita in peso circa del 10 % per le fibre di nylon a 100 °C che invece non si riscontra nelle fibre in polipropilene. Ciò è stato attribuito al rilascio di acqua che il nylon adsorbe a causa della polarità della molecola, diversamente dal polipropilene che è idrofobico. Come si può osservare, la decomposizione delle fibre inizia a 300 °C per il polipropilene e a 350 °C per il nylon e termina per entrambi a circa 500 °C. Questo significa che la temperatura massima prevista nel primo trattamento (1000 °C) è ampiamente sufficiente a consentire la completa degradazione di tutte le fibre presenti. Dato che per entrambe le fibre la perdita in peso finale è del 100 % la resa in carbonio risulta nulla e la loro decomposizione è totale.

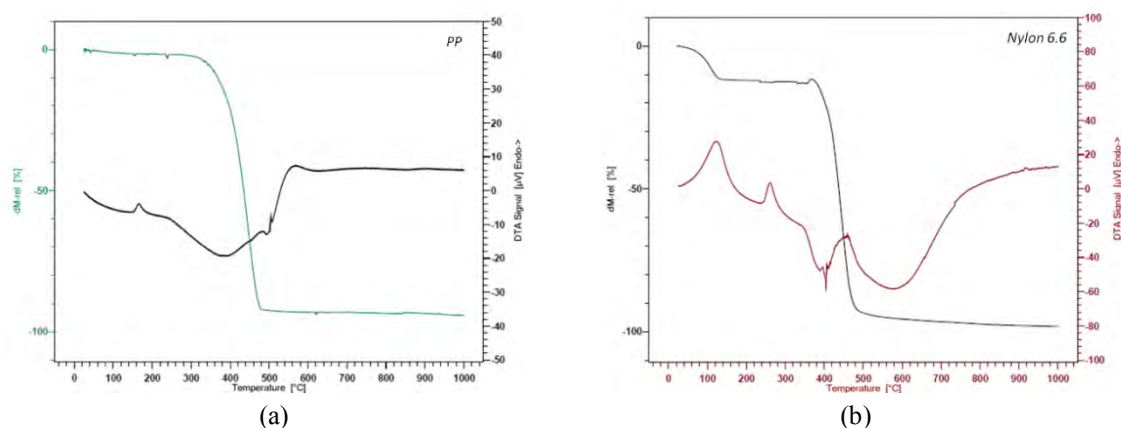


Figura A.3. DTA e TGA di fibre corte di a) nylon 6.6 e b) polipropilene (Mella, 2013)

Dalle curve *DTA* è possibile individuare la presenza del picco endotermico in corrispondenza al desorbimento di acqua. In seguito, si osserva un altro picco endotermico cui non è associata alcuna perdita in peso e perciò identificabile con il fenomeno della transizione vetrosa. Il picco si trova a 180 °C per il polipropilene e a 260 °C per il nylon, in accordo con i dati forniti per le fibre nel §4.1. Invece, la decomposizione è caratterizzata da un picco esotermico.

A.2 Calcolo della densità teorica

In questa seconda appendice si presentano le formule utilizzate per il calcolo della densità teorica, utile a sua volta per determinare il grado di porosità totale di un campione secondo l'equazione seguente, già esplicitata nel §2.3.5.

$$P = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_{th}}\right) \cdot 100 \quad (\text{A.4})$$

Mentre la densità del campione, ρ_c , si ricava sperimentalmente misurando la massa ed il volume del campione, la densità teorica, ρ_{th} , viene calcolata analiticamente. Per densità teorica si intende la densità ideale che il materiale di cui è costituito il campione avrebbe se fosse completamente denso, ovvero privo di porosità. Perciò, è una proprietà caratteristica di un certo materiale e dipende unicamente dalla sua composizione chimica.

