



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

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

**CERAMICI CELLULARI  
A BASE DI CORDIERITE E MULLITE  
DA POLIMERI PRECERAMICI  
E FILLERS ATTIVI**

*Relatore: Ing. Enrico Bernardo*

*Laureando: Michele Razzino*

*Matr. 1046131*

ANNO ACCADEMICO 2013 – 2014



## ABSTRACT

The research work presented in this thesis concerns the synthesis, the characterization and application of functional ceramic materials synthesized through the controlled pyrolysis of preceramic polymers mixed with several fillers, both active and passive. The thesis will focus on the study of cordierite and mullite base ceramics, and more specifically on the production of cellular ones. This technique, which theory will be described in the thesis first chapter, allows to adopt several process methods that are typical of plastic materials. In the production process of the samples here analyzed, techniques such as cold pressing, extrusion and casting were actually used. Moreover, foams production took advantage of self-foaming and foaming agents for the generation of controlled porosity. The fillers addition (both passive or active) has been recognized as one of the most effective strategies to compensate the shrinkage that inevitably follows the ceramic conversion of preceramic polymers, the main criticism of this production technique. As said, two main systems will be discussed - cordierite and mullite – so that the two main chapters of the experimental section will be dedicated to them. At first, obtainable crystalline phases and structures from polymeric precursor pyrolysis will be investigated, evaluating compositions and process parameters. Then, once pure crystalline phases are obtained, several ceramic compounds will be discussed and characterized by means of pycnometry, compressive strength resistance analysis, x ray diffraction. Both for cordierite and mullite compounds, this thesis will provide studies and analysis on monolithic samples, as well as 3D printable powder mixtures and foams. Applications for this kind of ceramics include high-temperature supports for catalysts, filters for molten metals and high temperature fluids, supports for high power semiconductor devices, as well as thermal insulators. Besides the theoretical and experimental sections, the fifth chapter will be dedicated to discuss the instruments used in this work, describing both their use conditions and the physical-mathematical laws used to get the numerical data.



## RIASSUNTO

La presente tesi descrive la sintesi, la caratterizzazione e le possibili applicazioni di materiali ceramici funzionali avanzati, prodotti dalla pirolisi controllata di polimeri preceramici caricati con fillers di diversa natura. Ci si concentrerà sullo studio i ceramici a base di mullite e cordierite, e più specificamente sulla realizzazione di ceramici cellulari. Grazie alla questa tecnica, la cui teoria verrà trattata nel primo capitolo della tesi, è possibile sfruttare diverse tecnologie di formatura tipiche dei polimeri. Nella realizzazione dei campioni, in particolare, sono state effettivamente utilizzate tecniche quali pressatura a freddo, estrusione, casting. Nella produzione di schiume è stato poi possibile sfruttare la formazione in situ di pori e l'utilizzo di fillers per la creazione di porosità controllata. L'introduzione di fillers rappresenta sicuramente una delle strategie più diffuse per ottenere una efficace compensazione del ritiro volumetrico associato alla conversione ceramica dei precursori polimerici, che rappresenta la principale criticità della presente tecnica produttiva. Come detto, verranno descritti due principali sistemi, costituiti da ceramici a base di mullite e di cordierite, a cui saranno dedicati i due distinti capitoli che rappresentano la sezione sperimentale della tesi. Per entrambe le tipologie, saranno dapprima analizzate le fasi ottenibili tramite la tecnica di ceramizzazione di precursori polimerici, valutando composizioni e parametri di processo. Quindi, una volta ottenuta la purezza di fase desiderata, verranno caratterizzati i diversi composti ceramici prodotti, tramite ad esempio studio della porosità, resistenza alla compressione, diffrattometria. In particolare, per ogni sistema studiato si descriveranno campioni massivi monofase, una miscela di composizione affine adatta allo stampaggio 3D, ed infine dei campioni altamente porosi ottenuti sfruttando differenti tecniche, dallo schiumaggio diretto all'utilizzo agenti schiumanti. Tali sistemi ceramici possono essere applicati sia come componenti funzionali per applicazioni ad alta temperatura - come supporti per catalizzatori, filtri per metalli fusi e fluidi in temperatura, supporti per componenti elettronici, sia come isolanti e refrattari. A seguito della sezione prettamente sperimentale un breve capitolo, il quinto, sarà dedicato alla descrizione della strumentazione utilizzata nell'ambito di tesi. Verrà quindi data una descrizione delle tecniche di caratterizzazione utilizzate, riassumendo il funzionamento degli strumenti e riportando le leggi matematiche di cui ci si è serviti per l'ottenimento dei dati numerici.



# INDICE

CAPITOLO 1 - POLIMER DERIVED CERAMICS .....	0
1.1 INTRODUZIONE .....	2
1.2 EVOLUZIONE E APPLICAZIONI.....	3
1.3 FASI DEL PROCESSO.....	4
1.3.1 FORMATURA.....	4
1.3.2 RETICOLAZIONE.....	5
1.3.3 CERAMIZZAZIONE.....	6
1.4 POLIMERI PRECERAMICI .....	9
1.4.1 POLISILOSSANI.....	10
1.4.2 PRECURSORI POLIMERICI UTILIZZATI.....	11
CAPITOLO 2 - PROCEDURA SPERIMENTALE MULLITE .....	16
2.1 INTRODUZIONE .....	18
2.2 MULLITE E SUE PROPRIETÀ.....	18
2.3 CAMPIONI DENS.....	22
2.3.1 MULLITE STECHIOMETRICA.....	22
2.3.2. COMPOSTI MULLITE-ZIRCONIA.....	28
2.3.3 MULLITE BONDED ALUMINA – MBA.....	38
2.4 COMPONENTI POROSI - SCHIUME.....	43
2.4.1 SCHIUMAGGIO DIRETTO CON FILLERS.....	43
2.4.1.1 MULLITE DERIVATA DA SOLO H62C.....	43
2.4.1.2 MULLITE DERIVATA DA MISCELE H62C – PDMS.....	46

CAPITOLO 3 - PROCEDURA SPERIMENTALE CORDIERITE .....	52
3.1 INTRODUZIONE .....	54
3.2 CORDIERITE E SUE PROPRIETÀ.....	54
3.3 CAMPIONI DENS.....	56
3.3.1. CORDIERITE STECHIOMETRICA.....	56
3.3.2 CORDIERITE BONDED ZIRCON – CBZ.....	63
3.4 COMPONENTI AD ALTA POROSITÀ - SCHIUME .....	67
3.4.1 SCHIUMAGGIO DIRETTO.....	67
3.4.1.1 CORDIERITE DERIVATA DA H62C.....	67
3.4.1.2 CORDIERITE DERIVATA DA MK.....	72
CAPITOLO 4 CARATTERIZZAZIONE E STRUMENTAZIONE .....	76
4.1 MISURE DI DENSITÀ.....	80
4.1.1 DENSITÀ GEOMETRICA.....	80
4.1.2 DENSITÀ PICNOMETRICA. ....	78
4.1.3. DENSITÀ CON METODO ARCHIMEDE.....	81
4.2 RESISTENZA A COMPRESSIONE.....	82
4.3. DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X.....	84
4.4 ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE E TERMOGRAVIMETRICA .....	85
4.5 ANALISI ALLO STEREOMICROSCOPIO.....	86
4.6 ESTRUSIONE.....	87
CAPITOLO 5 - CONCLUSIONI.....	88



# CAPITOLO 1

## POLIMER DERIVED CERAMICS



## 1.1 INTRODUZIONE

I cosiddetti polymer derived ceramics (PDCs) sono, come indica il nome, composti ceramici sintetizzati a partire da precursori polimerici. Questi precursori, tra i quali figurano molti composti siliconici, vengono dapprima formati e trattati termicamente, per essere successivamente sottoposti a termolisi, i cui residui di reazione andranno a costituire la struttura ceramica del componente finito. I polimeri preceramici possono essere utilizzati tal quali oppure additivati con *fillers* direttamente in fase di formatura, ottenendo in tal modo una vasta gamma di composti ceramici: dai composti binari come Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, BN e AlN, ai sistemi più complessi delle famiglie di ternari (SiCN, BCN, SiCO) e quaternari (SiCNO, SiBCN, SiAlCN e SiAlCO).<sup>[1][2][3]</sup>

Si tratta di una metodologia produttiva di sviluppo relativamente recente, competitiva rispetto a tecniche quali solgel e tecnologia delle polveri. L'utilizzo di polimeri preceramici offre numerosi vantaggi, tra cui la possibilità di ottenere un componente attraverso tecniche classiche di formatura dei polimeri quali stampaggio, soffiatura, estrusione, per citarne alcune.

Le tecniche che sfruttano questi precursori polimerici consentono inoltre di operare a temperature relativamente basse, simili a quelle ottenibili con tecnologia sol gel, in alcuni casi inferiori ai 1000°C. Altro vantaggio non trascurabile, si possono ottenere componenti *near-net shape*, con forma molto vicina alla quella del componente finito, il che permette di ridurre quindi i costi di lavorazioni successive.<sup>[4]</sup> Va sottolineato inoltre che tali lavorazioni possono essere eseguite sull'oggetto tra la fase di reticolazione e quella di pirolisi, ovvero *prima* che il componente venga ceramizzato. Anche questa caratteristica rappresenta un vantaggio tecnologico in quanto vengono fortemente limitati i costi legati all'usura degli utensili, con conseguente risparmio in termini economici. In tal modo si limitano anche problematiche legate alla rottura per frattura fragile dei pezzi, che abitualmente si manifestano in fase di finitura del componente ceramico.<sup>[5]</sup>

Al di là delle forme ottenibili, i componenti realizzati a partire da polimeri preceramici hanno una microstruttura che sarebbe impossibile ottenere con i metodi di lavorazione tradizionali, come la già citata tecnologia delle polveri, morfologia che è intrinsecamente legata alla struttura molecolare del precursore polimerico utilizzato.<sup>[3]</sup>

L'ottenimento di ceramici da precursori si basa su un processo che risulta semplice, facilmente scalabile e rapido, potendo riunire in un'unica fase sintesi e formatura del materiale. Rispetto alla già citata tecnologia solgel, si evitano inoltre i lunghi tempi di processo e le varie problematiche connessi alle fasi di gelificazione e essiccazione. Non è inoltre richiesto l'uso di solventi infiammabili, e gli stessi precursori utilizzati non richiedono particolari procedure di processo o pretrattamenti.

Il principale inconveniente che si può presentare utilizzando questa tecnica è legato al basso controllo del ritiro. I campioni realizzabili partendo da polimeri preceramici possono essere infatti soggetti alla formazione di cricche, derivanti dall'eliminazione di gas che inevitabilmente accompagna il trattamento di pirolisi nella fase di ceramizzazione del polimero. A questo però si può ovviare (cfr. § 1.5) aggiungendo dei filler - sia attivi che passivi - al polimero: in tal modo è possibile ottenere un ceramico denso e privo di cricche, controllandone il ritiro.<sup>[6][7]</sup>

## 1.2 EVOLUZIONE & APPLICAZIONI

I primi esperimenti inerenti questa nuova strategia di sintesi risalgono ai primi anni sessanta, ad opera di Ainger-Herbert<sup>[8]</sup>, e Chantrell-Popper<sup>[9]</sup>, con la produzione di ceramici a partire da precursori molecolari. L'idea fu ripresa poi da Verbeek, Winter e Mansmann che realizzarono la prima trasformazione di polisilazani, polisilossani e policarbonilani in materiale ceramico, producendo fibre in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC di piccolo diametro per applicazioni ad alta temperatura.<sup>[10][11][12]</sup> Ulteriori progressi si devono a Fritz e Raabe<sup>[13]</sup>, e contemporaneamente a Yajima<sup>[14][15]</sup>, che negli anni seguenti realizzarono componenti in SiC a partire da policarbonilani. Dalla scoperta delle possibilità d'impiego dei polimeri preceramici ad oggi, se ne sono sintetizzate varie classi, tra cui quelle di maggior rilievo sono: polisilossani, polisilazani e policarbonilani. Non si sono quindi ottenuti solo composti binari come Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o SiC, ma anche sistemi ternari, come SiOC e SiCN. Incrementando il grado di complessità dei precursori, si è arrivati a produrre anche sistemi quaternari, come SiBCN. Inoltre, i polimeri di partenza possono essere chimicamente modificati con elementi metallici, quali Al, Zr, Ti, in modo da aumentare ulteriormente la complessità del sistema e realizzare ceramici di composizioni ancora più varie. L'evoluzione di questa metodologia produttiva ha consentito a i ceramici derivati da polimeri di espandere i loro campi applicativi: materiali per applicazioni ad alta temperatura (in campo auto motive, aerospaziale, ecc.), abrasivi, refrattari dalle geometrie complesse, supporti per catalizzatori, scaffold biomedicali, supporti per elettronica ad alta potenza sono solo alcuni esempi circa gli effettivi utilizzi dei materiali realizzati con questa tecnica.

## 1.3 FASI DEL PROCESSO

Come descritto, il precursore polimerico rappresenta un sistema inorganico/organometallico in grado di portare alla formazione di un ceramico di definita composizione chimica ed organizzazione strutturale, attraverso una precisa serie di trattamenti, che costituiscono l'iter base di ogni processo operante con i PDCs. Questo può essere idealmente diviso in tre fasi: formatura, reticolazione del polimero e successiva conversione ceramica con trattamento di pirolisi (definita anche fase di *curing* del polimero).

### 1.3.1 FORMATURA

Questa fase nel processo di trasformazione dei precursori è uno degli aspetti più peculiari di questa tecnologia. Come detto, la natura polimerica dei precursori consente una loro formatura con le tradizionali tecniche utilizzate nella produzione di materie plastiche (fig.1.1) Tra queste, si segnalano oltre alle già citate stampaggio, soffiatura ed estrusione, anche iniezione, rivestimento, estrusione, resin transfer molding (RTM), infiltrazione polimerica (PIP), e filatura di fibre.

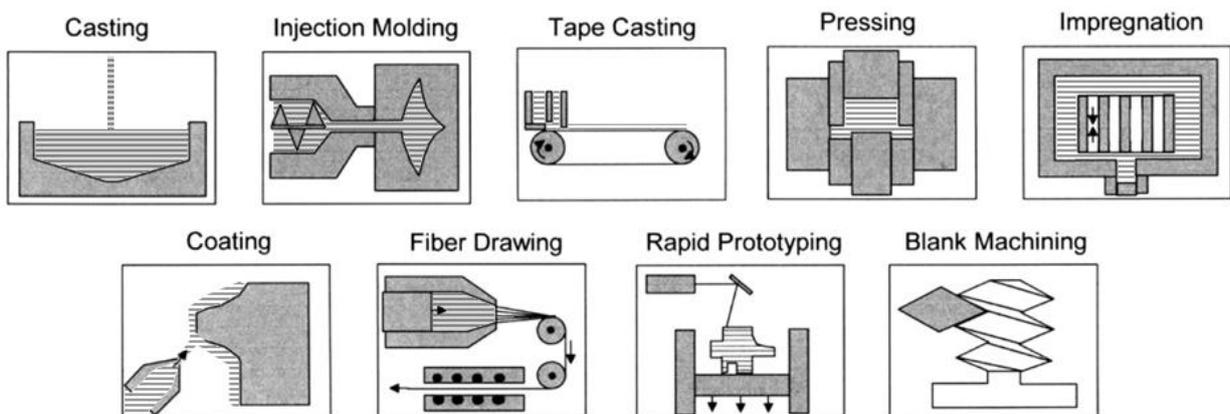


Fig.1.1 Rappresentazione schematica delle principali tecniche di formatura

La scelta tra le diverse tecniche deve prendere in considerazione, oltre alla tipologia di prodotto finito che si intende ottenere, anche la natura dei precursori stessi. Come verrà descritto a §1.3 i polimeri preceramici possono essere liquidi o solidi, in funzione della loro architettura (i.e. gruppi funzionali) e dal loro peso molecolare. Se solidi possono essere sciolti in svariati solventi organici o essere fusi a basse temperature (generalmente  $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Questo

spesso conduce a componenti che possiedono dettagli molto accurati rispetto ai sistemi basati sulle polveri.

Va ricordato comunque che la tipologia di lavorazione va messa in relazione anche con la presenza: a causa del ritiro dimensionale (*shrinkage*) e del rilascio di gas che si ha nei campioni durante i trattamenti di pirolisi (cfr. §1.1 e §1.5) permane l'estrema difficoltà nell'ottenere componenti di dimensioni superiori ad alcune centinaia di  $\mu\text{m}$ . L'utilizzo dei polimeri preceramici non caricati con *fillers* permette, ad oggi, esclusivamente di ottenere fibre, rivestimenti e ceramici porosi.

Data la forma alla massa iniziale, l'oggetto costituito dal polimero preceramico prosegue la sua trasformazione in componente ceramico finito attraverso una seconda fase di lavorazione, la reticolazione.

### 1.3.2 RETICOLAZIONE

Dopo formatura, le parti necessitano di essere trasformate in un termoidurente capace di mantenere la propria forma durante la ceramizzazione. Uno dei metodi più utilizzati è rappresentato dal *curing ossidativo*, ovvero somministrazione di calore in atmosfera ossidante, grazie alla semplicità del metodo e le condizioni di processo facilmente ottenibili e ripetibili.

In alcuni particolari casi, specie quando la contaminazione di ossigeno rappresenta un problema per la stabilità termica ad alta temperatura del ceramico, può essere conveniente utilizzare tecniche di curing alternative.

Queste consistono nell'applicazione di radiazione UV (specie se sono presenti gruppi fotosensibili), raggi  $\gamma$ , fasci elettronici, gas o plasma.<sup>[6]</sup> Tali alternative al processo di curing ossidativo permettono quindi la produzione di un ceramico privo di ossigeno, ma la profondità di penetrazione limitata restringe inevitabilmente l'applicabilità di questo metodo a componenti di piccole dimensioni come le fibre.

La temperatura di curing dipende ovviamente dalla natura del polimero preceramico. Se nel precursore sono presenti dei gruppi funzionali (quali  $-\text{OH}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_3$ ) che consentono i meccanismi di poliaddizione e policondensazione, la reticolazione avviene spontaneamente in seguito alla somministrazione di calore, in un range caratteristico di temperature compreso tra i  $150^\circ\text{C}$  e i  $250^\circ\text{C}$ .<sup>[3]</sup> Queste possono essere ridotte tramite l'aggiunta di opportuni catalizzatori o iniziatori radicalici, riducendo in questo modo l'evaporazione degli oligomeri a tutto vantaggio della resa ceramica che viene così incrementata.

A seconda del tipo di meccanismo agente vengono rilasciati specifici sottoprodotti, come acqua ed etanolo. Il rilascio di questi composti può ovviamente essere sfruttato

vantaggiosamente per la realizzazione di ceramici auto-schiumanti, la cui porosità sarà mantenuta proprio dal network creato dalla reticolazione del precursore.

La reticolazione è fondamentale anche per avere una elevata resa ceramica alla fine della pirolisi, poiché genera nel polimero elevati gradi di ramificazione e alto peso molecolare. La minor quantità di oligomeri presenti, che come precedentemente detto potrebbero volatilizzarsi alle alte temperature, incrementa di fatto la resa ceramica. Va però sottolineato come la reticolazione abbia anche un aspetto negativo, o che quantomeno deve essere tenuto in considerazione in fase di produzione: l'aumentata viscosità del sistema, e quindi la minor capacità di flusso viscoso, può infatti generare distorsioni in campioni dalla forma complessa.<sup>[16]</sup>

L'introduzione di *fillers* (cfr §1.5) produce i medesimi effetti della reticolazione sulla reologia del polimero e, non a caso, se sono presenti dei *fillers* in quantità molto rilevanti si è notato che la reticolazione non è più fondamentale, poiché la matrice polimerica tende comunque a mantenere la forma impressa se caricata.<sup>[17]</sup>

### 1.3.3 CERAMIZZAZIONE

Dopo formatura e reticolazione il componente preceramico può quindi essere convertito in un ceramico. Questa conversione porta alla decomposizione o eliminazione delle parti organiche (come ad esempio gruppi metil, fenil, vinil) e gruppi Si-H, Si-OH o Si-NHx. Terminata questa operazione, ciò che resta è un residuo totalmente inorganico e non volatile.<sup>[3]</sup>

Come nel caso del processo di reticolazione, possono essere applicati svariati processi di conversione ceramica, quali la termolisi (*SST*), la pressatura isostatica a caldo, la pressatura uni assiale a caldo, spark plasma sintering, ma anche plasma spraying, pirolisi laser, deposizione chimica (sia in fase vapore che in fase liquida) e altri ancora.

Ancora una volta, per la semplicità del metodo e le condizioni di processo facilmente ottenibili, il processo maggiormente usato è la pirolisi in forno in cui un flusso di gas rimuove continuamente i prodotti della decomposizione dal sistema.

Il meccanismo alla base della pirolisi è abbastanza complesso e comprende una serie di eventi che coinvolgono un riarrangiamento strutturale e delle reazioni radicaliche, che causano la scissione dei legami chimici (come Si-H, Si-C, C-H), il distacco dei suddetti gruppi funzionali organici e la formazione di un *network* inorganico.<sup>[7][18]</sup>

Attraverso queste singole reazioni l'intero processo può essere rappresentato in uno schema come quello riportato in figura 1.2 in cui viene riportata un'esempio di analisi termogravimetrica (TGA)

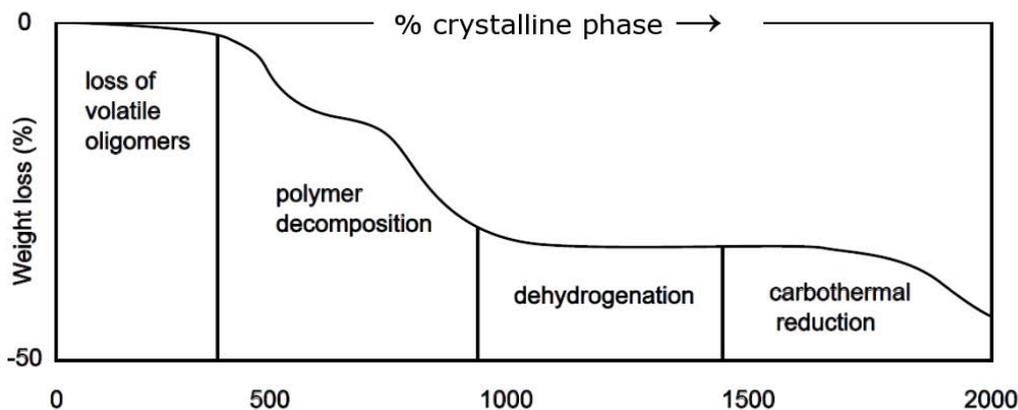


Fig. 1.2 analisi termogravimetrica di un policarbosilano trattato termicamente in atmosfera inerte

In ordinata è riportata la perdita di peso percentuale, che si rivela concentrata nella fase di *decomposizione termica*, con scissione dei legami chimici e rilascio di sottoprodotti gassosi.

Nel caso delle resine polisilossaniche, classe a cui appartengono i precursori polimerici utilizzati in questo lavoro di tesi, è stato osservato un prevalente rilascio di metano tra i 600°C e gli 800°C, mentre nel *range* tra i 600°C e i 1100°C si concentra il rilascio di idrogeno. A temperature superiori, la deidrogenazione e le reazioni di riduzione carbotermica danno un ulteriore contributo alla globale perdita in peso, anche se in misura più limitata.