Per molte sostanze pure questa grandezza si trova tabulata in letteratura, ma per materiali compositi aventi più fasi la densità teorica deve essere calcolata a partire dalle densità teoriche di ogni fase presente. Come si osserva dall'equazione (A.5), la densità teorica si determina dalla media pesata delle densità teoriche delle n fasi presenti moltiplicate per le relative frazioni volumetriche. $\rho_{th,i}$ (g/cm^3) è la densità teorica della fase i -ma, mentre v_i è la sua frazione volumetrica rispetto al volume totale occupato dal composito.

$$\rho_{th} = \sum_{i=1}^n v_i \cdot \rho_{th,i} \quad (\text{A.5})$$

$$\rho_{th} = \rho_{th,1} \cdot v_1 + \rho_{th,2} \cdot v_2 = \frac{m_1}{V_1} \cdot \frac{V_1}{V_{tot}} + \frac{m_2}{V_2} \cdot \frac{V_2}{V_{tot}} = \frac{m_1 + m_2}{V_{tot}} \quad (\text{A.6})$$

L'equazione (A.5) è dimostrabile in due brevi passaggi che vengono esplicitati nella (A.6) in cui per semplicità si calcola la densità teorica per un materiale composto da due sole fasi aventi densità teoriche $\rho_{th,1}$ e $\rho_{th,2}$ e frazioni volumetriche v_1 e v_2 . V_1 e V_2 sono rispettivamente i volumi occupati dalle due fasi, V_{tot} è il volume totale del composito e m_1 e m_2 sono le masse delle singole fasi.

Questa semplice dimostrazione è utile ad evitare errori frequenti come il calcolo della densità teorica dalla media pesata delle singole densità teoriche moltiplicate per le rispettive frazioni in peso. Si ricorda, però, che per un materiale idealmente denso le frazioni volumetriche delle fasi presenti sono calcolabili a partire dalle frazioni in peso delle singole fasi, come mostra la (A.7). Questa formula considera per semplicità due sole fasi con rispettive frazioni in peso wt_1 e wt_2 e calcola la frazione volumetrica solo per la fase 1, ma analogamente si potrebbe determinare la frazione volumetrica della seconda fase.

Nel caso di un materiale non completamente denso, e quindi avente una certa porosità, tale espressione non sarebbe applicabile. Infatti, sarebbe necessario considerare anche la porosità la cui presenza modifica il volume totale del composito.

$$v_1 = \frac{\frac{wt_1}{\rho_{th,1}}}{\frac{wt_1}{\rho_{th,1}} + \frac{wt_2}{\rho_{th,2}}} \quad (A.7)$$

In seguito verranno riportate le densità teoriche di due materiali di importanza cruciale per il progetto *SPES* perché impiegati come standard: UC_x e LaC_x. La conoscenza di tali valori, infatti, ha permesso di calcolare il grado di porosità degli altri materiali a base di UC_x e LaC_x prodotti nell'ambito della ricerca per la *facility* (§3.3). Per un approfondimento relativo alle proprietà e alla composizione dei due materiali si rimanda rispettivamente al §3.1.5 e al §3.2.3.

Le densità teoriche quantificate in questa sezione sono corrette rispetto ai valori riportati negli articoli di riferimento dei materiali descritti nel Capitolo 3. Infatti, tale grandezza era stata ricavata erroneamente dalla media pesata delle densità delle singole fasi presenti moltiplicate per le loro frazioni in peso, invece delle frazioni volumetriche. In questo modo, il suo valore veniva sovrastimato e di conseguenza anche quello della porosità totale calcolata con la (A.4) che risultava maggiore rispetto a quella effettiva.

UC_x

Per la determinazione della densità teorica di UC_x si è fatto riferimento alla reazione di sintesi del composto (§3.1.5) che è una miscela del carburo di uranio, UC₂, con della grafite libera, C, in un rapporto molare C/UC₂ pari a 2.



La densità teorica del carburo è stata tratta da Perry (2011), mentre quella della grafite dalla scheda di sicurezza del reagente acquistato e valgono rispettivamente 11.28 g/cm³ e 1.9 g/cm³. Basandosi sulle moli fornite dalla reazione è stato possibile calcolare le frazioni volumetriche delle due fasi e di conseguenza la densità teorica che risulta uguale a 7.974 g/cm³.