La porosità pur non rappresentata in figura, ha un andamento crescente fino alla temperatura di 800°C-1000°C, sopra la quale iniziano a prevalere fenomeni di flusso viscoso.<sup>[7]</sup>

Il processo di conversione da materiale organico a inorganico può considerarsi terminato tra gli 800°C e 1000°C ed è normalmente associato a una perdita in peso variabile tra il 10% e il 30%, quindi tipiche rese ceramiche si aggirano tra il 70% e il 90% , in funzione del grado di reticolazione raggiunto con il precedente trattamento (cfr.§1.3.2) Questo si ricorda, rappresenta uno step fondamentale in vista del, specie nel caso di precursori polimerici a basso peso molecolare.

Maggiore il grado di reticolazione, maggiore sarà la resa ceramica e di conseguenza minore sarà la probabilità d'insorgenza di cricche e porosità.<sup>[3][19][20]</sup>

La contrazione volumetrica tipica della fase di pirolisi si traduce in un incremento della densità, che a seconda del precursore utilizzato può aumentare di un fattore 2 o 3, ricordando la densità pari a circa 1 g/cm<sup>3</sup> della fase polimerica.

Al termine del trattamento di pirolisi, i ceramici mostrano una struttura prettamente amorfa: il *network* amorfo è costituito da una miscela di legami covalenti, tra cui i più rilevanti sono Si-C, Si-O, Si-N e C-C; possono però anche essere presenti legami con altri atomi, a seconda dei precursori scelti, come B o Al, tipici questi di ceramici funzionali avanzati<sup>[3]</sup>, dotati di peculiari proprietà.

A temperature più elevate, sia nel corso del trattamento termico sia durante la vita in servizio, è possibile che la struttura amorfa ottenuta a fine pirolisi subisca ulteriori riarrangiamenti: il risultato consiste in una progressiva separazione di fase e cristallizzazione, accompagnate anche dal rilascio di prodotti gassosi, quali CO, SiO, N<sub>2</sub>, anche qui in funzione della natura dei precursori di partenza. Questa è anche il principale parametro d'influenza circa la massima temperatura di esercizio del componente, oltre la quale hanno luogo fenomeni di *devitrificazione*.<sup>[3]</sup>

Altro aspetto fondamentale nel corso della conversione da polimero a ceramico è il tipo di atmosfera scelta. In generale, un'atmosfera ossidante porta alla formazione di una matrice di silice amorfa completamente privata del carbonio, il quale reagisce in reazioni di ossidazione: è il caso del presente lavoro di tesi, in cui il carbonio non è un elemento desiderato nel ceramico finale. Un'atmosfera non ossidante è però generalmente preferita nei campi di applicazione della tecnica *PDCs*, poiché permette di ottenere caratteristiche nel prodotto finale molto più interessanti: infatti, la conservazione di una struttura amorfa comprendente una miscela di legami covalenti Si–O, Si–N, Si–C rappresenta il punto chiave per l'ottenimento di proprietà come l'elevata stabilità termica, la resistenza a *creep*, corrosione e ossidazione.<sup>[3]</sup>

## 1.4 POLIMERI PRECERAMICI

I precursori ceramici attualmente più utilizzati e che hanno avuto maggiore sviluppo sono quelli a base siliconica. Sono caratterizzati da una catena la cui unità ripetitiva presenta il legame Si-X, più gruppi funzionali organici legati all'atomo di silicio (fig.1.6).

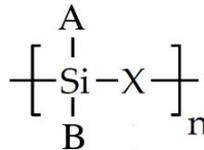


Fig. 1.6: unità strutturale di polimero siliconico

A seconda del gruppo rappresentato in figura con -X- si possono ottenere diversi polimeri preceramici, riassunti nell'elenco di tabella . Va sottolineato però che possono essere presenti contemporaneamente più gruppi X differenti nello stesso polimero.

Con A e B si sono invece indicati due gruppi funzionali laterali, generalmente contenenti anche C, H, gruppi aromatici o alifatici: la loro natura è fondamentale nel determinare le proprietà globali e le caratteristiche del polimero, specialmente durante la fase di formatura, prima della pirolisi.

Modificando i gruppi laterali è dunque possibile variare la stabilità chimica e termica, la solubilità e la viscosità del polimero, le proprietà ottiche, elettroniche, reologiche. Inoltre, se i gruppi A e B sono costituiti da gruppi organici, questi controllano il residuo di C nel ceramico derivante, se la pirolisi è condotta in atmosfera non ossidante.<sup>[3][16]</sup>

Tra quelli elencati in tabella , i più utilizzati sono sostanzialmente appartenenti alle cinque famiglie polisilossani, polisilani, policarbonosilani, poliborosilani, polisilazani.

Ciascuno di essi presenta comportamenti assai diversi rispetto ai membri di altre famiglie di precursori, e permette di conseguenza l'ottenimento di ceramici dalle proprietà chimico-fisiche differenti, specie per quanto riguarda la stabilità termica del prodotto finale.

Caratteristiche comuni a tutti i precursori sono, però, il peso molecolare sufficientemente alto; viscoelasticità e solubilità adeguate ai processi di formatura; presenza di gruppi funzionali che garantiscano la reattività in fase di reticolazione; presenza di una struttura polimerica preferibilmente a gabbie o anelli, in grado di incrementare la resa ceramica durante la pirolisi.<sup>[16]</sup> Nel seguente paragrafo vengono descritti i polisilossani, unica classe di precursori utilizzata nel presente lavoro di tesi.

### 1.4.1 POLISILOSSANI

I polisilossani, definiti anche *siliconi*, rappresentano una delle famiglie di precursori polimerici più studiate ed utilizzate. Tra le caratteristiche che hanno contribuito alla diffusione di questa tipologia di polimeri va segnalata in particolare la semplicità di sintesi: sono comunemente ottenuti da idratazione di clorosilani, policondensazione di silani lineari funzionalizzati<sup>[21]</sup> o per apertura d'anello (Ring opening polymerization, ROP) di silileteri ciclici<sup>[22]</sup>.

Altro fattore legato alla loro diffusione e disponibilità, è costituito dal fatto che tali collaudati processi di sintesi garantiscono un certa economicità rispetto ad altre tipologie di precursori di recente introduzione.

Sono inoltre caratterizzati da apprezzabili caratteristiche chimico-fisiche come l'atossicità, la bassa tensione superficiale e l'altrettanto bassa temperatura di transizione vetrosa. Si tratta inoltre di composti dalla buona resistenza all'ossidazione e all'attacco chimico, e la bassissima conducibilità elettrica ne fa degli apprezzati materiali isolanti e sigillanti. Vengono inoltre utilizzati per la realizzazione di adesivi, membrane, fluidi refrigeranti, lubrificanti, ed in molti componenti per l'industria elettronica e delle telecomunicazioni, come fibre ottiche e substrati.

I siliconi possono essere convenientemente classificati in base al grado di reticolazione, in:

- *Fluidi siliconici*: costituiti da catene lineari terminanti con un gruppo metilico. Sono insolubili in acqua e la viscosità è legata alla loro maggior o minor reticolazione.
- *Gel siliconici*: sono maggiormente reticolati grazie all'introduzione di molecole trifunzionali, come  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , in grado reagire con i gruppi vinilici, sfruttando il doppio legame.
- *Siliconi elastomerici*: sono fluidi con una reticolazione molto superiore rispetto ai gel siliconici.
- *Resine siliconiche*: nelle quali i monomeri tetraedrici determinano una reticolazione spinta.

Nel seguente capitolo 1.4.2 verranno presentati i polimeri preceramici utilizzati nel presente lavoro di tesi, descrivendone le principali proprietà.

## 1.4.2 PRECURSORI POLIMERICI UTILIZZATI

I polimeri di cui ci si è serviti nella preparazione dei ceramici studiati in questa tesi sono sostanzialmente tre, il Wacker MK, il Silres<sup>®</sup> H62C ed il PDMS.

Il primo è un metil silicone solido, disponibile sottoforma di polveri fini ( $\rho_{\text{bulk}} = 0,5 \text{ g/cm}^3$ ).

Questa resina siliconica garantisce un elevato tenore di silice residua dopo completa ossidazione, pari a circa 84%. Rappresenta quindi, tra i precursori utilizzati, quello con resa ceramica maggiore. Possiede poi una buona forza di binding, un'ottima stabilità termica e, sempre in relazione con l'elevata resa ceramica, un contenuto sviluppo di prodotti gassosi durante la pirolisi. Con questo tipo di precursore sono stati realizzati tutti i campioni *densi* (massivi) discussi nella presente tesi.

Da scheda tecnica, il precursore risulta termicamente stabile fino a 300°C, mentre per temperature superiori si ha degradazione termica secondo i meccanismi precedentemente esplicitati, con rilascio di acqua e CO<sub>2</sub>. Tipiche temperature di reticolazione sono però comprese in un range che varia tra i 200°C e i 250°C.

Essendo solubile in acqua, nonché in eteri, chetoni e componenti aromatici, è possibile processarlo anche in sospensioni e soluzioni quando non direttamente sotto forma di polveri. Sebbene siano consigliati alcuni catalizzatori (i.e. amine) nella presente tesi non sono stati utilizzati, valutando sufficientemente rapida e completa la reticolazione ottenuta con il semplice trattamento termico.

L'altro polimero utilizzato è come detto il Silres<sup>®</sup> H62C. Si tratta di un polisilossano contenente gruppi metili, fenili e vinili, di densità pari a 1.16 g/cm<sup>3</sup>.

A differenza del Wacker MK, a temperatura ambiente si presenta come un liquido molto viscoso (viscosità dinamica a T<sub>amb</sub> 1000 mPa.s). La reticolazione avviene grazie alla presenza dei gruppi fenili, senza rilascio di prodotti gassosi. La sua resa ceramica è inferiore rispetto ad MK 44, risultando pari al 58% ponderale. Questo perché la sua struttura è molto meno ramificata, e la maggior linearità permette la volatilizzazione dei frammenti a minore peso molecolare, come esposto al § 1.3.2.

Il PDMS (*polidimetilsilossano*) infine, è un diffuso polisilossano, che a temperatura ambiente si presenta similmente all'H62C in forma liquida, ma a differenza di quest'ultimo presenta una viscosità sensibilmente inferiore. Questo polimero, la cui struttura caratteristica è riportata in figura, presenta una resa ceramica assai bassa, pari a circa il 23% ponderale. Non è soggetto a reticolazione, e pertanto non è propriamente definibile come polimero preceramico. Nel presente lavoro di tesi, è stato utilizzato unicamente come mezzo per diluire gli altri due polimeri preceramici e omogeneizzare la miscela.

## 1.5. AGGIUNTA DI FILLERS AI POLIMERI PRECERAMICI

L'aggiunta di fillers rappresenta un passaggio chiave nell'evoluzione delle tecniche di ottenimento di ceramici da precursori polimerici. Questi infatti consentono di ovviare a quello che è stato descritto come il principale difetto di tale metodologia produttiva, ovvero la mancanza di controllo del ritiro.

Come si è visto §1.3.3 la fase di pirolisi è accompagnata dal rilascio di prodotti gassosi, che causano una perdita in peso non inferiore al 15% e un ritiro volumetrico lineare pari a circa il 20-30%, con conseguente formazione di porosità e cricche che minano la resistenza meccanica del componente. Questo limiterebbe le possibilità di formare componenti che non siano fibre, rivestimenti e schiume, mentre l'aggiunta di fillers consente invece di ottenere componenti massivi senza teoriche limitazioni di forma o dimensione.<sup>[16]</sup> Altri effetti sono la possibilità di controllare le proprietà meccaniche, elettriche, magnetiche, il miglioramento della resistenza a corrosione, la possibilità di produrre micro- e nanocompositi.<sup>[23]</sup>

Tuttavia, l'introduzione può portare a problemi di scorrimento viscoso e quindi formabilità, specie quando la quantità è così ridotta da poter essere considerato come legante (*binder*).

In tal caso si possono avere significative variazioni del comportamento reologico e della viscosità, con conseguenti difficoltà anche nel processo di miscelazione e omogeneizzazione di polimero e *fillers*: il materiale stesso può considerarsi un composito, in cui si può riconoscere una fase derivante dalla pirolisi del polimero preceramico e una o più fasi secondarie correlate alla presenza del *filler*.<sup>[3]</sup>

I *fillers* possono essere classificati in vari modi, a seconda di:

- natura: ceramici, metallici, polimerici;
- forma: particelle equiassiche, grani allungati, nanotubi, fibre;
- dimensioni: da nanoparticelle a fibre di alcuni centimetri;
- reattività: attivi (quali interagiscono chimicamente con la matrice polimerica e coi prodotti della pirolisi) o passivi (usati esclusivamente per ridurre il ritiro e la porosità)

Quest'ultima distinzione è quella più diffusamente adottata, così che ne viene data una panoramica più esaustiva nel prossimo paragrafo.

I fillers passivi sono caratterizzati dalla totale inerzia nei confronti sia della matrice polimerica nella quale sono dispersi, sia dei prodotti di reazione che si hanno in seguito ai trattamenti di ceramizzazione: pertanto, non contribuiscono alla formazione di nuove fasi quanto alla riduzione della perdita di peso, dello *shrinkage* e di difetti. Di fatto, i *fillers* passivi rappresentano la soluzione più semplice per limitare la formazione di cricche, porosità e il ritiro volumetrico. Oltre a ciò, vengono spesso impiegati anche per la *modifica* delle

proprietà chimico-fisiche del ceramico finale, in quanto è possibile migliorare le proprietà meccaniche, la resistenza all'usura ed alla corrosione, la resistenza al *creep* ed altre proprietà termiche (specie *CTE*) giocando sulla loro concentrazione ponderale nel componente finito. E' possibile quindi allargare in tal modo il campo applicativo del ceramico originale, pur con alcune limitazioni (è da evitare, ad esempio, l'accoppiamento di una matrice ed una fase dispersa con un coefficiente termico di espansione sensibilmente diverso). Giocano inoltre un ruolo nel ridurre i costi di produzione, risultando generalmente più economici dei composti che vanno a sostituire all'interno del componente. Fanno parte di questa categoria di fillers le polveri di composti quali SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ma anche di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C o BN.

Vengono ora presi in analisi i fillers attivi. Anch'essi consentono il miglioramento di numerose proprietà del ceramico di partenza, consentendo la realizzazione di componenti *near-net shape*, in grado di mantenere forma e dimensioni impresse in fase di formatura. Tuttavia, esplicano la loro funzione in modo differente, in quanto si tratta di particelle che durante la fase di pirolisi reagiscono con i sottoprodotti gassosi o con l'atmosfera, subendo un'espansione in grado appunto di compensare il ritiro della frazione polimerica.

Il loro utilizzo consente di ottenere, a tal proposito, componenti di forma anche complessa che presentano ritiri volumetrici inferiori allo 0.1%.<sup>[18]</sup>

Ovviamente, la reattività di questi filler con i residui della ceramizzazione dei precursori polimerici consente di ottenere particolari composti (binari, terziari ecc..) che risultano difficilmente ottenibili per altre vie.

Nel caso della scelta di *fillers* attivi, la combinazione polimero-*filler* non può essere lasciata al caso, ma deve essere fondata su criteri termodinamici, sulle caratteristiche dell'espansione delle polveri e su aspetti di tipo cinetico.<sup>[7]</sup>

Un fattore molto importante da tenere in considerazione per ottimizzare l'efficacia dei fillers attivi è infatti la coordinazione delle varie reazioni in gioco durante il trattamento termico di ceramizzazione. E' quindi importante stabilire parametri come le tempistiche di reazione dei fillers con i residui dei precursori, la diffusione dei prodotti gassosi, la temperatura minima che consente queste interazioni. Gli aspetti termodinamici-cinetici sono a loro volta dipendenti da fattori quali la dispersione delle particelle di filler, e la dimensione delle stesse. Va infine osservato che, in virtù della spiccata reattività dei *fillers* nei confronti dei residui dei precursori, la resa ceramica dei polimeri preceramici stessi risulta più alta che in assenza di *fillers* attivi.

## BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> G. D. Soraru, G. D'Andrea, R. Campostrini, F. Babonneau, and G. Mari-otto, "Structural Characterization and High Temperature Behaviour of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol–Gel Precursors Containing Si–H Bonds," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 379–87
- <sup>2</sup> Jongsang Leea, Darryl P. Butta, d, Ronald H. Baneya, Clifford R. Bowersb, James S. Tulenkoc, Volume 351, Issues 37–39, 1 October 2005, Pages 2995–3005
- <sup>3</sup> G. Parcianello, "Advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized fillers", Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Padova (2012)
- <sup>4</sup> P. Greil – Net shape manufacturing of polymer derived ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18, 1905- 1914. (1998)
- <sup>5</sup> R. M. da Rocha, P. Greil, J. C. Bressiani, A. H. de Almeida Bressiani, "Complex - Shaped Ceramic Composites Obtained by Machining Compact Polymer -Filler Mixtures", *Mater. Res.*, 8, 191196 (2005)
- <sup>6</sup> P. Greil, "Polymer Derived Engineering Ceramics", *Adv. Eng. Mater.*, 2 [6] 339–348 (2000).
- <sup>7</sup> P. Greil, "Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [4] 835–848 (1995).
- <sup>8</sup> W. Ainger, J. M. Herbert, "The Preparation of Phosphorous-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids", *Special Ceramics*, edito da P. Popper, Academic Press, New York, 168-182 (1960)
- <sup>9</sup> P. G. Chantrell, P. Popper, "Inorganic Polymers for Ceramics", *Special Ceramics*, edito da P. Popper, Academic Press, New York, 87-103 (1965)
- <sup>10</sup> W. Verbeek, G. Winter., "Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride", *Ger. Offen.*, 2218960 (Bayer AG), November 8, n. U. S. patent No. 3853567 (1973)
- <sup>11</sup> W. Verbeek, G. Winter, "Formkoerper aus Siliciumcarbid und Verfahren zu Ihrer Herstellung", *Ger. Offen.*, n. 2236078 (1974).
- <sup>12</sup> G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann, "Formkoerper aus Homogenen Mischungen von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid und Verfahren zu Ihrer Herstellung", *Ger. Offen.*, n. 2243527 (1974).
- <sup>13</sup> G. Fritz, B. Raabe, "Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 286, 149-167 (1956)
- <sup>14</sup> S. Yajima, J. Hayashi, M. Imori, "Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength", *Chem. Lett.* 4 [9] 931-934 (1975)

- 
- <sup>15</sup> S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, I. Matsuzawa, “Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor”, *Nature (London)*, 273, 525-527 (1978)
- <sup>16</sup> P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, “Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 [7] 1805-1837 (2010)
- <sup>17</sup> C. Balan, R. Riedel, “Rheological Investigations of a Polymeric Precursor for Ceramic Materials: Experiments and Theoretical Modeling”, *J. Optoelectr. Adv. Mater.*, 8, 561-567, (2006)
- <sup>18</sup> S. Boskovic, L. J. Gauckler, G. Petzow, T. Y. Tien, “Reaction sintering forming  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> solid solutions in the system Si, Al/N, O – Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures”, *Powder Metall. Int.*, 11 169 (1979)
- <sup>19</sup> D. Soraru, A. Ravagni, R. Campostrini, F. Babonneau, “Synthesis and characterization of  $\beta$ -SiAlON ceramics from organosilicon polymers”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [9]2220-2223 (1991)
- <sup>20</sup> S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, I. Matsuzawa, “Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor”, *Nature (London)*, 273, 525-527 (1978)
- <sup>21</sup> J. R. G Thorne, R.M. Hochstrasser, J.M. Zeigler, *J. Phys. Chem.*, 1988 , 92, 4275.
- <sup>22</sup> Julian Chojnowski, Jan Kurjata and Stawomir Rubinsztajn, Poly(oxymultisilane)s by ring-opening polymerization. Fully methylated silicon analogues of oxirane and THF polymers, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, Volume 9, Issue 7, pages 469–475, July 1988.
- <sup>23</sup> R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Kloneczynski, “Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - A Review”, *J. Cer. Soc. Jpn.*, 114 [6] 425-444 (2006)

# CAPITOLO 2

## PROCEDURA SPERIMENTALE

### MULLITE



## 2.1 INTRODUZIONE

In questo capitolo verrà presentato uno dei due macro sistemi studiati, ovvero quello della mullite, descrivendone le proprietà ed i principali ambiti applicativi.

Come anticipato in apertura di tesi, l'intero lavoro ruota attorno alla produzione di campioni attraverso l'utilizzo di polimeri preceramici, la cui tecnica è descritta dettagliatamente al capitolo 1. In particolare, viene descritto l'ottenimento di campioni densi partendo da MK additivato con fillers *attivi* <sup>[24]</sup>, le relative procedure sperimentali, e la caratterizzazione delle fasi ottenute tramite analisi diffrattometrica, pycnometria e misura della resistenza meccanica a compressione. In secondo luogo ci si è concentrati sulla realizzazione di un composto ceramico a base di mullite, la cui miscela di polveri fosse processabile attraverso stampaggio indiretto 3D. Per soddisfare i requisiti di processo presentatici dall'istituto BAM (Istituto federale di ricerche e prove sui materiali, Berlino) è stata proposta la cosiddetta *mullite-bonded alumina* (MBA, ~73% ponderale in mullite). Infine, si è stata verificata la possibilità di realizzare schiume ceramiche di mullite, utilizzando in sostituzione del silicone MK un precursore polimerico liquido.

## 2.2 MULLITE & SUE PROPRIETÀ

La mullite è un silicato d'alluminio, di composizione  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . Si tratta di un ceramico di considerevole interesse tecnologico per la combinazione delle sue proprietà termiche, elettriche e meccaniche ed è usata soprattutto per isolamento termico ed elettrico, substrati per elettronica e applicazioni strutturali ad alte temperature. Una delle caratteristiche più importanti riguardo le applicazioni in temperatura è data dal fatto che la fase cristallina, nell'intero range di temperatura del suo campo di esistenza, non presenta transizioni polimorfiche con relative distorsioni volumetriche.<sup>[25]</sup>

Anche se noi faremo riferimento alla formula stechiometrica ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), la mullite di per sé non individua un vero e proprio minerale quanto un sistema, una famiglia di ceramici caratterizzata da una certa variabilità di composizione.

Aramaki e Roy <sup>[26]</sup> descrivono infatti la mullite come una soluzione solida nel range dal 71.8 al 74.3% ponderale di allumina (cfr. fig. 2.1 A), range che può essere esteso fino al 77.3% in condizioni metastabili. A questa condizione di metastabilità, corrisponde una mullite non stechiometrica, di formula 2:1 (contro il consueto rapporto molare 3:2).

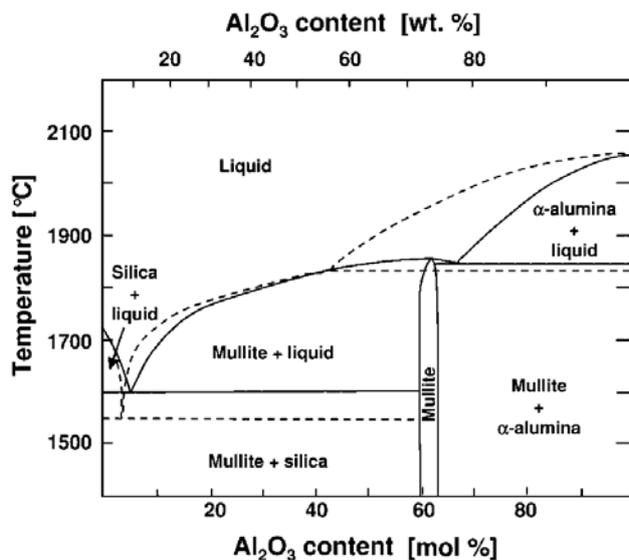


Fig. 2.1 A: Diagramma di fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>,

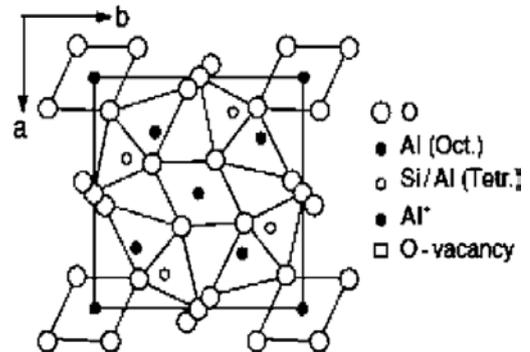


Fig. 2.1.B: struttura della mullite

La struttura cristallina della mullite è costituita da ottaedri AlO<sub>6</sub> legati tra loro da tetraedri SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, e nel complesso si ha una struttura cristallina ortorombica, come si può vedere in figura 2.1.B.

Questo ceramico presenta una densità di 3.0 g cm<sup>-3</sup>, ed una temperatura di fusione molto alta, pari a ~1810 °C. Le caratteristiche salienti sono però data dalla bassa conducibilità termica (3-6 W/mK), la buona resistenza meccanica e l'ottima resistenza al creep, nonché il basso coefficiente di espansione termica (~4.5·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>). Quest'ultimo, secondo Schneider, manifesta un comportamento non lineare sotto i 1300°C, mentre segue un andamento lineare per temperature superiori.<sup>27</sup> L'insieme di queste caratteristiche rende la mullite un'ottimo materiale per applicazioni ad alta temperatura, esibendo ottima resistenza allo shock termico, e stabilità chimica. È quindi usata nell'industria del vetro e metallurgica per la realizzazione di crogioli, isolanti per forni, ma anche tutta una serie di componenti che possono venire a trovarsi in contatto con fusi ad alta temperatura, come canali di scolo e filtri. Altre applicazioni riguardano l'utilizzo come substrato nei circuiti elettronici (specie per componenti che richiedono cicli spinti di raffreddamento) e in apparati ottici come materiale per finestre per lunghezze d'onda negli infrarossi e nel visibile.<sup>[28]</sup>

La mullite viene utilizzata inoltre come catalizzatore – specie in composti contenenti Mn - in filtri destinati al trattamento di gas di scarico caldi di motori termici.<sup>[29]</sup>

La mullite può essere prodotta con diverse metodologie, raggruppabili in tre categorie principali, i processi in fase solida, in fase liquida ed in fase vapore.

Alla prima categoria appartengono tutte quelle tecniche che prevedono una temperatura di processo inferiore a quella di fusione dei reagenti: i processi di sviluppo della nuova fase cristallina e la densificazione dei campioni avvengono quindi sempre in fase solida

Appartengono a questa categoria tecniche come la sinterizzazione classica che parte da reagenti sottoforma di polveri, come possono essere la caolinite <sup>[30][31][32]</sup>, le sillimaniti, o direttamente allumina e silice. <sup>[33][34][35]</sup>

Su scala industriale, dove la composizione dei reagenti può subire fluttuazioni, è frequente l'aggiunta di minerali come la bauxite per aggiustare la composizione dei prodotti finali, o trattamenti di macinazione spinta in grado di favorire la mullitizzazione. <sup>[36]</sup>

Appartengono alla categoria dei processi in fase solida che le numerosissime tecniche basate sulla produzione di reagenti per via sol-gel, sempre più diffuse grazie ai vantaggiosi parametri di processo utilizzabili. I reagenti infatti possono essere miscelati e omogeneizzati su scala sia micro- che nano-metrica ottenendo un significativo incremento della resa del processo di mullitizzazione, che si traduce in temperature relativamente basse e tempi di processo più brevi. La sempre crescente disponibilità e varietà di precursori – generalmente basati sul collaudato tetraetossisilano (*TEOS*) – rende queste tecniche sempre più studiate e applicate anche su scala industriale. <sup>[37][38][39][40][41]</sup>

Parimenti, stanno trovando numerose applicazioni anche le tecniche basate sull'utilizzo di *polimeri preceramici* (PDCs), la cui idea è alla base di questo lavoro di tesi e sarà descritta dettagliatamente nel prossimo paragrafo §2.3.

I processi in fase liquida coinvolgono invece processi ad alte temperature, caratterizzati dalla presenza di un fuso dal quale è possibile ricavare mullite a seguito di raffreddamento.

Appartengono a questa categoria due metodi molto importanti, il metodo Czochralski <sup>[42]</sup> ed il metodo SCFZ (*slow cooling float zone*). Questi consentono di ottenere monocristalli di mullite partendo semplicemente da polveri dei due componenti base, allumina e silice. Il primo metodo sfrutta l'immersione di un seme di nucleazione (*seed crystal*) nel fuso, mentre il secondo sfrutta la rotazione di un componente cilindrico (ottenuto dalle medesime polveri) portato gradualmente a fusione. <sup>[43][44]</sup>

Dal punto di vista dei volumi industriali invece, i procedimenti inevitabilmente più utilizzati consistono nella generazione di un fuso di composizione controllata che viene poi colato in lingotti. Con questo procedimento vengono sono correntemente realizzati numerosi tipi di refrattari. Sono molto diffuse, in qualità di reagenti per questo processo, polveri di allumina Bayer e sabbie quarzose. A differenza di quanto avviene nella sinterizzazione, dove la

microstruttura è controllata da numerosi parametri (temperatura e durata di processo, microstruttura e composizione delle polveri di partenza) nella fusione questa è funzione di un solo parametro, la velocità di raffreddamento (*cooling rate*): questo comporta anche una maggiore variabilità circa la microstruttura finale che si può ottenere.

I processi in fase vapore, infine, sono meno diffusi dei precedenti, consentendo anche volumi di produzione inferiori: tuttavia si rivelano essenziali nella realizzazione di alcuni componenti per specifiche applicazioni, non ottenibili con altre tecniche (i.e. rivestimenti ceramici)

Questi processi sono basati sulla tecnologia di deposizione di fase vapore (CVD) che prevede lo sviluppo di una vera e propria reazione chimica tra i reagenti. Questi sono spesso composti come cloruri di alluminio e silicio <sup>[45][46]</sup>, e a seconda della temperatura di processo possono portare alla formazione di un deposito di polveri sferoidali di diversa distribuzione dimensionale <sup>[45][46]</sup> o ad un vero e proprio film compatto adatto al rivestimento di substrati quali SiC o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. <sup>[47][48][49]</sup>

## 2.3 CAMPIONI DENSI

### 2.3.1 MULLITE STECHIOMETRICA

Come anticipato, nella preparazione dei campioni densi di mullite è stato utilizzato il polimero preceramico di denominazione commerciale SILRES<sup>®</sup> MK, descritto al §1.4.2. Questo è stato additivato con particelle micrometriche di  $\gamma$  allumina (SASOL Puralox<sup>®</sup> Th 100/150 ), che costituiscono il filler attivo, secondo la definizione data al § 1.5. <sup>[24]</sup>

In questo caso i *fillers* sono ritenuti attivi non perché reagiscono con l'atmosfera scelta per la pirolisi o con i sottoprodotti gassosi rilasciati durante la trasformazione da silicone a ceramico, bensì perché reagiscono con il principale residuo ceramico, cioè la silice. Indicativamente, si tratta di polveri di allumina al 98% ponderale, con dimensione media delle particelle pari a 40 $\mu$ m ed una densità delle polveri impaccate pari a 0,7-0,9 g/cm<sup>3</sup>. Per ulteriori specifiche si faccia riferimento al catalogo SASOL relativo. <sup>[50]</sup>

Data la resa ceramica di questo polimero, pari e a 84%, e considerando la stechiometria della mullite, sono state calcolate le frazioni ponderali dei singoli reagenti secondo quanto riportato in tabella 2.1.

Reagente	Frazione Ponderale
MK	31,8266 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,1734 (%)

Le polveri dei reagenti sono state miscelate a secco e quindi dissolte in un solvente polare, come acetone o isopropanolo. Di seguito si farà sempre riferimento ad acetone, quando non diversamente specificato. La proporzione volumetrica è pari a 10cc di solvente ogni 5gr. di polveri totali. Questo garantisce una efficace e completa dissoluzione delle polveri reagenti, ed una loro omogenea distribuzione.

Da evidenze sperimentali, maggiore la polarità maggiore è la capacità di dissolvere efficacemente le polveri siliciche.

Oltre al soddisfare queste caratteristiche, l'acetone presenta un punto di ebollizione assai basso (~56°C), che ne facilita la rimozione.

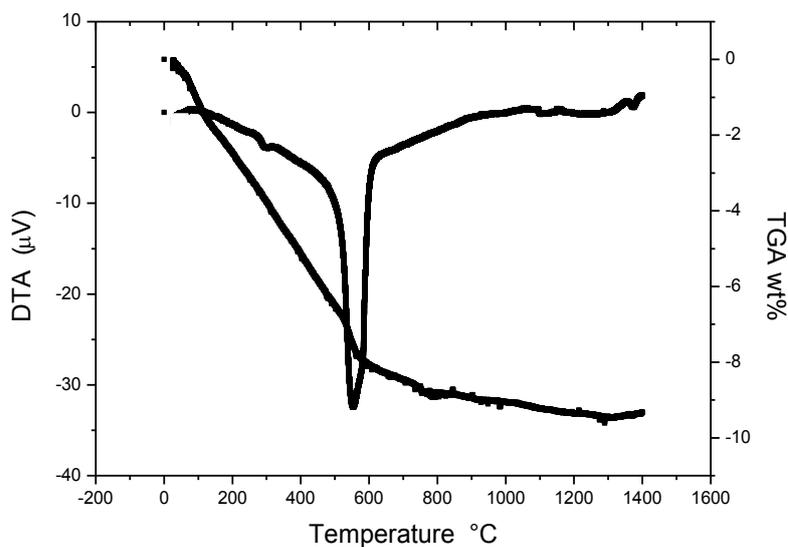
Non ci sono invece evidenze circa la migliore dispersione delle particelle seguendo un particolare iter di miscelazione. Per favorire la completa omogeneizzazione delle particelle, la soluzione è stata posta in agitazione per 20' con l'utilizzo di ancoretta e agitatore magnetico.

Ulteriori trattamenti, come ad esempio un bagno ad ultrasuoni, si sono rivelati non determinanti nella produzione di questi campioni. Sono tuttavia raccomandati nel caso si processino quantità di polveri superiori ai 20g totali, dove fenomeni di segregazione avvengono con maggior facilità. In seguito si è provveduto all'evaporazione del solvente tramite trattamento in stufa a 60° per 2h, ottenendo così un composto silicone-allumina in cui le particelle dei reagenti sono intimamente miscelate tra loro.

La miscela, una volta essiccata, è stata sottoposta a macinazione manuale e pressata a freddo con una pressione pari a circa 111MPa, favorendone così la successiva densificazione, che è tanto più efficace quanto più è bassa la porosità iniziale. E' stata utilizzata a questo scopo una pressa idraulica manuale, che ha permesso l'ottenimento di campioni discoidali, di diametro e altezza pari a, rispettivamente, 3cm e 2mm.

Nella realizzazione di questi primi campioni di prova non si è reso necessario l'utilizzo di alcun tipo di legante, in quanto le polveri ottenute da macinazione risultavano così sottili ( $d < 40\mu\text{m}$ ) da garantire già dopo pressatura una resistenza meccanica sufficiente a consentirne la manipolazione. I campioni ottenuti sono poi stati sottoposti a reticolazione e ceramizzazione in sequenza, mediante trattamento termico in aria ad una temperatura di 1450°C, con riscaldamento 10/m ed un mantenimento di 3h. Come risultato quindi, si sono prodotti dei campioni di mullite densi, ad elevata purezza, privi di cricche. Una tale temperatura di processo è giustificata dall'uso di polveri micrometriche (in particolare quelle di allumina), la cui minor reattività (superficie specifica) necessita indicativamente di 150-200°C in più rispetto a quanto avviene utilizzando nanometriche. <sup>[51][52]</sup>

Da analisi TGA/DTA sui campioni realizzati a partire da polveri nanometriche è emerso che la formazione di mullite è completa già a 1250°C e ciò è stato confermato anche da analisi diffrattometrica. In figura 2.2 sono presentate le due analisi <sup>[53]</sup>



I campioni sono stati quindi analizzati tramite diffrazione a raggi x, ottenendo lo spettro riportato in figura 2.2. Si ha un eccellente riscontro tra lo spettro ricavato dalle polveri dei campioni ottenuti e quello tipico della mullite stechiometrica. Per questo secondo spettro di confronto è stato scelto il record #000831881 dal database ICDD PDF-2 (International Center for Diffraction Data, USA) congiuntamente al programma Match! (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany).

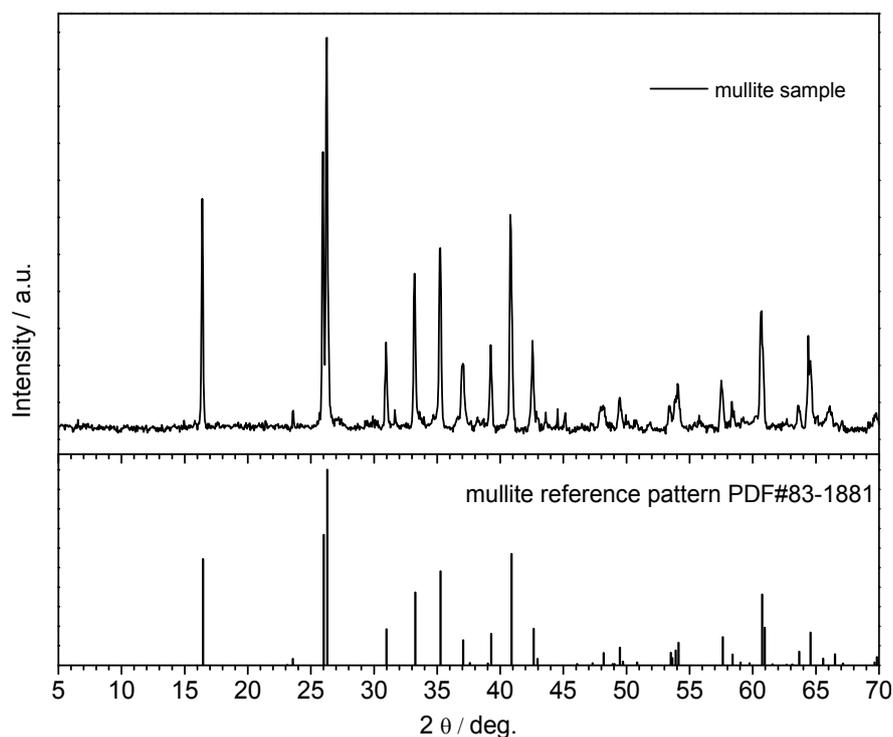


Fig. 2.3

Si può quindi affermare nei campioni preparati si riscontra assoluta purezza di fase, con una frazione di precursori non reagiti prossima allo zero. In particolare, si può far riferimento all'eventuale presenza di cristobalite come indicatore di una reazione di ceramizzazione incompleta, risultando il suo spettro di facile individuazione (picco principale a circa  $21,75^\circ$ ). Nel nostro caso, tale fase risulta assolutamente irrilevabile nello spettro dei campioni prodotti, a conferma della completa mullitizzazione dei reagenti.

Si riporta, ad ulteriore conferma, il conteggio fornito dal software Match! circa la quantità ponderale delle fasi presenti (fig. 2.4).

Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)
—	—	Experimental pattern: (mullite foam_nov.dat)	1.0000	1.0000	1.0000	—
<b>00-083-1881</b>	<b>Al ( Al1.272 Si0.728 O4.864 )</b>	<b>Aluminum Silicate (Mullite)</b>	<b>0.6008</b>	<b>0.8388</b>	<b>0.7706</b>	<b>99.3</b>
<b>00-082-0512</b>	<b>Si O2</b>	<b>Silicon Oxide (Cristobalite)</b>	<b>0.4065</b>	<b>0.6977</b>	<b>0.0325</b>	<b>0.7</b>

Fig. 2.4

La caratterizzazione di questi campioni è proseguita con misure di resistenza e picnometria.

Le misure di resistenza su questi campioni massivi sono state effettuate per avere un raffronto con i dati presenti in letteratura. E' stata utilizzata a tal fine una *Instron 1121 UTM* (Instron, Danvers, MA; cfr. §5.2), con una velocità di deformazione imposta pari a 10mm/min e cella di carico da 10 KN.

I campioni utilizzati in questa analisi presentano una geometria quadrata (6mmx6mm), per cui l'area complessiva A su cui si fa riferimento per la determinazione della resistenza a compressione è pari a 36mm<sup>2</sup>. Il risultato delle prove di caratterizzazione meccanica, sempre svolte su una base significativa di 20 campioni, sono sotto riportate in tabella 2.2.

I valori ricavati da queste prove si attestano su un valore medio di 263 MPa . Miglioramenti in questo senso possono essere ottenuti modificando la pressione di formatura, in modo da favorire la densificazione del campione.

Tab 2.2. campioni massivi, area nominale 25mm<sup>2</sup>

Campione	Resistenza a compressione [MPa]		
1	270	11	274
2	272	12	262
3	263	13	271
4	260	14	270
5	257	15	264
6	256	16	251
7	271	17	257
8	272	18	260
9	268	19	280
10	251	20	256

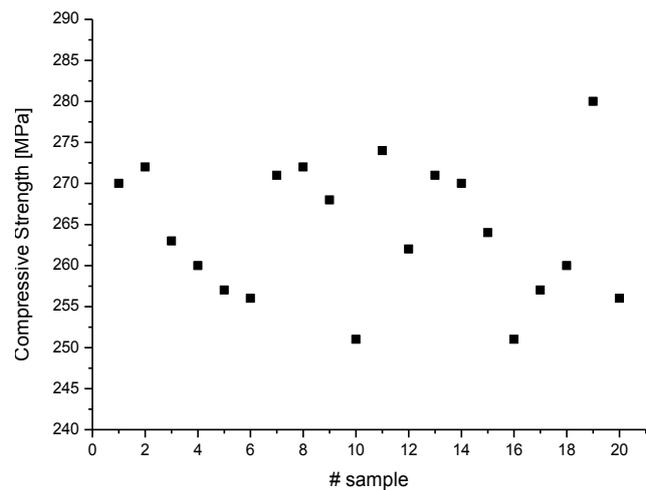


Fig. 2.5

Come ultima prova di caratterizzazione riguardante i campioni densi, si propongono i risultati ottenuti con l'ausilio di un picnometro ad elio *AccuPyc 1330* (Micromeritics, Norcross, Georgia). Sottoponendo a questa analisi sia i campioni massivi che le polveri ottenute per macinazione, si è potuto stabilire la densità media raggiungibile con le condizioni di processo descritte, e quindi dare anche una stima della porosità.

La distribuzione delle densità dei campioni massivi è riportata in figura 2.6, mentre quella relativa alle rispettive polveri è riportata in figura 2.7. I dati forniti consentono di fornire una stima della porosità totale pari allo  $\sim 0,9 - 1\%$ .

Tab 2.3a. campioni massivi – picnometro

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]		
1	3,154	11	3,1597
2	3,1611	12	3,1595
3	3,1528	13	3,1663
4	3,1615	14	3,1665
5	3,1601	15	3,1620
6	3,1625	16	3,1558
7	3,1511	17	3,1592
8	3,1636	18	3,2640
9	3,1560	19	3,1606
10	3,1593	20	3,1587

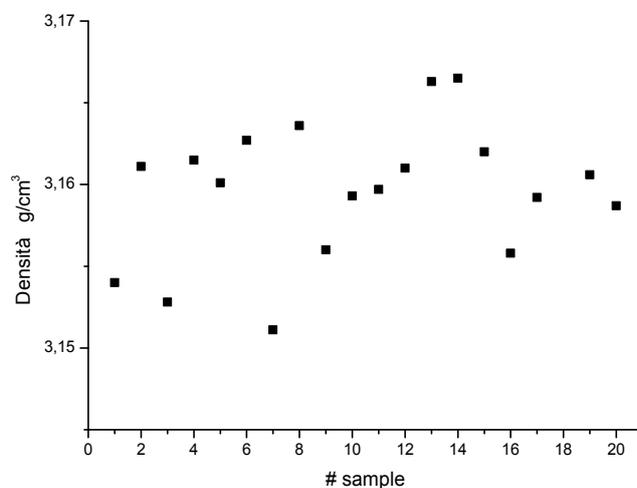


Fig.2.6

Tab. 2.3b polveri – picnometro

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]		
1	3,1647	11	3,1602
2	3,1674	12	3,1591
3	3,1643	13	3,1696
4	3,1615	14	3,1625
5	3,1621	15	3,1710
6	3,1625	16	3,1678
7	3,1714	17	3,1625
8	3,1636	18	3,1573
9	3,1660	19	3,1592
10	3,1595	20	3,1615

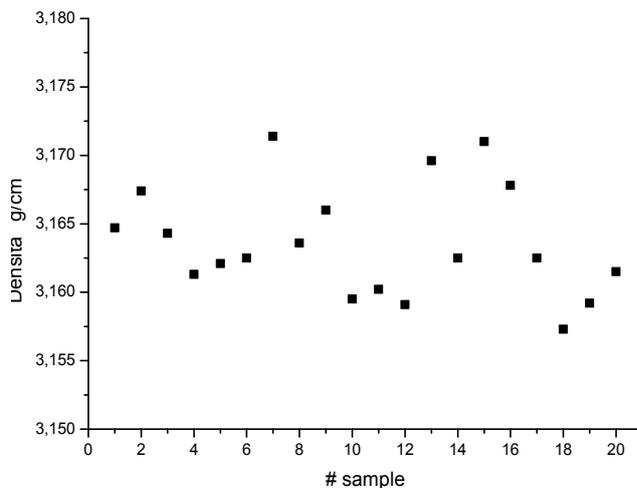


Fig.2.7

Tab. 2.3c campioni massivi – metodo archimede

Campione	Densità	[g/cm <sup>3</sup> ]	
1	3,1624	6	3,1597
2	3,1551	7	3,1610
3	3,1628	8	3,1585
4	3,1555	9	3,1575
5	3,1601	10	3,1620

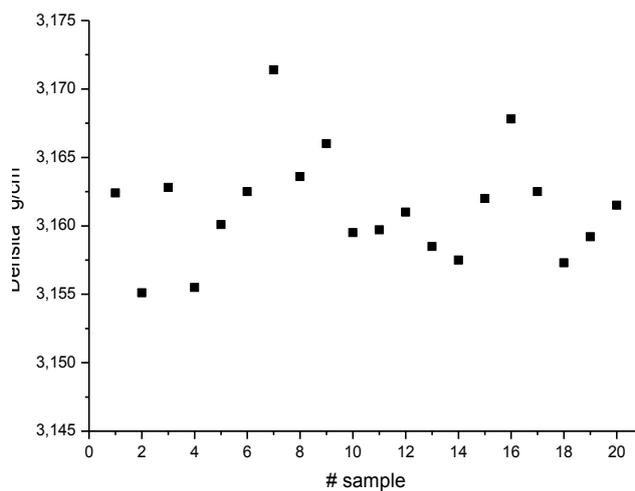


Fig.2.8

Verificata la possibilità di ottenere campioni densi di mullite con grande purezza partendo da precursori polimerici liquidi e fillers, e avendo identificato gli ottimali parametri di processo, ci si è dedicati allo studio di un sistema affine a quello appena presentato, ovvero un composto costituito da mullite di composizione stechiometrica rinforzata con particelle di zirconia, presentato nel prossimo capitolo.