Tuttavia, Biasetto *et al.* (2010) tramite analisi diffrattometriche avevano individuato la presenza di una quantità minima di UC nello standard UC_x prodotto con la sintesi descritta nel §3.1.5. Infatti, questo si genera dalla reazione competitiva (A.9).



Poiché la densità di UC è pari a 13.63 g/cm³ e perciò maggiore di quella di UC₂, la sua presenza determina un aumento della densità teorica rispetto a quella calcolata in precedenza.

Determinando con analisi *XRD* la frazione di UC contenuta nel campione è poi possibile calcolare la densità teorica esatta per quella composizione specifica.

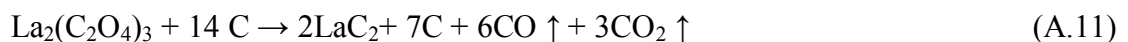
LaC_x

Analogamente, per il calcolo della densità teorica di LaC_x è stata considerata la reazione di sintesi (§3.2.1) che presenta un rapporto molare tra la grafite ed il carburo sempre pari a 2.



Dalla densità teorica del carburo di lantanio (Perry, 2011) e della grafite sono stati presi come riferimento i valori di 5.29 g/cm³ e 1.9 g/cm³, da cui è stata ricavata una densità teorica per LaC_x di 4.303 g/cm³.

Nel caso della produzione di LaC_x a partire dall'ossalato di lantanio (La₂(C₂O₄)₃) in sostituzione all'ossido (§3.3) la reazione è la (A.11). Come si può osservare, cambiano i rapporti stechiometrici perché aumentano le moli di grafite rispetto a quelle del carburo. A fronte di ciò ci si attende che il composto finale sia meno denso del precedente; infatti, la densità teorica calcolata è pari a 3.8728 g/cm³.



A.3 Regime laminare e turbolento

In questa sezione verranno definiti in maniera generale i possibili moti di un fluido reale, dunque caratterizzato da una certa viscosità: laminare e turbolento.

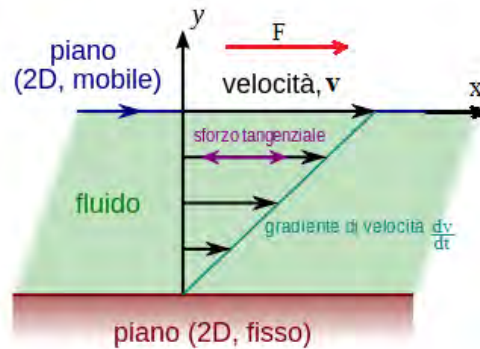


Figura A.4. Rappresentazione del gradiente di velocità prodotto dall'applicazione di una forza tangenziale sulla superficie di un fluido

Si definisce regime “laminare” o “viscoso” il moto di un fluido suddiviso in strati infinitesimi paralleli che scorrono l’uno sull’altro, ciascuno con una velocità caratteristica, senza mai rimescolarsi (Figura A.4). Tale fenomeno è dovuto alla viscosità dei fluidi, una proprietà che ne misura la resistenza allo scorrimento esprimendone l’attrito interno. L’applicazione di una forza tangenziale F (N) sulla superficie di un fluido viscoso provoca l’insorgenza di una tensione tangenziale, τ (Pa), tra gli strati del fluido che si calcola dal rapporto tra la forza e l’area dello strato scorrevole, A (m^2). Così, lo strato superficiale si muove con velocità v (m/s), quelli sottostanti con velocità minore a causa dell’attrito con un gradiente dv/dy (s^{-1}) costante. Questo tipo di moto è descritto dalla legge di Newton (A.12) che stabilisce la relazione lineare tra la tensione tangenziale applicata e il gradiente di velocità. Le tensioni tangenziali generate si possono definire “forze viscosse”.

$$\frac{F}{A} = \tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad (A.12)$$

Il coefficiente di proporzionalità tra le due grandezze è proprio la viscosità μ che ha unità di misura Pa·s e viene detta “assoluta” o “dinamica”. Tanto maggiore è la viscosità del fluido tanto più elevato sarà lo sforzo necessario a produrre un certo gradiente di velocità, viceversa tanto minore sarà il gradiente risultante a parità di forza tangenziale. Dato che la viscosità è espressione dell’attrito interno di un fluido, il suo valore è correlato alla struttura intermolecolare dello stesso, in termini di forze di legame, posizione reciproca e forma delle molecole. Non tutti i materiali sono soggetti ai fenomeni di flusso viscoso e ciò dipende dal valore della loro viscosità: per viscosità

molto grandi o molto piccole il flusso non si manifesta oppure la resistenza allo scorrimento è trascurabile.

Diversamente dal regime laminare, in un regime “turbolento” o “vorticoso” il moto delle particelle del fluido avviene in maniera caotica, senza seguire traiettorie lineari con la formazione di vortici che rimescolano il fluido. La velocità varia in ogni punto ed in ogni istante: in media la velocità di avanzamento del fluido risulta costante per qualsiasi distanza dal punto di applicazione della forza di scorrimento. In Figura A.5 si mostra una rappresentazione di un moto laminare e turbolento all’interno di un condotto cilindrico. Il moto di ogni particella di flusso in termini di traiettoria e velocità viene descritto dalle equazioni di Navier - Stokes. Tuttavia, l’imprecisione ineliminabile nella misura del campo di velocità di una particella rende imprevedibile il flusso, anche se il moto è deterministico.

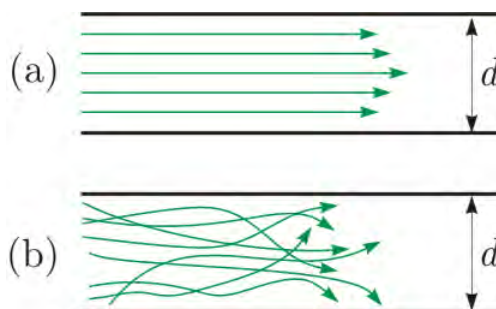


Figura A.5. Schematizzazione di un a) moto laminare e b) turbolento all’interno di un condotto cilindrico

Un fluido è soggetto ad un moto turbolento quando la forza viscosa non è sufficiente a contrastare la forza di inerzia che consiste nella somma di tutte le forze applicate all’elemento di fluido, comprese anche la forza peso, la spinta idrostatica e l’attrito viscoso. Queste tendono a deviare la traiettoria della particella originando moti vorticosi.

Il passaggio da flusso laminare a turbolento, e viceversa, può avvenire al variare di numerosi parametri che regolano il flusso del fluido, come la sua velocità, la geometria e le dimensioni del corpo investito dal fluido, la sua viscosità e molti altri. Nel §5.1.1 verrà presentata la definizione di un criterio che permette di classificare il regime di un fluido in un mezzo poroso, utile per verificare quale sia il coefficiente di permeabilità più predittivo del moto del fluido.