### 2.3.2 COMPOSTI MULLITE-ZIRCONIA

L'aumento della tenacità dei ceramici è un obiettivo fondamentale e tuttora attuale nello studio e nell'applicazione di questi materiali per scopi strutturali. Vi sono diversi meccanismi possibili per la tenacizzazione dei ceramici, generalmente raggruppabili in tre categorie principali: ostacolo alla propagazione della cricca, riduzione del campo di tensione all'apice dell'intaglio e ostacolo all'apertura di cricca.

Nei composti mullite-zirconia, l'azione tenacizzante delle particelle di zirconia rientra nella seconda categoria, essendo in grado di ridurre il campo di tensione all'apice della cricca.

In particolare, si tratta di una tenacizzazione per trasformazione: si ha infatti la trasformazione di una fase metastabile in un'altra sotto l'azione del campo di sforzo indotto dalla cricca, trasformazione accompagnata da un aumento di volume tale da contrastare lo sviluppo della cricca stessa (*meccanismo autoattivante*).<sup>[54]</sup>

L'ossido di zirconio presenta tre forme cristalline: cubica, tetragonale e monoclinica rispettivamente al decrescere della temperatura. Se il passaggio da cubica a tetragonale avviene a circa 2680°C mediante nucleazione ed accrescimento, la trasformazione successiva avviene invece a 1150°C con meccanismo di tipo dislocativo (*martensitico*). Quest'ultima è la trasformazione sfruttata nella produzione di ceramici rinforzati con  $ZrO_2$ , essendo accompagnata da un aumento di volume pari a circa il 3%.

Spesso si ricorre all'uso di ossidi come  $MgO$ ,  $CaO$ , e più diffusamente  $Y_2O_3$ , definiti stabilizzanti, la cui aggiunta consente di stabilizzare a temperatura ambiente le fasi cubica e tetragonale. Se un contenuto elevato di stabilizzante (per  $Y_2O_3$  il 12% molare) porta ad avere solo una fase cubica stabile (cfr. fig. 2.7), un quantitativo minore (i.e. 6%) consente in particolari condizioni di ottenere invece una fase tetragonale.

Queste condizioni corrispondono all'avere particelle di  $ZrO_2$  di dimensioni inferiori al micrometro, e ad un effetto elastico della matrice tale da costringere le particelle stesse a mantenere la configurazione tetragonale metastabile. I ceramici che sfruttano questa proprietà sono detti ceramici *PSZ*, ovvero aventi zirconia *parzialmente stabilizzata*.

Va sottolineato tuttavia che l'utilizzo di questi ossidi può non essere necessario, se l'azione 'ostruttiva' della matrice è sufficiente a garantire la metastabilizzazione della fase tetragonale.

Le particelle di zirconia possono essere inserite sia sottoforma di zirconia pura che sottoforma di altri minerali contenenti l'ossido in questione, ed in grado di rilasciarlo in fase di decomposizione.

Nella presente tesi, sono state utilizzate particelle di  $ZrO_2$  pura (TOSOH) e additivata con ittrio (TOSOH), ma anche particelle di zircone (Bitossi). Questa seconda soluzione è senz'altro la più interessante, in virtù della disponibilità e convenienza del minerale.

E' evidente che il problema principale, nel caso si utilizzi zircono, risiede nella possibilità di dissolvere efficacemente il minerale nella matrice di mullite, e far sì che le particelle mantengano la configurazione tetragonale.

In entrambi i casi, si è scelto di operare con un quantitativo di zirconia pari al 10% ponderale sul peso totale delle polveri reagenti. Questo non comporta particolari problematiche nel caso si utilizzino particelle di zirconia pura, mentre ovviamente nel caso dello zircono è stato necessario considerare non solo la resa in zirconia del minerale stesso, ma anche il contributo in silice che viene fornito alla matrice.

La formula chimica dello zircono è, come visto,  $ZrSiO_4$ , ed in virtù dei pesi molecolari delle diverse specie si ottengono frazioni ponderali pari a 70% e 30% rispettivamente per zirconia e silice.

Per ottenere dunque i 10g totali di zirconia sarà necessario utilizzare 14,3g di zircono, una quantità che fornirà d'altro canto circa 4,3g di  $SiO_2$ , che deve essere come detto detratta dalla quantità immessa tramite polimero MK. Le composizioni delle polveri utilizzate sono dunque riepilogate in tabella 2.9a e 2.9b.

Tab. 2.9a

Reagente	Frazione Ponderale
MK	24 (%)
$Al_2O_3$	62,1 (%)
Zircono	13,8 (%)

Tab. 2.9b

Reagente	Frazione Ponderale
MK	28,2 (%)
$Al_2O_3$	71,8 (%)
Zirconia	10 (%)

La procedura per la preparazione di questi campioni risulta analoga a quanto visto in precedenza per i campioni di mullite pura (§2.3.1). Ancora una volta, per le stesse ragioni presentate precedentemente, si è scelto di disperdere le polveri in acetone, che risulta assai adatto anche per questo sistema più caricato, in cui la frazione ponderale di silice risulta minore. Vengono ora presentati i risultati per i campioni contenenti particelle di zircono Bitossi. Le polveri disperse ed essiccate secondo quanto già descritto in precedenza sono state macinate manualmente e formate al fine di ottenere pastiglie di altezza 2mm e diametro 30mm. Il problema principale che si incontra nel processare questo tipo di campioni è dato

dalla difficoltà di dissociazione dello zirconio nei suoi costituenti base ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ). Per favorire questo processo si è adottata una temperatura pari a  $1450^\circ C$ , mantenuta per 2h.

Sottoposti ad analisi diffrattometrica, i campioni forniscono uno spettro riportato in figura 2.10. Dal confronto dello spettro ottenuto con quello dei report scelti per le singole fasi, risulta evidente come a seguito del trattamento di ceramizzazione non si riesca a dissociare in modo sensibile lo zirconio, dando così luogo ad una miscela trifase (zirconio, mullite, allumina residua).

Tutta la silice infatti reagisce con l'allumina presente nelle polveri di partenza, che però risulta in eccesso a causa della mancata dissociazione dello zirconio. La quantità di allumina in eccesso è tuttavia difficilmente rilevabile analizzando lo spettro, perché si tratta di una quantità limitata e molto probabilmente compensata da una mullite più ricca in  $Al_2O_3$ .

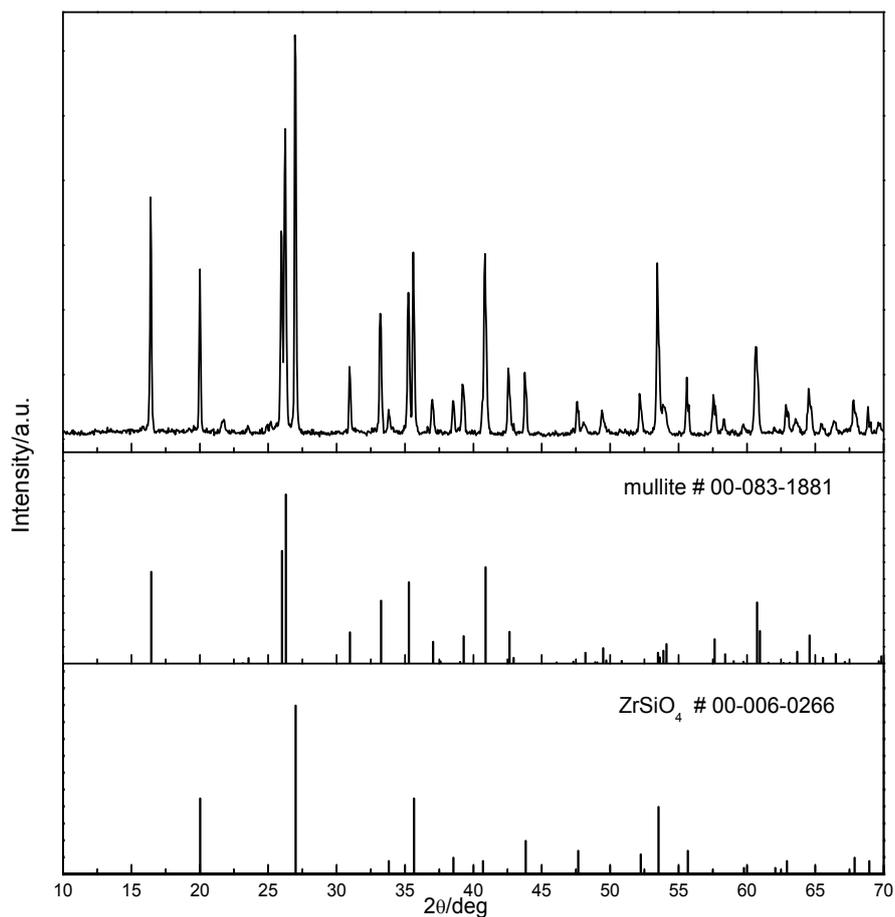


Fig. 2.10 spettri comparativi relativi ai campioni di mullite e zirconio

Riscontrata questa difficoltà di dissociazione dello zirconio, si è tentato di favorire il processo aumentando il tempo di mantenimento alla temperatura massima di esercizio. Tuttavia, come risulta evidente dagli spettri di seguito presentati, comparativi tra un trattamento a 2 e a 5 ore, anche aumentando la durata del mantenimento non si ottengono i risultati auspicati.

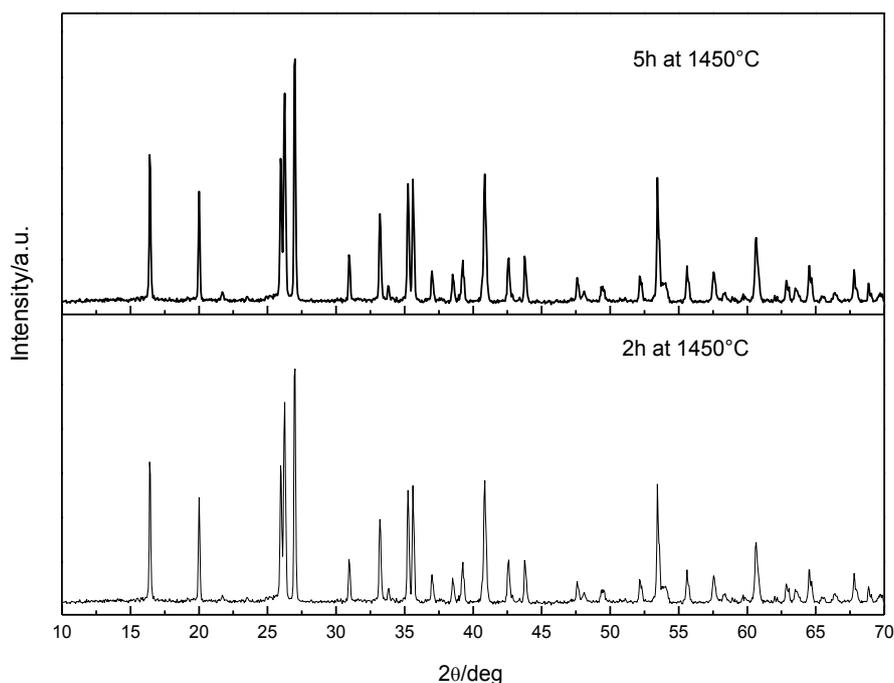


Fig.2.11 comparazione tra mantenimento di 2h e 5h.

Vista l'impossibilità di dissociare lo zirconio in una matrice di mullite per mezzo del solo trattamento termico, si è sperimentato l'utilizzo di ossidi fondenti, in grado di catalizzare questa dissociazione anche in piccole frazioni ponderali. A tal fine sono stati utilizzati ossido di magnesio, carbonato di calcio, idrossido di sodio e borace ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Per ognuno di essi sono state provate differenti concentrazioni, indicativamente comprese tra il 3% sul peso del campione totale (quindi circa 0,06 gr. considerando il peso delle pastiglie pari a ~2gr. ) ed il 6% ponderale rispetto al quantitativo del solo *zirconio* (circa 0,08 gr).

Per la produzione dei campioni ci si è avvalsi del medesimo iter seguito in precedenza, avendo in questo caso l'accortezza di sottoporre le polveri ad un trattamento omogeneizzante con ultrasuoni.

Dei numerosi tentativi svolti, che non sono riportati per brevità, si segnalano solamente due successi, relativi all'utilizzo di carbonato di calcio e all'ossido di magnesio, entrambi con concentrazione ponderale pari al 3% sul totale del campione.

Gli spettri relativi alle due tipologie di campioni sono riportati in figura 2.12a e 2.12b.

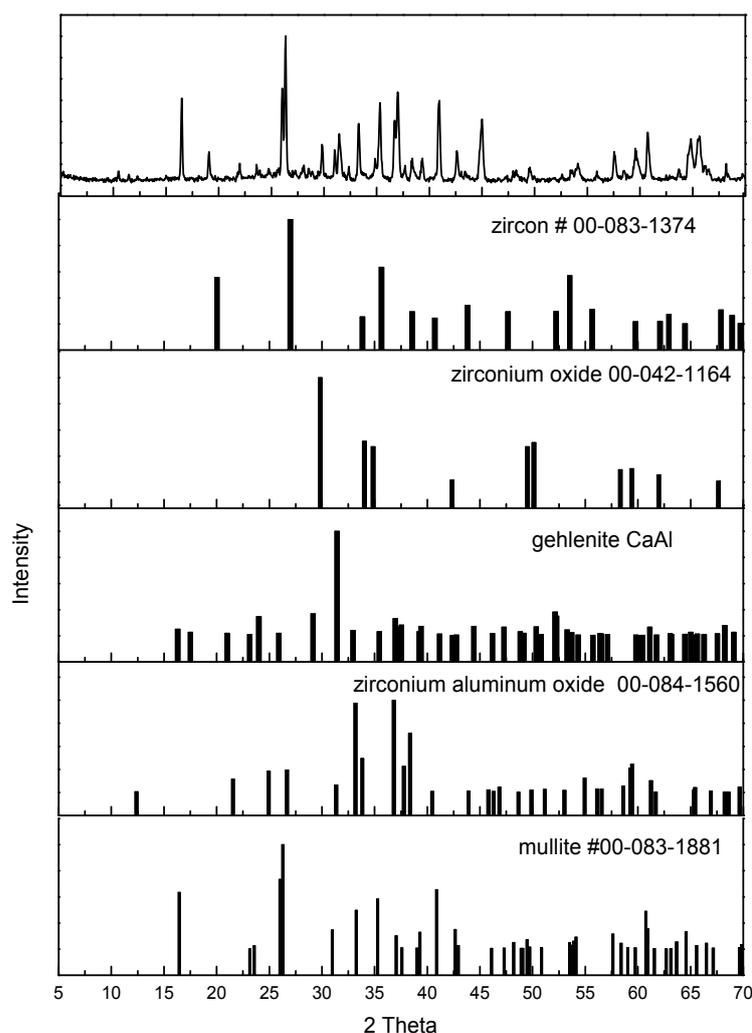


Fig. 2.12a

Si può notare come, nel caso dell'aggiunta di carbonato di calcio, si ottenga una completa dissociazione dello zirconio nei suoi componenti base silice e zirconia. Non solo, la zirconia che si ottiene alla fine del trattamento termico è di tipo tetragonale, il che è uno degli obiettivi prefissati per quanto riguarda la tenacizzazione della mullite. Tuttavia, il quantitativo di carbonato di calcio immesso nel sistema (necessario poiché valori inferiori non portano a completa dissociazione dello zirconio) conduce anche alla formazione di fasi indesiderate: si ha infatti la formazione di ossidi misti calcio-zirconio (PDF #00-035-0790) e gehlenite (PDF # 00-087-0968). Inoltre, la reattività della zirconia originatasi dalla dissociazione dello zirconio porta alla formazione di ossidi zirconio-alluminio (PDF #00-084-1560). Queste fasi secondarie portano ad una sensibile modifica del comportamento termo-meccanico del composto finale, che risulta quindi inadatto alle possibili applicazioni previste, ad alta temperatura (cfr.2.3.1 e 2.3.2).

Caso simile è quello dei campioni ottenuti con aggiunta di ossido di magnesio. Questo è stato scelto al posto dell'idrossido di magnesio proprio per evitare il più possibile reazioni secondarie con i precursori della fase mullite, limitando il suo contributo alla sola dissociazione di  $ZrSiO_4$ . In questo caso si assiste ad una dissociazione dello zircono, che può essere in ogni caso completata aumentando il quantitativo di  $MgO$ , e non si ha la formazione di fasi secondarie. In linea teorica quindi, si potrebbe aggiustare la composizione di partenza per ottenere un ceramico completamente privo di zircono, le cui uniche fasi siano zirconia e mullite. Tuttavia, per tutte le varie concentrazioni di  $MgO$  provate, risulta (cfr. fig. 2.12b) che la zirconia ottenuta al termine del trattamento di ceramizzazione è in larga misura monoclinica, con una piccola frazione di zirconia tetragonale. Anche in questo caso quindi lo sviluppo di una matrice mullitica tenacizzata da  $ZrO_2$  risulta compromesso dall'impossibilità riscontrata di ottenere zirconia completamente tetragonale. Analisi diffrattometriche sulle polveri ottenute macinando i campioni hanno effettivamente dimostrato che si ha un meccanismo tenacizzante per quanto riguarda la modesta frazione di  $ZrO_2 - T$ , troppo ridotto però per dare risultati sensibili in termini di un aumento resistenza alla frattura.

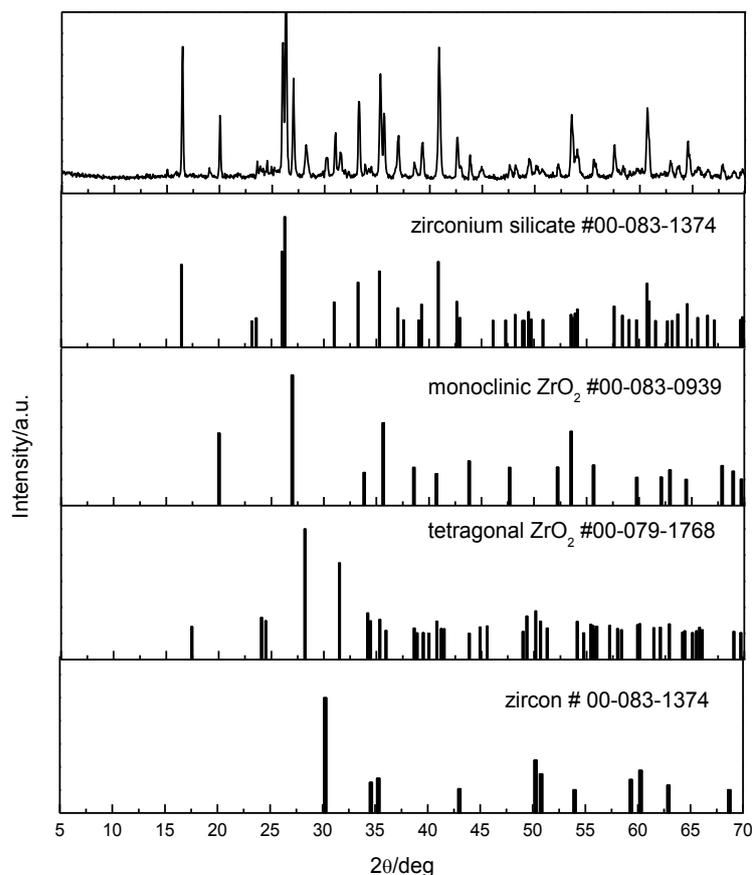


Fig. 2.12b

Si analizzano ora presentati i risultati per i campioni contenenti particelle di zirconio Bitossi.

Le polveri disperse ed essiccate, dopo essere state macinate, sono state formate in dischi con lo stesso stampo utilizzato in precedenza, ottenendo pastiglie di altezza 2mm e diametro 30mm. Non essendoci problemi circa la dispersione delle particelle di zirconia nella matrice di mullite, il trattamento termico di ceramizzazione prevede una temperatura massima di 1450°C raggiunta con un rate di 10/m e mantenuta per 2h.

Sottoposti ad analisi diffrattometrica, i campioni forniscono uno spettro riportato in figura 2.13, dove appare evidente l'ottenimento di una matrice di mullite additivata con particelle di zirconia *tetragonali* (cfr. spettro di riferimento # 00-79-1770).

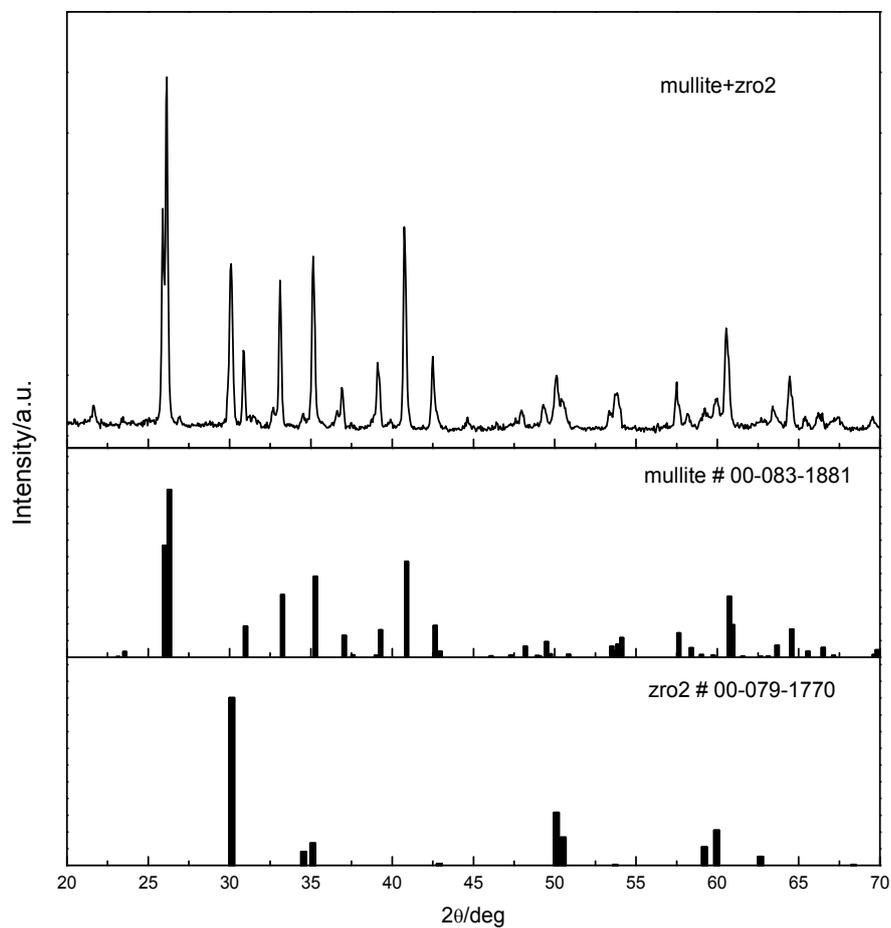


Fig. 2.13 spettri comparativi relativi ai campioni di mullite rinforzata con particelle di zirconia.

L'obiettivo non è però tanto il raggiungimento della fase voluta, come peraltro era lecito aspettarsi (cfr §2.3.1), quanto valutare l'efficacia dell'azione tenacizzante delle particelle disperse.

Come detto, la funzione rinforzante delle particelle si esplica durante la rottura del campione, laddove lo sviluppo di cricche risulta ostacolato dal meccanismo descritto al §2.3.2. Si è proceduto quindi alla macinazione dei campioni precedentemente visti, ed è stata effettuata un'ulteriore analisi diffrattometrica delle polveri ottenute (fig.2.14).

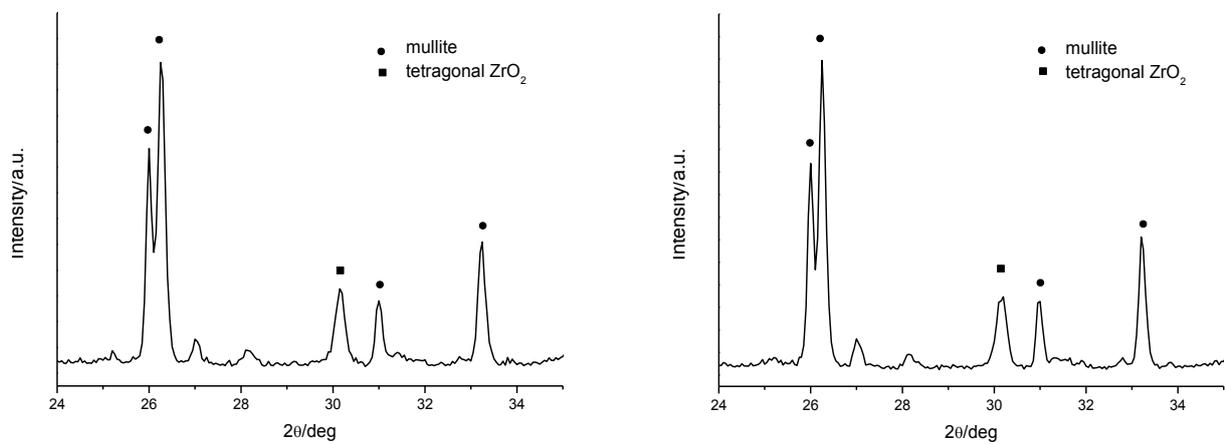


Fig. 2.14 spettro relativo al campione integro (a sinistra), e dopo macinazione (destra)

Dalla figura 2.14 si determina la non efficacia della zirconia stabilizzata con ittria (5% wt) nello svolgere la sua funzione tenacizzante nei confronti della matrice di mullite, dato il permanere della struttura tetragonale anche in seguito a polverizzazione del campione. L'effetto combinato dell'ossido di ittrio e l'effetto elastico della matrice danno quindi luogo ad una completa stabilizzazione della fase zirconia tetragonale, rendendo quindi il presente processo inadatto alla realizzazione di composti ceramici rinforzati.

Sono state quindi utilizzate particelle di zirconia non drogata, nel tentativo di rendere la fase tetragonale metastabile a temperatura ambiente. La composizione delle polveri preparate è la stessa riportata in tabella 2.9.b, così come non differisce da quanto sopra descritto il procedimento di preparazione dei campioni e la loro ceramizzazione.

I risultati della diffrattometria a raggi x sono riportati in figura 2.15. Come si può vedere, in questo caso a temperatura ambiente si ha una miscela multifase di mullite, zirconia tetragonale e zirconia monoclinica, in virtù del ridotto contenuto di ossido stabilizzante Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si può ipotizzare in questo caso che le particelle abbiano dimensioni tali da non consentire la stabilizzazione della forma tetragonale fino a temperatura ambiente, ad opera della matrice.

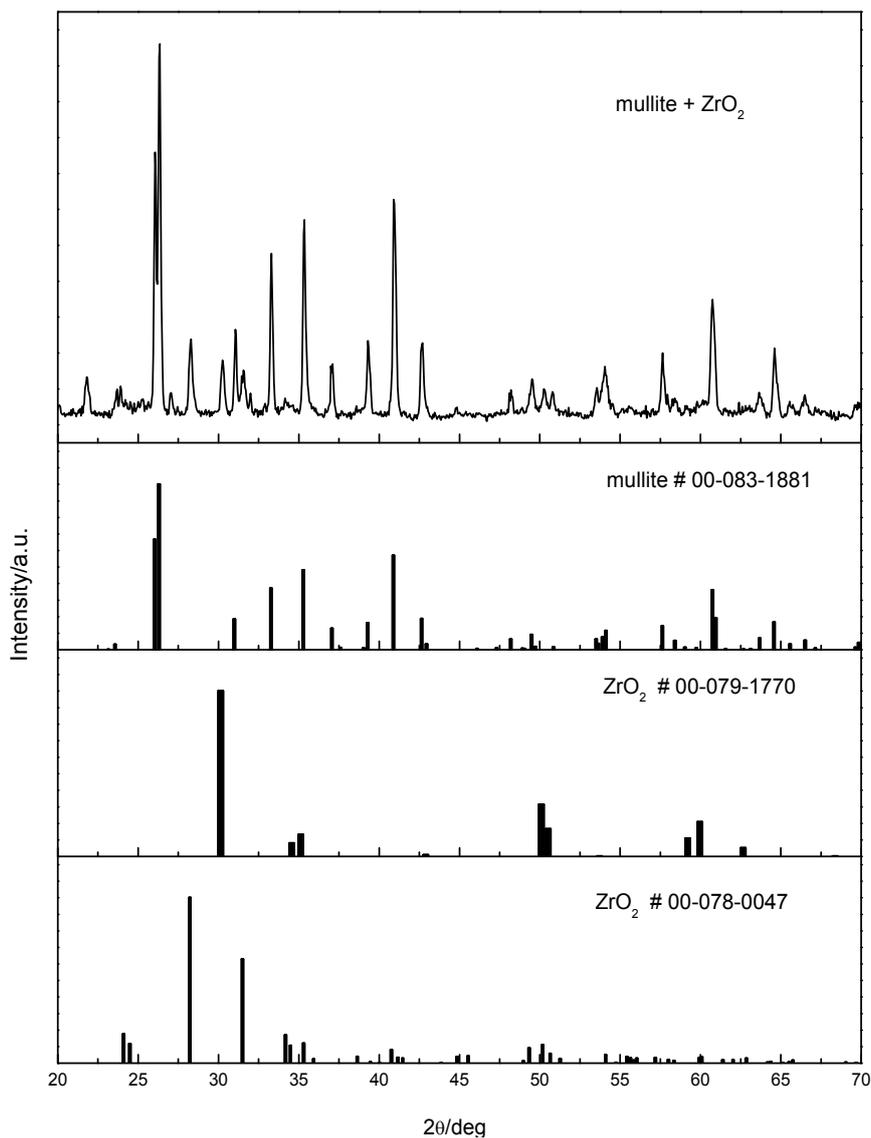


Fig.2.15 spettri comparativi relativi ai campioni di mullite rinforzata con particelle di zirconia drogata

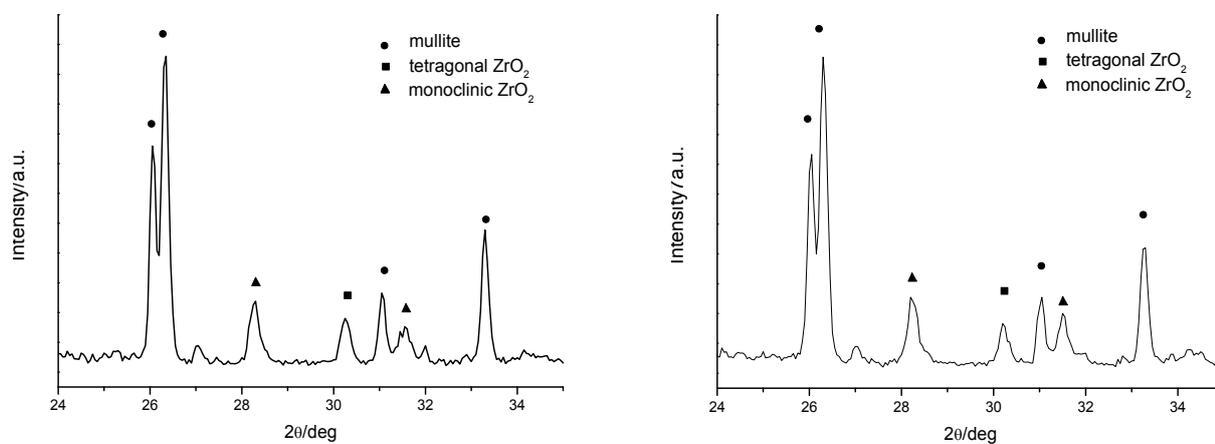


Fig. 2.16. spettro relativo al campione integro (a sinistra), e dopo macinazione (destra)

Anche utilizzando polveri di  $ZrO_2$  non drogata, non tutta la frazione tetragonale si trasforma in monoclina a seguito di polverizzazione – il campione di fatto non offre particolare resistenza alla macinazione – come si può notare dallo spettro riportato in figura 4, relativo alle polveri ricavate dal medesimo campione. In particolare, si è analizzato il calo di intensità del picco relativo alla fase tetragonale ( $30.20^\circ$ ), cui corrisponde un relativo aumento del picco relativo alla fase monoclina, ricavandone un valore molto modesto, nell'ordine del 20-23%.

Le prove di compressione effettuate su campioni quadrati di lato 6mm e altezza 3mm hanno fornito un range di valori assolutamente sovrapponibile con quello ricavato nel caso dei campioni monolitici di mullite pura, riportato in tab.2.2, a dimostrazione del mancato effetto tenacizzante.

### 2.3.3 MULLITE BONDED ALUMINA – MBA

In questo paragrafo viene affrontato un ulteriore nuovo sistema, quello costituito da una miscela di allumina  $\alpha$  e mullite di composizione stechiometrica.

Si tratta di un composto la cui composizione è riportata in tabella 2.10.

Tab. 2.10A		Tab. 2.10B	
Reagente	Frazione Ponderale	Reagente	Frazione Volumetrica
MK	6,53 (%)	MK	20 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	13,95 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	13 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$	79,52 (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$	67 (%)

Questa particolare composizione, in cui il polimero preceramico costituisce una ridotta frazione del composto, risulta stampabile attraverso *3D indirect printing* (§5.7). Verrà infatti processata con stampaggio indiretto 3D, nell'ambito di una collaborazione con l'istituto federale di ricerche e prove sui materiali di Berlino (BAM).

Per poter essere efficacemente stampata, la miscela di polveri deve soddisfare alcune condizioni: la più importante risulta essere la frazione volumetrica di silicone, che per garantire una sufficiente risoluzione dello stampato deve essere ridotta fino ad un valore non superiore al 20% del totale.

Si è dunque pensato di “diluire” la miscela di polveri utilizzata al §2.3.1 per la produzione di mullite con un componente inerte: avendo come premessa ipotizzato un'applicazione di questi ceramici in processi ad alta temperatura, risulta evidente come la scelta di tale inerte fosse limitata a materiali aventi un *CTE* affine a quello della mullite pura ( $3.6 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  a  $T_{\text{amb}}$ ).

La scelta è quindi ricaduta sulle polveri di allumina alfa ( $8.1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  a  $T_{\text{amb}}$ ). In tal modo si è giunti alla composizione riportata in tabella 2.10A, che rispetta quindi i vincoli imposti per lo stampaggio (cfr. tab. 2.10B in termini volumetrici).

La procedura per l'ottenimento di una miscela omogenea di polveri non differisce da quella esposta precedentemente: le polveri, una volta pesate e miscelate, sono state disciolte in una soluzione contenente acetone (5cc ogni 2gr di polveri). Il tutto è stato poi posto in agitazione per 20' con l'utilizzo di ancoretta e agitatore magnetico. In questo caso, data la ridotta quantità di silicone impiegato, la miscela è stata sottoposta anche ad un trattamento omogeneizzante con ultrasuoni. Il solvente è stato poi rimosso completamente tramite riscaldamento in stufa a 60° per 2h.

La miscela quindi, una volta essiccata, è stata sottoposta a macinazione manuale e pressata a freddo (111MPa) fino ad ottenere i campioni discoidali (30mm  $\varnothing$  x 2mm *h*), utilizzati in questa prima fase di studio per la verifica della struttura e delle fasi ottenibili in seguito a

ceramizzazione. I trattamenti di reticolazione e ceramizzazione, svolti in in sequenza come nel caso precedente, sono stati effettuati sottoponendo i campioni preparati ad un riscaldamento di  $10^{\circ}/m$  fino ad una temperatura di  $1450^{\circ}C$ , e mantenendoli a tale temperatura per 3h. Lo spettro ottenuto a partire dai campioni ceramizzati è riportato in figura 2.17.

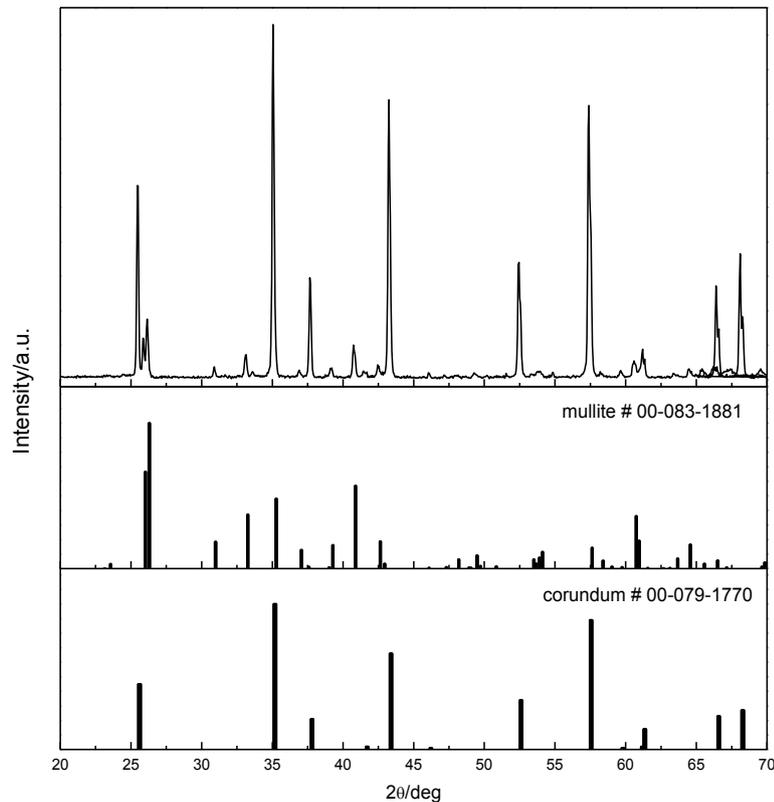


Fig. 2.17 raffronto tra spettro ottenuto e database PDF.

Gli spettri riportati confermano l'ottenimento di un composto ceramico bifasico, essendo presenti alla fine del processo ceramico solamente mullite e allumina, con quest'ultima costituente la matrice nella quale è dispersa la fase mullitica. Utilizzando questi parametri di processo sono stati ceramizzati dei campioni ottenuti dalla pressatura a freddo delle medesime polveri (tab.2.10A), dalle quali sono stati ricavati elementi poligonali di altezza 4mm e lato 6mm. Questi campioni, sottoposti a test di compressione tramite *Instron 1121 UTM*, hanno dato valori di resistenza a compressione che si sono attestati attorno ad un valor medio di 234MPa. I valori numerici ricavati sono riportati in tabella 2.11. Come si può notare, questi sono assolutamente comparabili con quanto visto nel caso della mullite pura. In questo caso, data la presenza di due fasi distinte, la pressione iniziale riveste un ruolo ancora più importante nel favorire la densificazione del prodotto finito, con un conseguente sensibile incremento delle proprietà meccaniche.

Tab 2.11. campioni monolitici

Campione	Resistenza a compressione [MPa]		
1	262	11	234
2	252	12	242
3	223	13	236
4	230	14	230
5	245	15	224
6	236	16	221
7	237	17	227
8	222	18	230
9	221	19	226
10	227	20	226

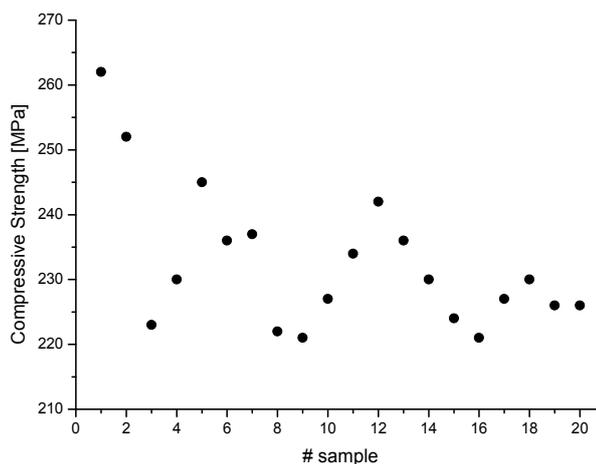


Fig.2.19

Anche in questo caso, tramite l'applicazione di un'adeguata pressione e sfruttando i parametri di processo individuati, si riesce ad ottenere una ottima densificazione dei campioni finiti, che presentano porosità totale inferiore all'1%, come testimoniano le misure di densità svolte con l'ausilio del picnometro, i cui dati sono riportati nelle tabelle 2.12a, 2.12b.

Tab 2.12a. campioni massivi – picnometro

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]		
1	3,8000	11	3,8017
2	3,8096	12	3,7990
3	3,8012	13	3,7922
4	3,8015	14	3,8107
5	3,7898	15	3,8080
6	3,7957	16	3,8041
7	3,7982	17	3,7989
8	3,7992	18	3,8096
9	3,8051	19	3,8056
10	3,8050	20	3,8170

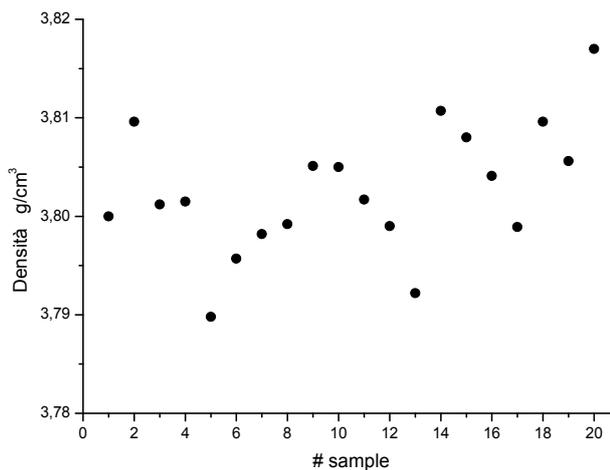


Fig.2.20

Tab 2.12b. polveri – picnometro

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]		
1	3,8022	11	3,8097
2	3,8111	12	3,8010
3	3,8058	13	3,7945
4	3,8115	14	3,8155
5	3,7961	15	3,8100
6	3,7997	16	3,8128
7	3,8012	17	3,8022
8	3,8036	18	3,8132
9	3,8101	19	3,8126
10	3,8050	20	3,8200

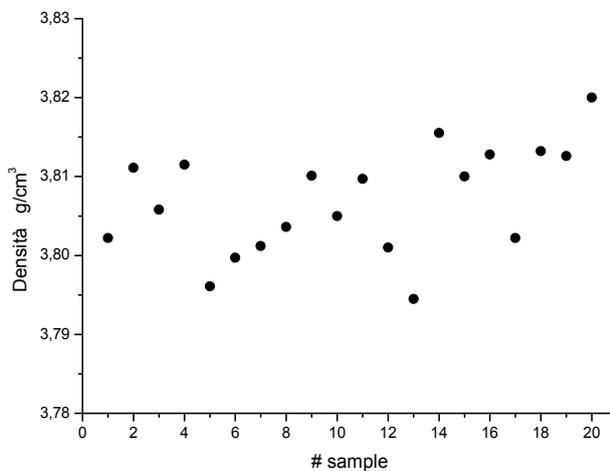


Fig.2.21

Sfortunatamente, dall'esito dell'analisi dimensionale sulle particelle prodotte, svolta presso i laboratori del BAM, si evince come il vincolo imposto dalle condizioni di stampa (dimensione media compresa tra 40 $\mu$ m e 90 $\mu$ m, cfr§) non sia stato rispettato da una frazione significativa di particelle. Si ricorda che le polveri prodotte non sono state sottoposte a macinazione con ausilio di mulino, ma si è proceduto solamente ad una breve macinazione manuale. Il problema dunque non nasce dal processo di macinazione in sé, ma dalla miscela di polveri che si ottiene a seguito della rimozione del solvente e della ricristallizzazione della soluzione di partenza. Tuttavia, questo fenomeno sembra essere indipendente dalla natura del solvente utilizzato, quindi non si è potuto agire in questo senso.

Le polveri sono quindi state sottoposte ad un processo di rigranulazione, che prevede l'aggiunta di nuovo solvente tramite spruzzatura, e parallelamente una movimentazione delle stesse polveri al fine di favorire la coalescenza dei grani. In questo caso si è scelto di utilizzare come solvente l'isopropanolo in virtù della sua minore volatilità, e quindi allargare la finestra di tempo a disposizione per il trattamento di rigranulazione.

Il processo scelto, tra i diversi a disposizione (cfr §5.9) consiste quindi nel bagnare le polveri con una quantità variabile di solvente (circa 1-2cc ogni 5gr) e contemporaneamente mantenerle in agitazione con l'ausilio di un miscelatore. Al termine di quest'operazione si ottiene una miscela di polveri molto densa, in cui i fenomeni di adesione tra le particelle hanno portato alla formazione di numerosi agglomerati sferoidali.

Questi sono stati successivamente posti in agitazione con l'ausilio di un agitatore meccanico in modo da completare la rigranulazione e favorire nel contempo la progressiva evaporazione del solvente. Dopo aver così riprocessato l'intero quantitativo di polveri dedicato allo stampaggio, si è proceduto con una setacciatura, utilizzando due setacci da 90 $\mu$ m e 60 $\mu$ m (230-170 mesh) e conservando solo la frazione di polveri che rimaneva tra questi ultimi, mentre le piccole frazioni di polveri di dimensione inferiore venivano riprocessate secondo quanto descritto. Tuttavia, a distanza di pochi giorni le polveri manifestano una spiccata tendenza a disgregarsi nuovamente in frazioni più piccole, segno che non si è riusciti ad instaurare un vero e proprio legame tra le singole particelle, quanto una semplice adesione data dalla quantità (variabile) di solvente. Se a seguito della sua parziale evaporazione le particelle potevano essere agevolmente processate e setacciate, una sua definitiva eliminazione portava quindi al riottenimento di una miscela dalla distribuzione dimensionale simile a quella di partenza (fig.2.16). La piccola frazione di polveri che risultava effettivamente rigranulata e quindi stabile anche nei giorni successivi è risultata troppo esigua per poter essere stampata, impedendo quindi l'ottenimento delle strutture cellulari tridimensionali. Si è quindi dovuto abbandonare quest'obiettivo di tesi, di fronte all'impossibilità di poter assicurare una corretta granulometria in sede di processo a causa appunto dell'instabilità manifestata dalle polveri rigranulate.