Riferimenti bibliografici

- Alton, G. D., J.-C. Bilheux e A. D. McMillan (2004). A new method for infiltration coating complex geometry matrices with compound materials for ISOL production target applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **521**, 108 - 125.
- Barbui, M., A. Andrighetto, C. Antonucci, L. Biasetto, S. Carturan, F. Cervellera, S. Cevolani, M. Cinausero, P. Colombo, A. Dainelli, P. Di Bernardo, M. Giacchini, F. Gramegna, M. Lollo, G. Maggioni, M. Manzolaro, G. Meneghetti, C. Petrovich, L. Piga, G. Prete e M. Ree (2008). Calculations and first results obtained with a SiC prototype of the SPES direct target. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **266**, 4289 - 4293.
- V. Rizzi a, D.W. Stracener f, M. Tonezzer a, D. Zafiroopoulos a, P. Zanonato c
Bennett, J. R. J. (2002). Delays in thick target. *Nuclear Physics A*, **701**, 296c - 302c.
- Biasetto, L., M. D. M. Innocentini, W. S. Chacon, S. Corradetti, S. Carturan, P. Colombo e A. Andrighetto (2013). Gas permeability of lanthanum oxycarbide targets for the SPES project. *Journal of Nuclear Materials*, **440**, 70 - 80.
- Biasetto, L., M. Manzolaro, A. Andrighetto, G. Meneghetti, S. Carturan, P. Zanonato, P. Colombo e G. Prete (2009a). Research and Development for the SPES target. *European Physical Journal A*, **45**, 517 - 521.
- Biasetto, L., P. Zanonato, S. Carturan, P. Di Bernardo, P. Colombo, A. Andrighetto e G. Prete (2008). Lanthanum carbide - based porous materials from carburization of lanthanum oxide and lanthanum oxalate mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, **378**, 180 - 187.
- Biasetto, L., P. Zanonato, S. Carturan, P. Di Bernardo, P. Colombo, A. Andrighetto e G. Prete (2010). Developing uranium dicarbide–graphite porous materials for the SPES project. *Journal of Nuclear Materials*, **404**, 68 - 76.
- Biasetto, L., S. Carturan, G. Maggioni, P. Zanonato, P. Di Bernardo, P. Colombo, A. Andrighetto e G. Prete (2009b). Fabrication of mesoporous and high specific surface area lanthanum carbide - carbon nanotube composites. *Journal of Nuclear Materials*, **385**, 582 - 590.
- Borgna, F. (2014). Potenzialità della tecnologia isotope separation on-line (ISOL) per la realizzazione di un radiofarmaco a base di ⁸⁹Sr e preliminare sviluppo tecnologico della forma farmaceutica. *Tesi di Laurea in Farmacia*, DSF, Università degli Studi di Padova.

- Bowman, A.L., G.P. Arnold, W.G. Witteman e T.C. Wallace (1966). Thermal expansion of uranium dicarbide and uranium sesquicarbide. *Journal of Nuclear Materials*, **19**, 111 - 112.
- Carraz, L. C., S. Sundell, H. L. Ravn (1979). High-temperature carbide targets for fast on-line mass separation of alkali and noble gas elements. *Nuclear Instruments and Methods*, **158**, 69 - 80.
- Carturan, S., M. Tonezzer, L. Piga, P. Zanonato, P. Colombo, A. Andrighetto, L. Biasetto, P. Di Bernardo, G. Maggioni, F. Gramegna e G. Prete (2007). Synthesis and characterization of lanthanum dicarbide - carbon targets for radioactive ion beams generation via the carbothermal reaction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **583**, 256 - 263.
- Copland, E. H. e N. S. Jacobson (2001). Thermodynamic Activity measurements with Knudsen Cell Mass Spectrometry. *The Electrochemical Society Interface*, **Summer**, 28 - 31.
- Corradetti, S. (2009). Produzione e caratterizzazione di carburi porosi per il progetto SPES. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, DII, Università degli Studi di Padova.
- Corradetti, S. (2013). Study and development of high release refractory materials for the SPES project. *Ph.D. Thesis*, Università degli Studi di Padova.
- Corradetti, S., L. Biasetto, M. Manzolaro, D. Scarpa, S. Carturan, A. Andrighetto, G. Prete, J. Vasquez, P. Zanonato, P. Colombo, C.U. Jost e D.W. Stracener (2013a). Neutron-rich isotope production using a uranium carbide - carbon nanotubes SPES target prototype. *The European Physical Journal A*, **49**, 56.
- Corradetti, S., S. Carturan, L. Biasetto, A. Andrighetto e P. Colombo (2013b). Boron carbide as a target for the SPES project. *Journal of Nuclear Materials*, **432**, 212 - 221.
- De Coninck, R., R. De Batist e A. Gijs (1976). Thermal diffusivity, thermal conductivity and spectral emissivity of uranium dicarbide at high temperatures. *High Temperatures – High Pressures*, **8**, 167 - 176.
- De Coninck, R., W. Van Lierde e A. Gijs (1973). Thermal diffusivity and conductivity of U₂C₃ upto 2200 K. *Journal of Nuclear Materials*, **46**, 213 - 216.
- De Coninck, R., W. Van Lierde e A. Gijs (1975). Uranium carbide: Thermal diffusivity, thermal conductivity and spectral emissivity at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, **57**, 69 - 76.
- Greene, J. P., T. Burtseva, J. Neubauer, J. A. Nolen, A. C. C. Villari e I. C. Gomes (2005). Characterization studies of prototype ISOL targets for the RIA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **241**, 986 - 990.

- Heyrman, M., C. Chatillon, H. Collas e J.-L. Chemin (2003). Improvements and new capabilities for the multiple Knudsen cell device in high-temperature mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **18**, 163 - 174.
- Holden, R. B. (1966). *Ceramic fuel elements*. Gordon and Breach Science Publishers, New York (U.S.A.).
- Hy, B., N. Barré-Boscher, A. Özgümüş, B. Roussière, S. Tusseau-Nenez, C. Lau, M. Cheikh Mhamed, M. Raynaud, A. Said, K. Kolo, E. Cottureau, S. Essabaa, O. Tougait e M. Pasturel (2012). An off-line method to characterize the fission product release from uranium carbide-target prototypes developed for SPIRAL2 project. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **288**, 34 - 41.
- Innocentini, M. D. M., P. Sepulveda e F. Ortega (2005). Permeability. In *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications* (M. Scheffler e P. Colombo, Eds.), Wiley-VCH, Weinheim (Germany).
- Innocentini, M. D. M., R. Salomão, C. Ribeiro, F. A. Cardoso, V. C. Pandolfelli, R. P. Rettore e L. R. M. Bittencourt (2002). Permeability of fiber-containing refractory castables. *American Ceramic Society Bulletin*, **81**, 34 - 38.
- Knudsen, M. H. C. (1934). *The kinetic theory of gases; some modern aspects* (3rd ed.). Methuen and Co., Ltd., London.
- Manzolaro, M., S. Corradetti, A. Andrighetto e L. Ferrari (2013). A steady-state high-temperature method for measuring thermal conductivity of refractory materials. *Review Of Scientific Instruments*, **84**, 054902.
- Mella, D. (2013). Sintesi di target refrattari ad elevata permeabilità per il progetto SPES. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, DII, Università degli Studi di Padova.
- Méndez-Peñalosa, R. e R. E. Taylor (1964a). Thermal Expansion of Uranium Monocarbide. *Journal of the American Ceramic Society*, **47**, 101 - 102.
- Méndez-Peñalosa, R. e R. E. Taylor (1964b). Thermal Expansion of Uranium Sesquicarbide. *Journal of the American Ceramic Society*, **47**, 416.
- Miller, M. e K. Armatys (2013). Twenty Years of Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Studies performed in the Period 1990-2010. *The Open Thermodynamics Journal*, **7**, 2 - 9.
- Mozzi, A. (2014). Sviluppo di sistemi di movimentazione e rimozione del bersaglio di produzione dell'acceleratore SPES. *Tesi di Laurea in Ingegneria Meccatronica*, DTG, Università degli Studi di Padova.
- Mustapha, B. e J. A. Nolen (2003). Optimization of ISOL targets based on Monte-Carlo simulations of ion release curves. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **204**, 286 - 292.