## 2.4 COMPONENTI POROSI - SCHIUME

Come ultimo obiettivo riguardante il sistema mullite, si propone la realizzazione di componenti schiumati, la cui porosità sia indicativamente maggiore del 50%. Le schiume di mullite rappresentano un prodotto già studiato in letteratura <sup>[55][56][57][58][59]</sup>, e proprio per questo può risultare utile il confronto con il processo descritto in questa tesi, che come visto sfrutta la pirolisi dei polimeri preceramici. I metodi più utilizzati infatti prevedono l'utilizzo di polveri nanometriche di silice, e l'utilizzo di materiali sacrificali per creare una porosità controllata (i.e. PE, PMMA). Si cercherà quindi di fornire una metodologia produttiva alternativa rispetto a quelle già collaudate disponibili in letteratura.

Si ricorda, a conferma dell'interesse che riveste questa tipologia di strutture, la possibilità di combinare le proprietà termo-meccaniche della mullite (§2.2) con una geometria che si sposa ottimamente con la realizzazione di filtri (specie per metalli fusi), substrati per catalizzatori, isolanti, materiali ultraleggeri operanti ad alte temperature.<sup>[55]</sup>

Nel seguito, verranno presentati campioni ottenuti attraverso diverse tecniche di schiumaggio abbinate ai polimeri preceramici, come l'aggiunta di agenti schiumanti e l'utilizzo di materiale sacrificale.

### 2.4.1 SCHIUMAGGIO DIRETTO CON FILLERS

#### 2.4.1.1 MULLITE DERIVATA DA SOLO H62C

Come primo tentativo, sono stati preparati campioni seguendo la stessa ricetta vista al §2.3.1, con le sole modifiche date dalla necessaria aggiunta di un agente schiumante e dalla scelta del polimero utilizzato: in questa sede infatti è stato utilizzato il H62C, un polimero preceramico liquido. La resa ceramica è pari a 58%, per ulteriori dettagli sul polimero utilizzato si rimanda a §1.4.2.

La modificata resa ceramica del precursore e l'aggiunta di un additivo schiumante porta alla riformulazione delle frazioni ponderali dei reagenti, che nel caso in analisi sono riportati in tabella 2.13.

Tab. 2.13

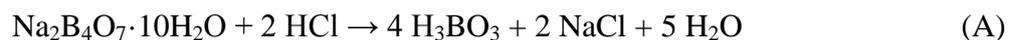
Reagente	Frazione Ponderale
H62C	38,424 (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	56,814 (%)
Schiumante	0,0476 (%)

Come agenti schiumanti, sono stati impiegati sostanzialmente due composti, l'idrazina ed il borace ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Il primo composto, una diammina, è un liquido incolore di densità affine a quella dell'acqua distillata ( $\sim 1\text{g/cm}^3$ ), miscibile in acqua e con ridotta viscosità ( $\sim 0.876\text{ cPoise}$ ). L'utilizzo di questa sostanza è stato mutuato, ancora una volta, dall'industria delle materie plastiche, dove viene diffusamente utilizzato proprio per la realizzazione di oggetti porosi e schiume, essendo inoltre catalizzatore di alcune reazioni di polimerizzazione. L'azione schiumante è data dallo svolgersi della reazione che porta alla liberazione di prodotti come idrogeno molecolare, ammoniacca e azoto.

Questa reazione avviene già a temperature piuttosto basse, circa  $120^\circ\text{C}$ , e a parità di frazione ponderale impiegata consente un maggior effetto schiumante rispetto al borace.

Quest'ultimo tuttavia, già utilizzato in precedenza in qualità di ossido fondente (§2.3.2), ha rispetto all'idrazina una duplice funzione.

Da un lato infatti svolge un'azione schiumante attraverso la reazione A



dove si ha un importante rilascio di acqua, a temperature peraltro simili a quelle dell'idrazina ( $150^\circ\text{C}$ ). D'altro canto, la caratteristica saliente nell'utilizzo del borace è rappresentata dalla sua azione *mullitizzante*. L'elemento cardine di questo processo è il boro, che interagisce con la matrice di mullite modificandone la crescita cristallina. Il boro infatti promuove la crescita dei cristalli di mullite, dando direzionalità al loro accrescimento (fig.2.23) fino alla formazione di un "groviglio" cristallino. La struttura aciculare dei cristalli permette di ottenere un significativo aumento delle proprietà meccaniche del materiale, portando ad un progressivo impaccamento della struttura sotto deformazione.

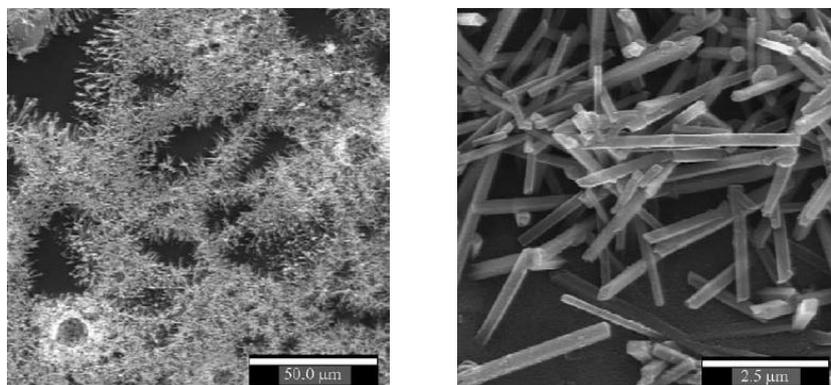


Fig. 2.23 cristalli aciculari di mullite in una matrice vetroceramica <sup>[60]</sup>

Per la preparazione dei campioni è stato utilizzato lo stesso metodo visto in precedenza per i campioni densi, §2.3.1

Le polveri, dopo essere state sottoposte a dissoluzione con acetone, sono state poste in stufa ad una temperatura di 60° per circa 1h. Al termine di questa operazione si ottiene una sorta di pasta molto densa, contenente ancora una piccola quantità di solvente, sufficiente però a permettere ancora fenomeni di flusso viscoso.

Questa pasta viscosa viene quindi formata ponendola manualmente in cilindri di alluminio e sottoposte a trattamento di reticolazione. Per questo trattamento si sono eguite sostanzialmente due strategie diverse: alcuni campioni sono stati sottoposti direttamente alla temperatura massima di trattamento (pari a 300°, *inserimento diretto*), mentre altri sono stati sottoposti ad una rampa di riscaldamento progressivo, da temperatura ambiente fino a 300°, con un rate pari a 10°/min. La temperatura massima è stata poi mantenuta, in entrambi i casi, per un tempo di 30'. Al termine del trattamento i campioni sono stati lasciati raffreddare lentamente onde evitare possibili shock termici, ed analizzati. Foto realizzate con l'ausilio di uno stereomicroscopio sono riportate in figura, per entrambe le tipologie dei campioni.



Come si può verificare ad una prima analisi visiva, i campioni risultano poco porosi e soggetti a cricche diffuse. Inoltre, sono risultati poco consistenti in termini di resistenza meccanica, segno che la reticolazione (pur completa) non è sufficientemente sviluppata, portando ad un materiale dalla consistenza simile a quella del gesso.

Per capire questo fenomeno, bisogna considerare che in questo sistema la viscosità è controllata unicamente dalla presenza del solvente utilizzato, mentre il polimero scelto non può che contribuire in misura ridottissima, data la sua ridotta frazione ponderale, conseguenza come visto della stechiometria della mullite (cfr. tab 2.1)

Quando i campioni sono trattati termicamente, il solvente volatilizza assai rapidamente lasciando una aggregato solido di polveri. Come appare evidente, ciò vanifica l'azione dell'agente schiumante, che anzi contribuisce in negativo portando alla formazione di cricche e tensionamenti all'interno del campione. Inoltre, il fatto che il flusso viscoso sia totalmente

impedito compromette anche un'efficace reticolazione del precursore polimerico, da cui deriva il mancato ottenimento di un'adeguata resistenza meccanica.

Per ovviare a questo problema sono state seguite due vie: la prima consiste nel diminuire la viscosità della pasta ricavata sostituendo in diverse concentrazioni il precursore H62C con un altro polimero, dotato di minor viscosità e minor resa ceramica il PDMS (§1.4.2). Il secondo metodo consiste invece nello scegliere un mezzo che svolga funzione di solvente e plasticizzante avente un più alto punto di ebollizione.

#### 2.4.1.2 MULLITE DERIVATA DA MISCELE H62C - PDMS

In questa fase dell'esperienza si è scelto di modificare la composizione originale vista nel precedente paragrafo (§2.4.1.1) per ovviare a quelli che sono i problemi riscontrati in fase di reticolazione, sostituendo progressivamente parte del precursore H62C utilizzato con il polidimetilsilossano.

Tenendo conto della minore resa ceramica – motivo per cui come visto a §1.4.2 non potrebbe considerarsi un polimero preceramico propriamente detto – si è scelto di studiare 4 composizioni contenenti quantità sempre maggiori di PDMS, così come riportato in tabella. Le composizioni sono riportate *al netto dello schiumante*, facendo riferimento alla sola fase mullite.

Tab. 2.14

25PDMS-75H62C		50PDMS-50H62C		75PDMS-25H62C		90PDMS-15H62C	
Reagente	% wt	Reagente	% wt	Reagente	% wt	Reagente	% wt
H62C	26,231	H62C	15,43	H62C	6,9	H62C	2,5984
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	51,727	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	45,65	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	40,85	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\gamma$	58,973
PDMS	22,042	PDMS	38,92	PDMS	52,25	PDMS	38,4286

Per tutte queste composizioni si è stato utilizzato, come visto in precedenza, sia l'inserimento diretto che l'inserimento con rampa di riscaldamento. Pur seguendo questa via, non si notano però significativi miglioramenti circa la microstruttura dei campioni ottenuti.

Pur avendo modificato la composizione della miscela di partenza fino ad ottenere una pasta più fluida, si riscontrano gli stessi inconvenienti precedentemente riportati. In questo caso, la spiegazione si discosta verosimilmente da quanto descritto per le miscele contenenti solo H62C. Se ne primo caso infatti il principale problema era legato allo scorrimento viscoso, di fatto impedito dall'alta viscosità del sistema, in questo secondo caso si dovrebbero notare alcuni miglioramenti nella microstruttura dei campioni finiti. Con ogni probabilità, le migliorate condizioni di viscosità della miscela (che si ripete è una condizione imprescindibile per una corretta densificazione) sono compensate dalla mancanza di un'adeguata reticolazione: il precursore PDMS infatti, non reticola come l'H62C, dando invece luogo ad una semplice decomposizione al raggiungimento della temperatura di 300°C. Ciò comporta quindi una fragilità immutata nel prodotto finito, per ogni livello di sostituzione di H62C con PDMS.

Si è quindi abbandonato l'uso del polidimetilsilossano, testando invece l'efficacia del secondo metodo, che prevede l'aggiunta di un plasticizzante alla miscela di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H62C. La composizione di quest'ultima è la stessa riportata in tabella 2.10. La scelta del elasticizzante, che si ricorda deve avere un alto punto di ebollizione viste le temperature in gioco (~300°C per la reticolazione) è ricaduta sul glicerolo (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>).

Questo soddisfa tutti i requisiti imposti (risulta stabile fino a 290-300°C), compreso la polarità che permette di disciogliere le polveri utilizzate, e risulta inoltre atossico, caratteristica importante nel campo dei solventi altobollenti.

La procedura per la preparazione della miscela dunque, segue quanto giù visto per i campioni preparati a partire da H62C, con l'unica modifica riguardante appunto il solvente utilizzato, avendo sostituito completamente l'isopropanolo con glicerolo. Il rapporto solvente – polveri è in questo caso (trascurando l'agente schiumante) pari a circa 2cc ogni 5gr.

Data l'elevata viscosità del nuovo solvente, dopo aver aggiunto i reagenti e l'agente schiumante si è posto il tutto in agitazione con l'ausilio di mixer .

La miscela non è stata quindi sottoposta ad alcun trattamento termico in stufa, essendosi già ottenuta una pasta sufficientemente fluida (la viscosità è molto simile a quella della pasta ottenuta – con risultati positivi – nel caso delle schiume di cordierite, cfr. §3.4.1.1)

Questa pasta è stata quindi formata trasferendola manualmente in stampi del cilindrici (15 mm  $\varnothing$  x 3cm *h*) e sottoposta ai due trattamenti termici a 300°C, uno con inserimento diretto ed uno con rampa di riscaldamento (10°/min). I campioni, ceramizzati, hanno però dimostrato come anche questo metodo non porti a buoni risultati, lasciando invariati i problemi incontrati in precedenza.



## BIBLIOGRAFIA

- <sup>24</sup> P. Colombo et al. Multifunctional Advanced Ceramics from Pre ceramic Polymers and Nano-sized Active fillers, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013)
- <sup>25</sup> H. Schneider, E. Eberhard, Thermal expansion of mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (7) (1990) 2073–2076.
- <sup>26</sup> ARAMAKI SHIGEO, ROY RUSTUM, Revised Phase Diagram for the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, 1551-2916, 1962
- <sup>27</sup> Hartmut\_Schneider, Sridhar Komarneni, Mullite
- <sup>28</sup> Amato, L. Montanaro, *Lezioni dal corso di scienza e tecnologia dei materiali ceramici*, Edizioni libreria cortina, Torino, vol 3, 13-48 (2000)
- <sup>29</sup> Wang, W.; G. McCool, N. Kapur, G. Yuan, B. Shan, M. Nguyen, U. M. Graham, B. H. Davis, G. Jacobs, K. Cho, X. Hao (17). Mixed-Phase Oxide Catalyst Based on Mn-Mullite (Sm, Gd)Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for NO Oxidation in Diesel Exhaust. *Science* 337 (6096): 832-835. DOI:10.1126/science.1225091
- <sup>30</sup> Hawkes, 1962, Chatterjee and Panti, 1965
- <sup>31</sup> Hawkes, 1962, Moya et al. 1982, Sacks, 1977
- <sup>32</sup> Moya et al. (1982), & Solid-solution effects on the fracture toughness of mullite-ZrO<sub>2</sub> composites, *Journal of Materials Science Letters* August 1985, Volume 4, Issue 8, pp 1026-1028
- <sup>33</sup> Wahl F.M., Grim R.E., and Graf R.B., (1961) Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 46, 196-208
- <sup>34</sup> Sacks et al. (1990) & Sacks, M. D., Bozkurt, N. and Scheiffele, G.W., Fabrication of Mullite and Mullite Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10], 1991, pp. 2428-2437
- <sup>35</sup> X.Y. Kong<sup>1</sup>, Z.L. Wang and J. Wu, Rectangular Single-Crystal Mullite Microtubes, Volume 15, Issue 17, pages 1445–1449, September, 2003
- <sup>36</sup> Kawai, S., Yoshida, M., Hashimure, G. 1990. Preparation of mullite from kaoline dry drinding. *J. Ceram Soc. Japan.* 98: 669–674.
- <sup>37</sup> Isabelle Jaymes, André Douy, Dominique Massiot and Jean-Pierre Busnel, Synthesis of a Mullite Precursor from Aluminum Nitrate and Tetraethoxysilane via Aqueous Homogeneous Precipitation: An Al and Si Liquid- and Solid-State NMR Spectroscopic Study, Volume 78, Issue 10, pages 2648–2654, October 1995
- <sup>38</sup> Hoffman et al. (1984)
- <sup>39</sup> Okada and Otsuka (1986)
- <sup>40</sup> Huling and Messing (1991)
- <sup>41</sup> Taylor, A.; Holland, D. J. *Non-Cryst. Solids* 1993, 152, 1.

- 
- <sup>42</sup> . S. Prochazka and F.J. Klug, Infrared-transparent mullite ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 66, 874–880 (1983).
- <sup>43</sup> Guse and Saalfeld , MULLITE SINGLE CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION, CerAmerican Trans. Vol 6, 73-101, (1990)
- <sup>44</sup> SHINDO ISAM, THE MELTING NATURE AND GROWTH OF MULLITE SINGLE CRYSTALS BY THE MODIFIED FLOATING ZONE METHOD, CerAmerican Trans., vol 6, 103-113, (1990)
- <sup>45</sup> Shyan-Lung Chung, Yu-Cheng Sheu and Ming-Shyong Tsai, Formation of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2SiO<sub>2</sub> Particles in a Counterflow Diffusion Flame, Volume 75, Issue 1, pages 117–123, January 1992
- Saburo Hori, Ryuichi Kurita, Mullite-alumina composite sintered body and process for producing the same, Patent US 4960738 A & Characterization and sintering of alumina-silica powders formed by CVD (1990)
- <sup>46</sup>
- <sup>47</sup> Armas et al., "Low-pressure Chemical Vapor deposition of mullite layers using cold-wall reactor", Surface and Coatings Technology, vol. 141, 2001
- <sup>48</sup> Hou et al. 1999
- <sup>49</sup> Sotirchos, S.V.; Nitodas, S.F., Factors influencing the preparation of mullite coatings from metal chloride mixtures in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, Journal of Crystal Growth, Volume 234, Number 2, January 2002 , pp. 569-583(15)
- <sup>50</sup> [http://www.sasoltechdata.com/tds/PURALOX\\_CATALOX.pdf](http://www.sasoltechdata.com/tds/PURALOX_CATALOX.pdf)
- <sup>51</sup> E. Bernardo, P. Colombo, E. Pippel, J. Woltersdorf, "Novel Mullite Synthesis Based on Alumina Nanoparticles and a Pre ceramic Polymer", J. Am. Ceram. Soc., 89 [5] 1577-1583 (2006)
- <sup>52</sup> Laura Fiocco, Tesi di laurea magistrale, *Bioceramici porosi da polimeri preceramici e fillers*
- <sup>53</sup> E. Bernardo, P. Colombo, S. Hampshire, "Advanced ceramics from a pre ceramic polymer and nano-fillers", J. Eur. Ceram. Soc., 29, 843-849 (2009)
- <sup>54</sup> Guglielmi, "Scienza e tecnologia dei materiali ceramici"
- <sup>55</sup> Rafael Barea, Maria I. Osendi, Pilar Miranzo, "Fabrication of Highly Porous Mullite Materials", J. Am. Ceram. Soc., 88 [3] 777–779 (2005)
- <sup>56</sup> J.H. She, T. Ohji, Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 610–614
- <sup>57</sup> E. Pivinskii, V.A. Bevz, R.G. Makarenkova "production and properties of mullite foam ceramic", UDC 666.762.14-127o001.5

<sup>58</sup> Andre´ R. Studart, w Urs T. Gonzenbach, Elena Tervoort, and Ludwig J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [6] 1771–1789 (2006)

<sup>59</sup> Kevin R. Brundage, Corning; David L. Hickman; Patent N0.: US 6,238,618 B1

<sup>60</sup> Francisco Jose Torres, Esther Ruiz de Sola, Javier Alarcòn, Effect of boron oxide on the microstructure of mullite-based glass-ceramic glazes for floor-tiles in the CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2285–2292



CAPITOLO 3

PROCEDURA SPERIMENTALE

CORDIERITE



### 3.1 INTRODUZIONE

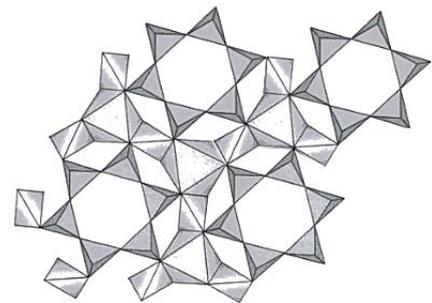
In questo capitolo si presenta l'altro macro sistema oggetto di studio nella presente tesi, la cordierite. Al solito, se ne darà una breve panoramica generale descrivendone le proprietà ed i principali ambiti applicativi.

Seguendo uno schema di lavoro parallelo a quanto già visto nel caso dei campioni a base di mullite, anche gli studi inerenti ceramici a base di cordierite avranno come principio base l'utilizzo di polimeri preceramici (cfr. §1.1). Anche qui infatti si analizzeranno dapprima i campioni densi attraverso diffrattometria, picnometria e misura della resistenza meccanica a compressione, per poi dedicarsi allo studio di ceramici cellulari – nel caso particolare, autoschiumanti – similmente a quanto visto al § 2.4.

Infine, anche in questo capitolo ci si è dedicati alla realizzazione di un composto ceramico a base di cordierite da cui ottenere oggetti tridimensionali (a struttura reticolo-cellulare) tramite stampaggio indiretto 3D. Il composto individuato in questo caso è la cordierite-bonded zircon (CBZ), composto utilizzato in numerose applicazioni (specie substrati per metalli, grazie alla possibilità di modificare il CTE in funzione della composizione) e già oggetto di studio <sup>[61][62]</sup>.

### 3.2 CORDIERITE E SUE PROPRIETÀ

Con il termine cordierite si indica un magnesio-alluminosilicato di formula  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ , la cui complessa struttura cristallina è rappresentata nella figura a lato.



Questo silicato, è caratterizzato dal basso coefficiente di dilatazione termica e la buona stabilità termica, unite alla buona resistenza alla corrosione ne fanno un materiale molto utilizzato nella produzione di refrattari e componenti ad alta temperatura, soggetti a picchi di temperatura fino a  $1300^\circ\text{C}$  e notevoli sbalzi termici, sia pura che in abbinamento con altri ceramici. <sup>[61]</sup> Esempi di applicazioni sono i supporti per componenti elettronici ad alta potenza (soggetti a impegnativi cicli di riscaldamento/raffreddamento), filtri per metalli fusi e trattamento di fluidi in temperatura in impianti chimici, scambiatori di calore in turbine a gas, isolanti termo-elettrici. Tra i vari ambiti applicativi, va poi sottolineato quello relativo all'industria *automotive*, avendo una lunga tradizione nella produzione di filtri ceramici per motori diesel.

La cordierite può essere prodotta attraverso diverse metodologie, la più importante delle quali è rappresentata dalla sinterizzazione ad alte temperature di diverse miscele di composti inorganici come ossidi, idrossidi, argille. <sup>[63][64]</sup>

Inoltre, è stata dimostrata la possibilità di ottenere cordierite omogenea e ad elevata purezza attraverso la sintesi sol-gel <sup>[63][65][66]</sup>, sebbene il costo relativamente elevato dei reagenti e solventi utilizzati in questo tipo di processi si scontri con i prezzi contenuti con cui vengono commercializzati i prodotti finiti. Un altro metodo, utilizzato in particolare per la realizzazione di rivestimenti ceramici, è rappresentato dalla tecnica plasma spaying. <sup>[67]</sup>

In base a quanto detto si può capire come negli ultimi anni si siano studiate nuove tecniche di produzione, ed in si è assistito ad un crescente interesse per le metodologie basate sui polimeri preceramici. <sup>[3][68]</sup>

Nella prossima sezione verranno presentati proprio i risultati ottenuti con questo tipo di tecnologia, analizzando diversi composti ceramici a base di cordierite.