- Neuman, E. W., G. E. Hilmas e W. G. Fahrenholtz (2013). Strength of Zirconium Diboride to 2300°C. *Journal of American Ceramic Society*, **96**, 47 - 50.
- Perry, D. L. (2011). Handbook of Inorganic Compounds (2nd ed.). CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton (U.S.A.).
- Portillo, M., J. Nolen, I. Gomes, V. N. Pantaleev, D. V. Fedorov, A. E. Barzakh, V. I. Beznosjuk, F. V. Moroz, S. Y. Orlov e Y. M. Volkov (2002). Production of neutron-rich isotopes by one- and two-step processes in ISOL targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **194**, 193 - 206.
- Ravn, H. L., T. Bjørnstad, P. Hoff, O. C. Jonsson, E. Kugler, S. Sundell, B. Vosicki e ISOLDE Collaboration (1987). Use of refractory oxides, carbides and borides as targets for on-line mass separation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **26**, 183 - 189.
- Rockhold, T. H. (2011). Development of a Knudsen Cell Reactor for Measuring the Uptake of Atmospheric Gases on Particulate Matter. *Ph.D. Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University (U.S.A.).
- Scarpa, D., L. Biassetto, S. Corradetti, M. Manzolaro, A. Andrighetto, S. Carturan, G. Prete, P. Zanonato e D. W. Stracener (2011). Neutron-rich isotope production using the uranium carbide multi-foil SPES target prototype. *The European Physical Journal A*, **47**, 32.
- Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol e T. Siemieniowska (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, **54**, 2201 - 2218.
- Stora, T. (2013). Recent developments of target and ion sources to produce ISOL beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **317**, 402 - 410.
- Storms, E. K. (1967). *The refractory carbides*. Academic Press, New York (U.S.A.).
- Stracener, D. W., G. D. Alton, R. L. Auble, J. R. Beene, P. E. Mueller e J. C. Bilheux (2004). Targets used in the production of radioactive ion beams at the HRIBF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **521**, 126 - 135.
- Tabaroni, G-C (2006). Studio del moto di fluidi in mezzi porosi in regime non-Darcy. *Ph.D. Thesis*, Università degli studi di Padova.
- Van Duppen, P. (2006). Isotope Separation On Line and Post Acceleration. In: *The Euroschool Lectures on Physics with Exotic Beams, Vol. II* (J. Al-Khalili e E. Roeckl, Eds.), Lecture Notes in Physics, 700, Springer Berlin Heidelberg (Germany).
- Whipple, R. T. P. (1954). Concentration contours in grain boundary diffusion. *Philosophical Magazine*, **45**, 1225 - 1236.
- Wilkinson, W. D. (1962). *Uranium metallurgy*. Interscience Publishers, New York (U.S.A.).

Zhang, Y. e G. D. Alton (2004). Design of high-power ISOL targets for radioactive ion beam generation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **521**, 72 - 107.

Siti web

<https://sites.google.com/site/kemsonline/> (ultimo accesso: 23/09/2014)

<http://people.unica.it/michelabegala/> (ultimo accesso: 26/09/2014)

<http://www.chimicamo.org/chimica-fisica/adsorbimento.html> (ultimo accesso: 24/11/2014)

Ringraziamenti

Per finire vorrei ringraziare tutte le persone che mi hanno aiutato a portare a termine questo percorso.

Ringrazio Alberto Andrighetto per il suo atteggiamento stimolante, la disponibilità a seguirmi, i consigli e per aver accolto me e Francesca con rispetto e gentilezza perché siamo donne. Grazie al mio tutor Stefano per avermi seguito passo dopo passo, sempre con grande disponibilità, competenza e con il sorriso: grazie. Grazie anche a Francesca, mia compagna di avventura in un mondo di maschi, per la pazienza nell'ascoltarmi sempre, la vicinanza e la delicatezza che ti contraddistingue e da cui ho molto da imparare. Voglio ringraziare anche tutti gli altri ragazzi che hanno reso questi mesi trascorsi a Legnaro davvero belli e mai noiosi: Massimo, Alberto, Daniele, Michele, Aldo, Christian e tutti gli altri.

Ringrazio brevemente ma di cuore anche tutte le altre persone che con la loro presenza nella mia vita hanno contribuito in modo decisivo a questo traguardo.

Grazie Mamma e Papà per avermi donato la vita, per essere stati così incoscienti da mettere al mondo dieci figli e da mettere al mondo me. Grazie per la fede che mi avete trasmesso e che tentate di vivere ogni giorno nonostante tante difficoltà. Grazie per esserci sempre, indipendentemente da quello che può succedere.