### 3.3 CAMPIONI DENSI

#### 3.3.1 CORDIERITE STECHIOMETRICA DA MK

Il polimero precursore SILRES<sup>®</sup> MK, descritto al §1.4.2, è stato additivato con particelle micrometriche di  $\gamma$  allumina (SASOL Puralox<sup>®</sup> Th 100/150) e di idrossido di magnesio (Bitossi). L'utilizzo dell'idrossido in sostituzione dell'ossido è da attribuirsi alla minor reattività di quest'ultimo nei confronti della silice residua. (cfr. fig. 3.4).

Ricordando la resa ceramica del precursore, pari all' 84%, sono state calcolate le frazioni ponderali dei singoli reagenti secondo quanto riportato in tabella 3.1.

Tab. 3.1

Reagente	Frazione Ponderale	
MK	52,675	(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,125	(%)
Mg(OH) <sub>2</sub>	17,2	(%)

La procedura per l'ottenimento di una miscela omogenea di polveri non differisce da quella esposta al precedente capitolo: le polveri, una volta pesate e miscelate, sono state disciolte in una soluzione contenente acetone, quest'ultimo in rapporto di 2cc per ogni gr. di polvere. Il tutto è stato poi posto in agitazione per 20' con l'utilizzo di ancoretta e agitatore magnetico, e successivamente sottoposto a riscaldamento in stufa (2h a 60°C) per la rimozione del solvente. La miscela, una volta essiccata, è stata sottoposta a macinazione manuale e pressata a freddo (~111MPa) fino ad ottenere campioni discoidali, di diametro 30mm e altezza 2mm, utilizzati in questa prima fase di studio per la verifica della struttura e delle fasi ottenibili in seguito a ceramizzazione.

I trattamenti di reticolazione e ceramizzazione, svolti in sequenza come nel caso precedente, sono stati effettuati sottoponendo i campioni preparati ad un riscaldamento di 10°/m fino ad una temperatura di 1350°C, e mantenendoli a tale temperatura per 3h.

Questa temperatura di processo è stata scelta dopo aver analizzato tramite TGA e DTA un campione prodotto con Silres<sup>®</sup> MK e polveri micrometriche di Mg(OH)<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Queste analisi sono state fatte sottoponendo il suddetto campione ad un riscaldamento in un range di temperature fino a 1400°C, in aria.



I campioni realizzati sono stati quindi analizzati attraverso un diffrattometro a raggi x (*Bruker AXS D8*, §5.4) ottenendo per ciascuno di essi lo spettro riportato in figura 3.2, dove lo spettro scelto come riferimento è quello relativo al record #00-084-1221 nel database ICDD PDF-2 (International Center for Diffraction Data, USA).

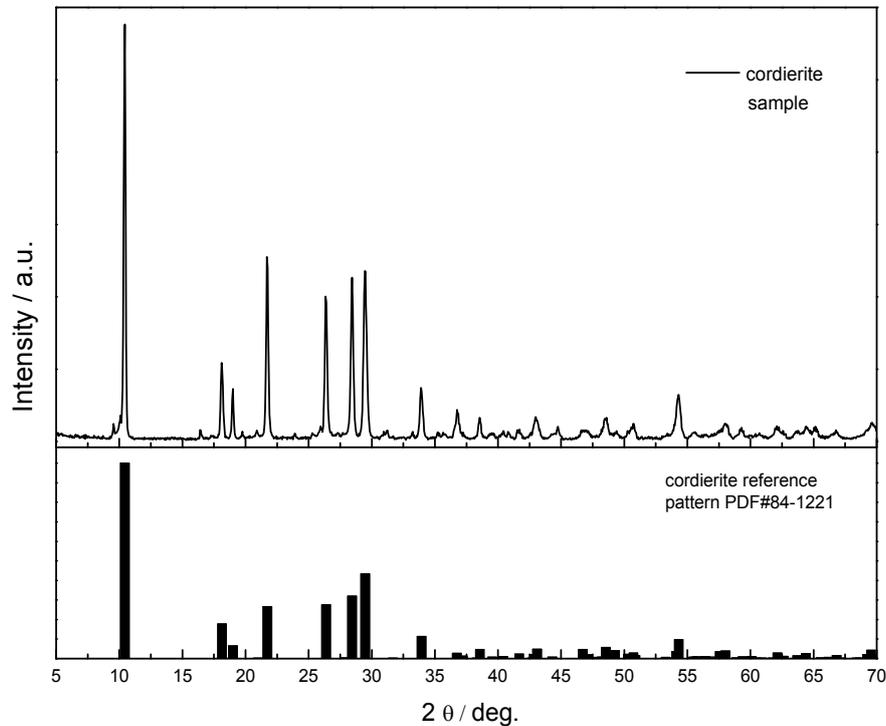


Fig. 3.2

E' immediato notare l'ottima corrispondenza tra i picchi dello spettro di riferimento e quelli relativi ai campioni realizzati, caratterizzati dalla presenza della sola fase cordieritica. Anche in questo caso quindi, così come visto al §2.3.1, l'utilizzo della tecnica PDC garantisce una ottima resa, portando all'ottenimento di fasi assoluta purezza. Con l'ausilio del software di analisi dati *Match!* (Crystal Impact GbR) si è cercato di dare una stima circa la frazione ponderale occupata dalla fase cordieritica, scegliendo per quest'ultima il riferimento #00-084-1221 e per l'eventuale fase cristobalite (un indicatore della presenza di precursori non reagiti) il riferimento #00-082-0512. I risultati dell'analisi sono riportati in figura 3.3.

Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)
--	--	Experimental pattern: (1350_3h_powder_20agomgoh.dat)	1.0000	1.0000	1.0000	--
<b>00-084-1221</b>	<b>Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub></b>	<b>Magnesium Aluminum Silicate (Cordierite)</b>	<b>0.6521</b>	<b>0.9882</b>	<b>1.1087</b>	<b>98.5</b>
00-082-0512	Si O <sub>2</sub>	Silicon Oxide (Cristobalite)	0.3469	0.9142	0.0538	1.5

Fig. 3.3

Si ricorda, con riferimento alla figura 3.4, che la scelta di utilizzare l'idrossido e non l'ossido di magnesio è dovuta alla minore reattività di quest'ultimo, che si riflette sulla quantità sensibilmente maggiore di mullite residua, come risulta visibile osservando l'intensità del relativo picco ( $\sim 21,75^\circ$ ), e come hanno confermato anche successive analisi svolte con il software *Match!*.

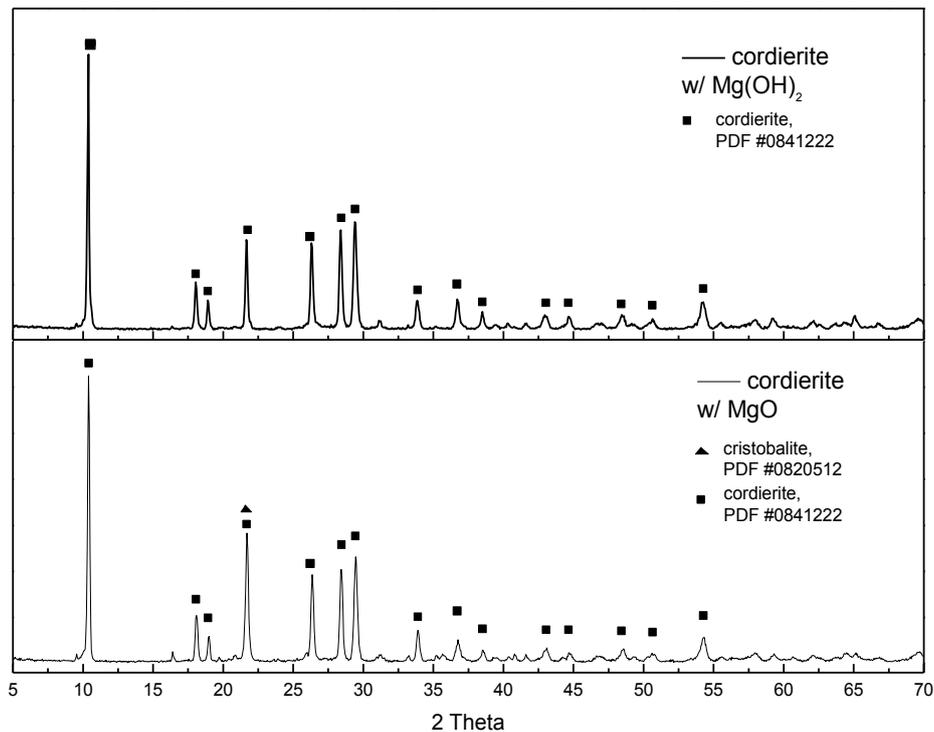


Fig. 3.4a

Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)
--	--	Experimental pattern: SRM 1976 (1350_3h_powder_20agomgoh.raw)	1.0000	1.0000	1.0000	--
00-084-1221	Mg2 Al4 Si5 O18	Magnesium Aluminum Silicate (Cordierite)	0.5946	0.9800	1.1081	93.3
00-082-0512	Si O2	Silicon Oxide (Cristobalite)	0.2469	0.8879	0.1991	6.7

Fig. 3.4b

Utilizzando campioni di cordierite a base quadrata, prodotti nel modo appena descritto, è stata fatta una caratterizzazione meccanica attraverso misure di resistenza a compressione. In questo modo, si è voluto determinare l'influenza della microstruttura ottenibile con PDC sulle proprietà meccaniche dell'oggetto prodotto, mettendola in relazione con i dati di letteratura. Le misure di resistenza sono state effettuate con una Instron 1121 UTM (Instron, Danvers, MA), con una velocità di deformazione imposta pari a 10mm/min e cella di carico da 100 KN.

I campioni utilizzati in questa analisi presentano come detto una geometria quadrata (6mmx6mm), per cui l'area complessiva A su cui si fa riferimento per la determinazione della resistenza a compressione è pari a 36mm<sup>2</sup>. Il risultato delle prove di caratterizzazione meccanica, sempre svolte su una base significativa di 20 campioni, sono sotto riportate in tabella 3.2.

Tab 3.2. campioni quadrati di area A= 36 mm<sup>2</sup>

Campione	Resistenza a compressione [MPa]		
1	80,5	11	105,6
2	90,6	12	100,2
3	110	13	87,1
4	102	14	86,0
5	100	15	91,5
6	89,7	16	94,3
7	80,6	17	90,5
8	83,5	18	81,9,
9	87,2	19	92,7
10	91,5	20	97,5

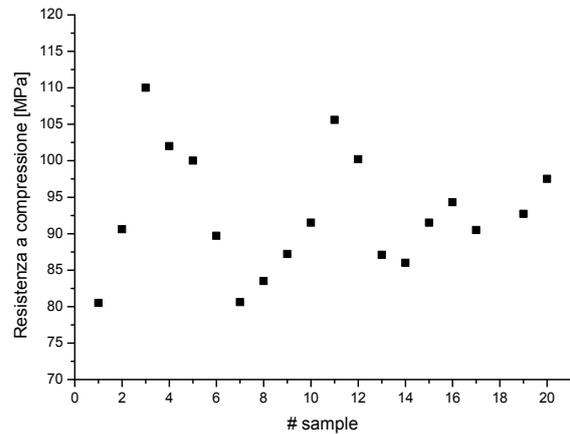


Fig. 3.6a

Infine, come ultima prova di caratterizzazione riguardante i campioni massivi, si propongono i risultati ottenuti con un'analisi picnometrica. Come specificato al §5.1, sottoponendo a misurazione sia i campioni massivi che le polveri ottenute per macinazione, si è potuto stabilire la densità media raggiungibile con le condizioni di processo descritte, e quindi dare anche una stima della porosità, sia aperta che chiusa. La distribuzione delle densità dei campioni massivi è riportata in figura 3.6b, mentre quella relativa alle rispettive polveri è riportata in figura 3.8. I dati effettivi numerici, compreso il calcolo della relativa porosità, è riportato per ciascun campione nelle tabelle 3.3a,b,c, accompagnate dai relativi grafici rappresentanti la distribuzione dei dati.

Tab 3.3.a campioni massivi - picnometro

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]		
1	2,8244	11	2,8497
2	2,8321	12	2,8506
3	2,8528	13	2,8575
4	2,8615	14	2,8525
5	2,8601	15	2,8650
6	2,8527	16	2,8438
7	2,8541	17	2,8442
8	2,8436	18	2,8312
9	2,8560	19	2,8506
10	2,8535	20	2,8557

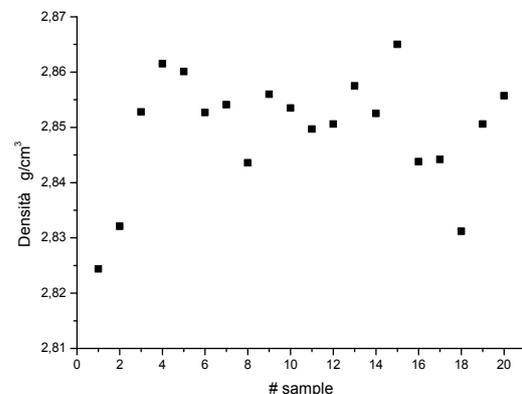


Fig. 3.6b

Tab 3.3.b polveri - picnometro

Campione	Densità	[g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,9244	11	2,9197
2	2,9251	12	2,9110
3	2,9128	13	2,9245
4	2,9215	14	2,9255
5	2,9101	15	2,9220
6	2,9227	16	2,9158
7	2,9011	17	2,9172
8	2,9236	18	2,9210
9	2,9160	19	2,9206
10	2,9135	20	2,9357

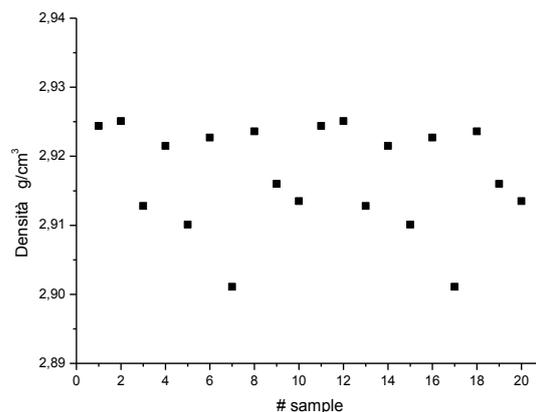


Fig. 3.6c

Tab 3.3c. campioni massivi - metodo archimede

Campione	Densità	[g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,8326	11	2,8510
2	2,8431	12	2,8566
3	2,8618	13	2,8635
4	2,8635	14	2,8650
5	2,8671	15	2,8710
6	2,8587	16	2,8638
7	2,8621	17	2,8532
8	2,8646	18	2,8382
9	2,8670	19	2,8616
10	2,8655	20	2,8657

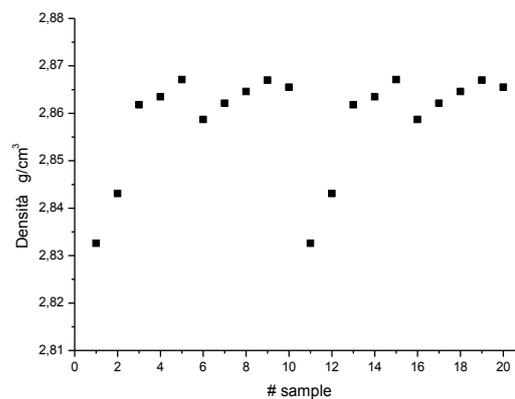


Fig. 3.6d

I valori ottenuti mostrano una porosità totale prossima ad uno, come lecito attendersi, segno che i parametri di processo impostati (non ultima la pressione di formatura) garantiscono l'ottenimento di campioni ottimamente densificati, privi di cricche e fessurazioni.

Anche in questo caso quindi è stata verificata la possibilità di ottenere campioni densi di cordierite con grande purezza partendo da precursori polimerici liquidi e fillers, e avendo identificato gli ottimali parametri di processo, ci si è dedicati allo studio di un ulteriore sistema, un composto bifasico cordierite-zircone.

### 3.3.2 CORDIERITE-BONDED ZIRCON – CBZ

In questo capitolo si descrive il sistema costituito da una miscela di zircone ( $ZrSiO_4$ , Bitossi) e cordierite, secondo la composizione riportata in tabella 3.4.

Tab. 3.4

Reagente	Frazione Ponderale	
MK	5,747	(%)
$Al_2O_3$	3,2758	(%)
$Mg(OH)_2$	1,8965	(%)
Zircone	89,08	(%)

Anche questo tipo di miscela, come quella presentata nel capitolo relativo alla mullite, è stata pensata per essere poi processata con stampaggio indiretto 3D, nell'ambito di una collaborazione con l'istituto federale di ricerche e prove sui materiali di Berlino (BAM).

Come visto al §2.3.3, il requisito principale richiesto per rientrare nelle condizioni di stampabilità è dato dalla percentuale volumetrica di silicone nella miscela, che non deve essere maggiore del 20%. Oltre a questo, si ricorda, è di fondamentale importanza la granulometria delle polveri, che deve essere compresa tra 45  $\mu m$  e 90  $\mu m$  per consentire un'adeguata risoluzione dello stampato (cfr. §5.7).

Nel caso specifico, in modo analogo a quanto visto per la mullite, si è pensato di 'diluire' la miscela di polveri utilizzate per la produzione di cordierite con un inerte dotato di proprietà termiche affini, lo zircone.

Lo zircone presenta infatti un coefficiente di espansione termica molto simile rispetto a quello della cordierite ( $1,5 - 2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$  a  $T_{amb}$ ) contro i  $5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$  a  $T_{amb}$ <sup>[69]</sup> (cfr. §3.2).

Si tratta come detto di un'associazione già studiata, e di cui sono presenti già alcuni riferimenti in letteratura. In particolare, esistono diverse trattazioni circa la produzione di questo composto attraverso sinterizzazione di polveri<sup>[61][62]</sup>, metodo peraltro molto diffuso anche per la realizzazione su vasta scala di resistori.

La procedura sperimentale ha previsto la dissoluzione del silicone SILRES<sup>®</sup> MK e delle polveri di Mg(OH)<sub>2</sub> e allumina in acetone, e l'aggiunta *successiva* delle polveri di zirconio. Questo iter ha facilitato l'omogeneizzazione della miscela, dato che la presenza di una fase predominante (fase zirconio, 89% ponderale) può causare problemi di microsegregazione delle altre polveri (i precursori della fase cordieritica). La miscelazione è stata condotta con l'ausilio di un agitatore magnetico ed è stato utilizzato anche un bagno a ultrasuoni, il cui impiego non era stato ritenuto necessario nei casi sopra trattati (cfr.3.3.1), fino al raggiungimento di una dispersione priva di sedimentazione. Si è quindi provveduto all'evaporazione del solvente con il consueto trattamento in stufa (60°C per 2h) e la miscela omogenea ed essiccata è stata macinata e pressata a freddo per ottenere i campioni discoidali (30mm Ø x 2mm h) già utilizzati nella presente tesi per l'analisi delle fasi. Questi sono poi stati trattati termicamente in aria ad una temperatura di 1350°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e 2 ore di mantenimento. Analizzati con il diffrattometro, questi campioni hanno dato come risultato lo spettro riportato in figura 3.7

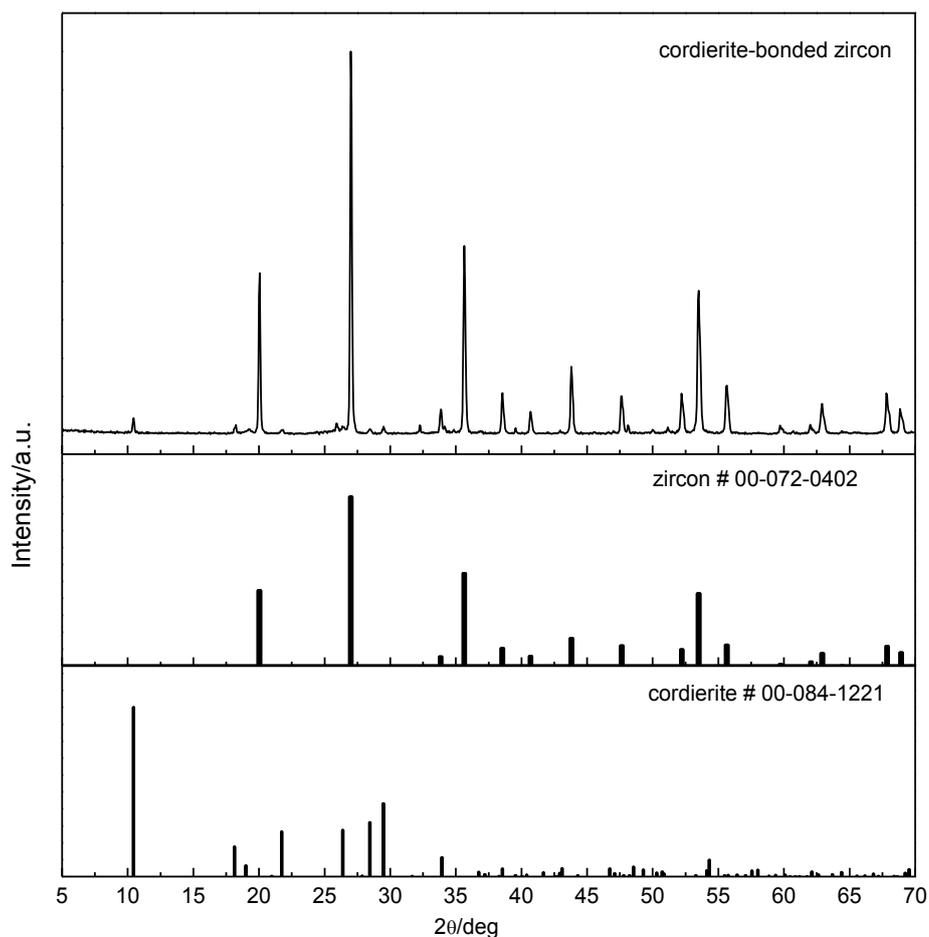


Fig. 3.7

Dal confronto con gli spettri di riferimento riportati (rispettivamente #00-072-0402 per lo zircono e #00-084-1221 per la cordierite) si può affermare che i campioni ceramizzati presentano come uniche fasi significative appunto cordierite (secondo quanto già visto al 3.3.1) e zircono. Quest'ultimo non si è dissociato, come è possibile notare dall'assenza di picchi corrispondenti all'ossido di zirconio ( $28.5^\circ$ ,  $30.2^\circ$  e  $31.5^\circ$ ). Sono necessarie infatti temperature maggiori unitamente all'aggiunta di opportuni fondenti (cfr. §2.3.2, mullite tenacizzata).

Può considerarsi quindi raggiunta una prima fase dello studio di questo composto, ovvero determinare i parametri di processo più adatti all'ottenimento di campioni privi di cricche caratterizzati da precise fasi e struttura cristallina.

Ancora una volta, sono stati ricavati dei dati relativi alla resistenza meccanica a compressione tramite *Instron 1121 UTM*, con cella di carico 50KN e velocità imposta di deformazione pari a 5mm/min, in modo da poter avere un confronto con dati disponibili in letteratura e pubblicazioni riguardanti questo composto ceramico. I valori di resistenza, relativi a campioni quadrati di area pari a  $36\text{mm}^2$  e altezza 2mm sono riportati in tabella 3.5. si sono attestati attorno ad un valor medio di Mpa.