Grazie a tutti i miei fratelli: Miriam, Daniele, Maddalena, Paolo, Monica, Marco, Chiara, Francesco e Teresa, che hanno condiviso con me quest'avventura di vivere in dodici sotto lo stesso tetto. Ognuno a modo vostro siete speciali, grazie. Grazie anche ai miei cognati, grazie per il vostro matrimonio che è un dono e che, tra le molte cose, ci ha regalato delle bellissime nipotine di cui è impossibile stufarsi!

Grazie a tutti gli amici della comunità, con i quali ho trascorso gli anni migliori. Grazie a tutta la mia comunità: anche se ci vediamo poco, so che per me ci siete. Un grazie particolare va alle mie amiche storiche: Anna, Annamaria, Elisabetta, Martina, Maria Z., Mara N. e Chiari. Grazie per tutte le esperienze condivise e perché ci siete sempre quando ho bisogno! Ringrazio anche tutti gli altri ragazzi della mia comunità tra cui Maria M., Elia, Anna, Apo, Bea, Maria S., Marta, Clo, Paola...e delle altre comunità, in particolare la mia nuova quasi-cognata Angela e Alice.

Grazie anche a tutti gli amici della Casa di Nazareth, in particolare la mia amica musicista ed eclettica Francesca, la difficile ma buona Alessandra, Paola, Elisa e gli altri che sono così tanti che non potrei mai ringraziarli tutti. Grazie a tutti i preti e le suore che ne fanno parte. Grazie alla mia animata - piccola amica Angela P. che è così

incosciente da scegliermi come madrina. Un grazie speciale è per Suor Emma: perché mi sei sempre vicina e per tutto quello che hai fatto per me, non lo dimenticherò, grazie. Infine grazie a tutti gli amici di Padova, a cominciare dal collegio. Grazie alle mie compagne d'anno con le quali ne abbiamo combinate di tutti i colori: all'esplosiva Agnese, alla dolce e altruista Elisa, a Maria Grazia, che borbotta tanto ma mi vuol bene, a Manuela, che capisce sempre le mie nostalgie e mi fa sentire a casa, e a Shama che non hai mai pregiudizi. Grazie anche a Valentina Q., Agnese T., Monica, Vale Macchia e tutte le altre! Grazie anche alle più vecchie tra cui Gess, di cui sono onorata di essere stata testimone e che si prende sempre cura di me, e Vere che mi ha accolta da matricolina. Grazie a Chiara 100 per il suo sguardo profondo verso le cose, a Francesca A., cui voglio sempre tanto bene e non so perché, e a Licia con cui si può parlare davvero di tutto. Grazie anche alla dolce e leale Sere, sempre presente nel momento del bisogno, e a Mirjam per la fede condivisa. Ringrazio in modo speciale Davide, che incredibilmente è sempre mio amico malgrado i chilometri e il tempo che passa tra noi, e Bloise per la passione che mette in ogni cosa. Grazie, infine, a tutti gli altri ragazzi e ragazze che hanno condiviso con me questa esperienza in collegio!

Un ringraziamento speciale va anche alle mie super coinquiline! A Clara per aver accolto le mie confidenze con semplicità e per l'imprevedibilità che ti contraddistingue, e a Sara, cui posso sempre rivolgermi se ho bisogno e che mi ascolta senza pregiudizi pur avendo le idee chiare. Grazie alla dolce e disponibile Marta che non mi nega mai il suo aiuto e a Benni, sempre attenta ai bisogni di chi le sta attorno. Ringrazio tanto anche Ale, che mi fa sentire a casa perché la posso trattare come una sorella, e Simo, così diversa e per certi versi così vicina a me.

Grazie ai miei compagni di corso per avermi sopportata in questi anni!

Sicuramente avrò dimenticato qualcuno, ma poche righe non potrebbero mai esprimere la gratitudine accumulata in molti anni. Spero di ricambiarla sempre in modo concreto, così che chi mi sta intorno capisca quello che le parole non riescono a dire.

Caterina