 Tab 3.5 campioni con  $A=36\text{mm}^2$ 

Campione	Resistenza compressione [MPa]	
1	83,33	11 75,3
2	83,9	12 73,81
3	76,15	13 69,54
4	68,90	14 76,54
5	75,14	15 70,15
6	81,5	16 69,8
7	90,2	17 70,1
8	80,3	18 88,8
9	80,6	19 82
10	75,7	20 79,8

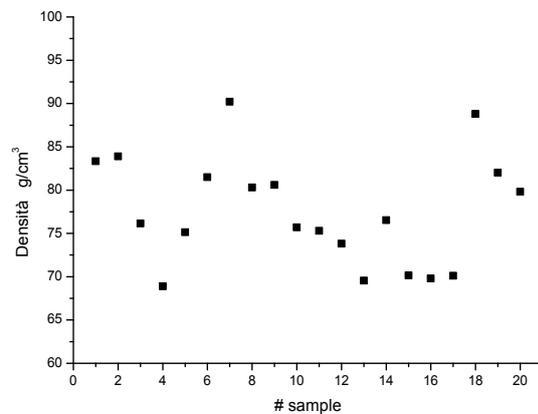


Fig. 3.8

Anche in questo caso, tramite l'applicazione di un'adeguata pressione e sfruttando i parametri di processo individuati, si riesce ad ottenere una ottima densificazione dei campioni finiti.

La porosità dei campioni massivi infatti è prossima allo zero, come testimoniano le misure di densità svolte con l'ausilio del picnometro, i cui dati sono riportati nelle tabelle 3.6a e 3.6b accompagnate dalle relative distribuzioni dei valori.

Tab 3.6a campioni massivi - picnometro

Campione	Densità		[g/cm <sup>3</sup> ]
1	4,235	11	4,2271
2	4,258	12	4,249
3	4,229	13	4,261
4	4,249	14	4,254
5	4,258	15	4,232
6	4,22	16	4,23
7	4,239	17	4,24
8	4,257	18	4,216
9	4,254	19	4,231
10	4,267	20	4,209

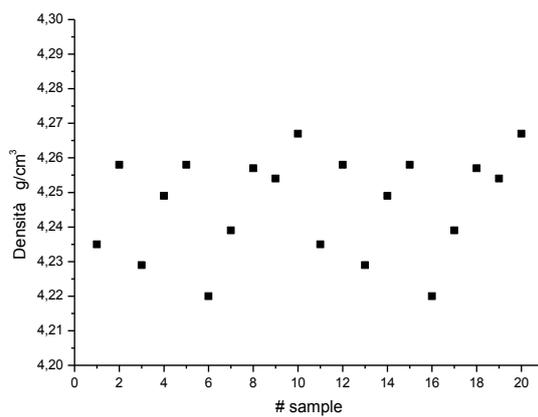


Fig. 3.9

Tab 3.6b polveri - picnometro

Campione	Densità		[g/cm <sup>3</sup> ]
1	4,292	11	4,321
2	4,348	12	4,329
3	4,279	13	4,311
4	4,289	14	4,314
5	4,298	15	4,302
6	4,291	16	4,308
7	4,390	17	4,304
8	4,317	18	4,306
9	4,304	19	4,321
10	4,297	20	4,311

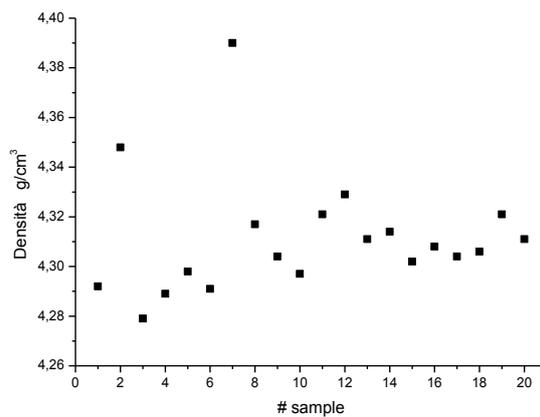


Fig. 3.10

### 3.4 COMPONENTI AD ALTA POROSITÀ - SCHIUME

Viene descritto in questo capitolo l'ultimo argomento di studio affrontato nel presente lavoro di tesi, ovvero l'ottenimento di componenti di cordierite con porosità maggiore del 50%, le cosiddette schiume.

In letteratura i sistemi base di cordierite sono stati molto studiati, non solo per le interessanti proprietà fisiche (in particolar modo termiche) discusse in precedenza (cfr. §3.2) ma anche per la particolare caratteristica di essere materiali autoschiumanti. Qualora non utilizzassero come precursori gli ossidi tal quali infatti, si possono impiegare come reagenti vari idrossidi ed alluminosilicati contenenti gruppi ossidrilici che in fase di reticolazione/ceramizzazione fungano da agenti schiumanti. Nel nostro caso, tale azione è affidata all'idrossido di magnesio  $Mg(OH)_2$ , scelta motivata peraltro dalla maggiore reattività di quest'ultimo rispetto all'ossido base (fig. 3.3) come già discusso al §3.3.1.

Non necessitando quindi di particolari agenti schiumanti come possono essere borace, carbonati o idrazina, nè di particolari tecniche come lo schiumaggio per gel casting o con utilizzo di elementi sacrificali (indirect foaming): nel seguito verranno quindi presentati campioni ottenuti attraverso il solo schiumaggio *diretto*, basato sul meccanismo qui descritto.

#### 3.4.1 SCHIUMAGGIO DIRETTO

##### 3.4.1.1 CORDIERITE DERIVATA DA H62C

Come primo tentativo, sono stati preparati campioni seguendo la stessa ricetta vista al §3.3.1, con la sola modifica del polimero utilizzato: come visto al §2.4.1.1 si è infatti utilizzato il precursore H62C, un polimero preceramico liquido descritto al §1.4.2. Essendo la sua resa ceramica inferiore rispetto a quanto osservato nel caso del SILRES<sup>®</sup> MK, si è resa necessaria una riformulazione delle frazioni ponderali dei reagenti, che nel caso in analisi sono riportati in tabella 3.7.

Tab. 3.7

Reagente	Frazione Ponderale	
H62C	61,736	(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,348	(%)
Mg(OH) <sub>2</sub>	13,916	(%)

Per la preparazione dei campioni è stato utilizzato il consueto metodo, già visto in precedenza per i campioni densi, §3.3.1. In questo caso però la quantità di acetone può essere ridotta

rispetto a quanto visto per i campioni massivi, data la grande frazione volumetrica occupata dal polimero che rende il composto facilmente miscelabile con agitatore magnetico anche in presenza di un quantitativo di solvente minore. Segue quindi un breve trattamento in stufa (sempre 60°C) per circa 1h, ottenendo una pasta molto viscosa, dissimile per comportamento reologico rispetto a quella descritta al §2.4.1 : la maggior quantità di precursore si riflette nell'elevata plasticità del composto, che risulta affine a quella del silicone stesso.

Questa maggior plasticità garantisce una finestra di tempo molto più ampia rispetto al caso della mullite, per la formatura dei campioni, anche con ridotte quantità di solvente.

E' necessario però anche in questo caso fare attenzione alla temperatura ed al tempo di essiccazione, in quanto un trattamento più spinto (i.e. 80° per 2h) provoca la formazione di 'isole' cristalline del tutto prive di solvente, con conseguente disomogeneità all'interno della pasta. Quest'ultima viene quindi formata ponendola in cilindri di alluminio ricavati manualmente in modo da generare, dopo trattamento di reticolazione, dei campioni circolari di altezza pari a circa 30mm e diametro 15mm.

Come visto al §2.4 la reticolazione di questo precursore avviene già a partire da 150°C, ma il rilascio di acqua da parte dell'idrossido non si ha prima dei 300°C, quindi si è scelta una temperatura che potesse generare contemporaneamente una dissociazione dei gruppi ossidrilici ed una veloce reticolazione, in modo da intrappolare nel network polimerico le bolle così create. La temperatura individuata è pari a 300°C, ed è stata raggiunta con due diverse modalità: inserimento diretto e riscaldamento progressivo (cfr.§ 2.4.1.1)

Nel caso del riscaldamento si è scelto un rate di 10°/min con partenza da temperatura ambiente. In entrambi i casi però, la temperatura massima è stata mantenuta per 30', per consentire una completa reticolazione del polimero.

Al termine del trattamento i campioni sono stati lasciati raffreddare lentamente onde evitare possibili shock termici, ed analizzati. Foto realizzate con l'ausilio di uno stereomicroscopio sono riportate in figura 3.12, relativamente ai campioni realizzati con inserimento diretto.

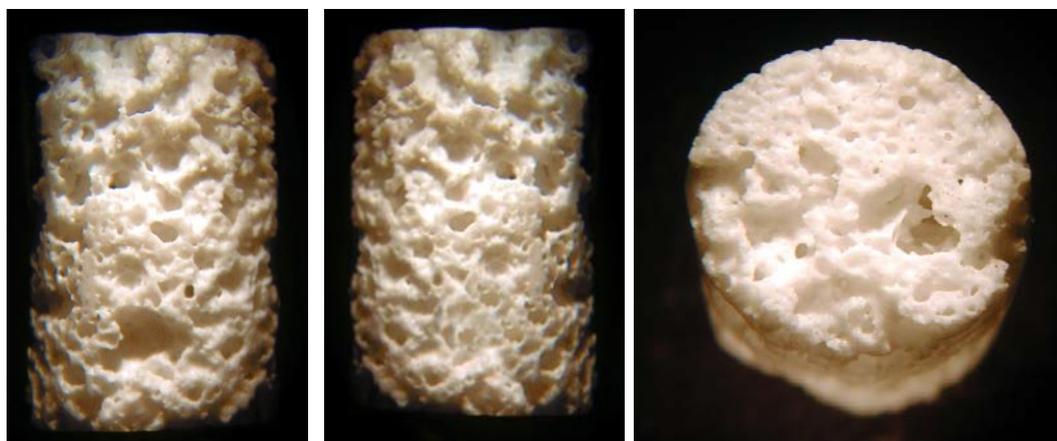


Fig. 3.12 campioni porosi realizzati con inserimento diretto a 300°C

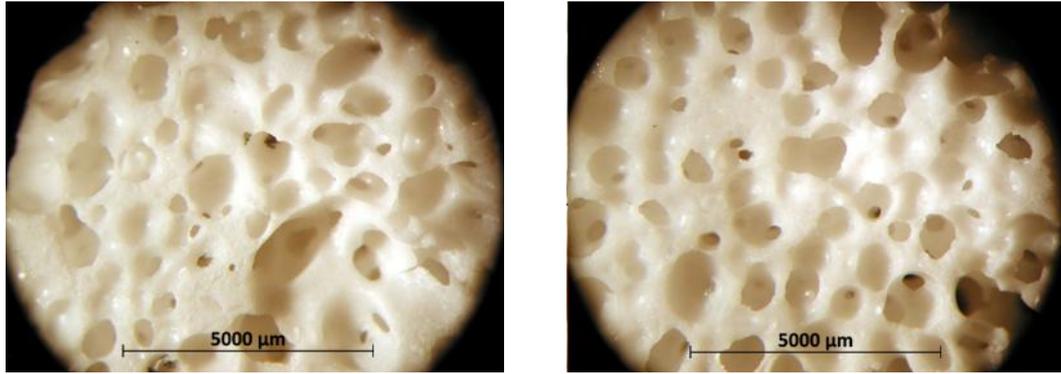


Fig. 3.13 A sinistra esempio di un campione ottenuto tramite riscaldamento progressivo, a destra un campione ottenuto con inserimento diretto

Entrambe le tipologie di campioni porosi si presentano prive di cricche, con una struttura cellulare caratterizzata da una porosità quasi completamente aperta. Pur non differendo sostanzialmente, si può affermare che, con riferimento alla figura 3.13, i campioni sottoposti a progressivo riscaldamento (sx) presentano una porosità più eterogenea, per forma e dimensioni, rispetto a quelli sottoposti ad inserimento diretto (dx). Inoltre, è stata riscontrata una dimensione diametrale dei pori mediamente maggiore, accompagnata da una maggiore frequenza circa la formazione di macroporosità (cfr. fig 3.13a).

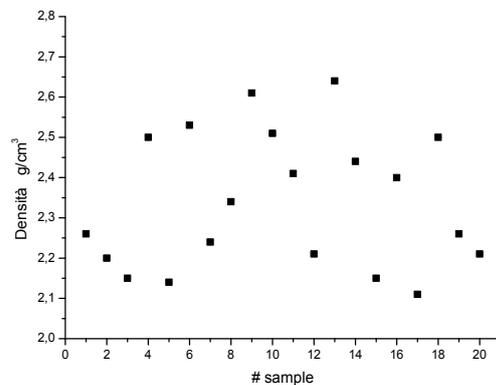
Si è proceduto quindi ad un'analisi più approfondita della porosità, sottoponendo i campioni ottenuti con schiumaggio diretto ad un'analisi picnometrica.

E' stata determinata la densità dei campioni massivi e delle polveri ricavate dalla loro macinazione, in modo da fornire una stima della frazione di porosità aperta e chiusa.

I risultati ottenuti con l'ausilio del picnometro, su un totale di 20 campioni, sono poi stati messi a confronto con quelli ottenibili tramite la tecnica cosiddetta di archimede (svolta su un numero minore di campioni). Le tabelle seguenti riportano i dati numerici ottenuti da queste analisi, mentre nelle rispettive figure si dà indicazione grafica della distribuzione dei valori riportati.

Tab 3.8a campioni con  $\Theta=15\text{mm}$

Campione	Resistenza compressione [MPa]	
1	2,26	11 2,41
2	2,20	12 2,21
3	2,15	13 2,64
4	2,50	14 2,44
5	2,14	15 2,15
6	2,53	16 2,4
7	2,24	17 2,11
8	2,34	18 2,50
9	2,61	19 2,26
10	2,51	20 2,21



Tab. 3.8b. campioni massivi – picnometro

Campion	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,5621	11 2,5571
2	2,5601	12 2,5510
3	2,5638	13 2,5550
4	2,5614	14 2,5516
5	2,5600	15 2,5650
6	2,5572	16 2,5518
7	2,5611	17 2,5542
8	2,5646	18 2,5510
9	2,5570	19 2,5606
10	2,5550	20 2,5600

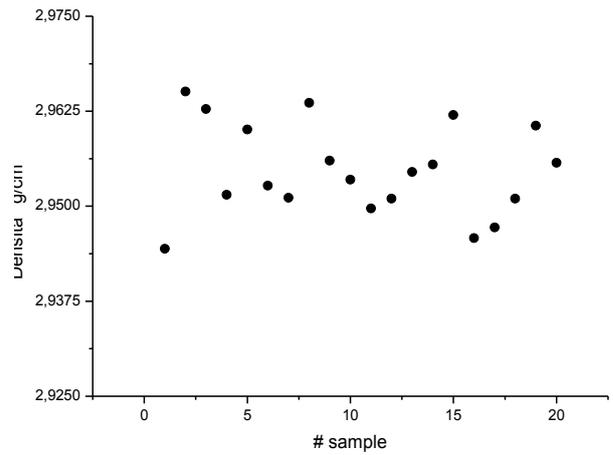


Fig. 3.14

Tab. 3.8c polveri – picnometro

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,9444	11 2,9497
2	2,9651	12 2,9510
3	2,9628	13 2,9545
4	2,9515	14 2,9555
5	2,9601	15 2,9620
6	2,9527	16 2,9458
7	2,9511	17 2,9472
8	2,9636	18 2,9510
9	2,9560	19 2,9606
10	2,9535	20 2,9557

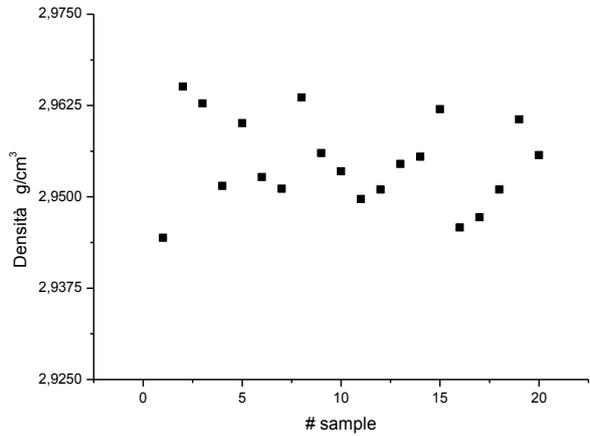


Fig. 3.15

Tab. 3.8d campioni massivi – archimede

Campione	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,5615	6 2,5623
2	2,5674	7 2,5700
3	2,5673	8 2,5663
4	2,5634	9 2,5810
5	2,5689	10 2,5644

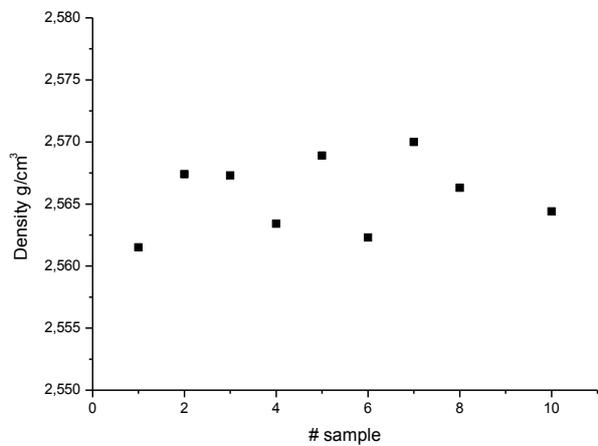


Fig. 3.16

Facendo riferimento ai dati di tab. 3.8b, risulta evidente come i diversi campioni prodotti con la metodologia descritta presentino una dispersione molto ristretta, che si attesta attorno ad un valore medio di 2,55798 g/cm<sup>3</sup>, indice di una buona riproducibilità del processo e dei risultati. Il valore trovato fa riferimento ad una densità *apparente*, in quanto stimata sulla base di un volume che è inevitabilmente alterato dalla presenza di porosità chiusa. Tale densità è assolutamente in linea con i valori standard per la cordierite, a ulteriore conferma dell'analisi diffrattometrica circa la completa cordieritizzazione dei reagenti utilizzati nel processo: eventuali frazioni di precursori non reagite (i.e. SiO<sub>2</sub>) darebbero infatti luogo ad una densità minore rispetto al valore teorico riportato. La bontà dell'analisi picnometrica è rimarcata dall'ottimo accordo che si ha utilizzando il metodo di archimede, stavolta su una ristretta popolazione di campioni. Come si ricorda al §5.1 i campioni sono stati pesati sia a secco che in immersione (dopo 2h di bollitura). Attraverso la relazione (5) si è quindi individuato il volume per ciascun campione, ottenendo i valori di densità riportati in tabella 3.8d. Questi, che si attestano attorno ad un valor medio di 2,56725 g/cm<sup>3</sup>, differiscono rispetto al valore ottenuto con analisi picnometrica solo dello 0,36%, a ulteriore conferma dei dati riportati. A questo punto è utile analizzare la densità di bulk, ovvero relativa alle polveri ottenute dalla macinazione dei suddetti campioni (tab3.8c). Il valor medio risulta pari a 2,95469, valore in linea con quanto riportato in letteratura per la cordierite stechiometrica. Questo valore non si discosta molto da quello ricavato nel caso dei campioni massivi, segno evidente che la porosità chiusa rappresenta una frazione assai ridotta della porosità totale. Volendo dare però una stima precisa circa la frazione di porosità chiusa, ci si avvale delle relazioni (3) (4).

$$f_{PA} = 1 - \frac{\rho_{geom}}{\rho_a} \quad (3) \quad f_{PC} = 1 - f_{PA} - \frac{\rho_{geom}}{\rho_{true}} \quad (4)$$

Conoscendo i valori della densità geometrica (riferiti alla medesima popolazione di campioni vista in precedenza, tab. 3.9b ) si è in grado di determinare per ciascuna campione la frazione di porosità aperta e chiusa, le cui percentuali sono riportate in tab. 3.10.

Tab. 3.10

Campione	Por. Tot. %	Por. Aperta	Por. Chiusa	Campione	Por. Tot. %	Por. Aperta	Por. Chiusa
1	69,01767	64,39469	4,622983	11	69,00333	64,24431	4,759021
2	69,50116	64,67634	4,824823	12	69,10004	64,25489	4,845153
3	69,33357	64,56101	4,772566	13	68,92489	64,06598	4,858907
4	69,27554	64,59622	4,67932	14	69,09786	64,20627	4,891587
5	69,38917	64,60503	4,784138	15	69,20932	64,44367	4,765652
6	69,07585	64,29308	4,782771	16	69,08394	64,31047	4,773465
8	69,01162	64,29276	4,718859	17	69,12261	64,37168	4,750926
7	69,38738	64,62467	4,762706	18	69,13864	64,29954	4,8391
9	69,08633	64,26249	4,823838	19	69,18195	64,36776	4,814192
10	68,90068	64,05016	4,850521	20	69,13138	64,36	4,771373

### 3.4.1.2 CORDIERITE DERIVATA DA MK

In quest'ultimo capitolo riguardante il sistema cordierite, viene presentata una metodologia di produzione di campioni altamente porosi, alternativa a quella descritta al §3.4.1.1

Si basa infatti sull'estrusione di polveri con aggiunta di CO<sub>2</sub> supercritica, in modo da ottenere un prodotto solido compatto in grado di dare, per *successivo* trattamento termico, una schiuma affatto simile per caratteristiche a quelle descritte nel precedente capitolo.

Nella loro preparazione è stato utilizzato il primo precursore analizzato in questa tesi, il SILRES® MK, un precursore solido sottoforma di polveri fini caratterizzato da un'elevata resa ceramica (1.4.2).

Nel precedente capitolo è stato descritto un sistema sostanzialmente bifasico - la pasta ottenuta miscelando H62C e fillers - caratterizzato da una viscosità tale da rendere possibile la formazione di bolle dovute al rilascio di acqua da parte di Mg(OH)<sub>2</sub>. In questo caso invece, si ha a che fare con un sistema completamente solido, che quindi mal si presta alla creazione di oggetti porosi, salvo aggiunta di agenti schiumanti o plastificanti. Nel presente esperimento quindi si propone un agente che racchiuda in sé entrambe le caratteristiche, la CO<sub>2</sub> supercritica. Il ruolo dell'anidride carbonica supercritica è infatti duplice: da un lato permette la processabilità delle polveri utilizzate (cfr. tab) agendo come plastificante nel processo estrusivo, dall'altro garantisce un'ulteriore azione schiumante (in aggiunta a Mg(OH)<sub>2</sub>) durante la successiva fase di ceramizzazione dell'estruso.

Per confronto, sono stati prodotti anche campioni senza CO<sub>2</sub>, in modo da stabilire se la sola presenza dell'idrossido fosse sufficiente a garantire un prodotto altamente poroso come visto nel caso dei campioni realizzati con H62C.

La composizione delle polveri reagenti segue quanto già riportato in tabella 3.1 relativamente ai campioni densi. Le polveri, una volta pesate ed omogeneizzate, sono state utilizzate per caricare un estrusore bivate co-rotante (Thermo Prism Ltd., UK, §5.7). La geometria delle viti, dotate di appositi elementi miscelatori (fig.) assicura un'efficace - ed ulteriore - omogeneizzazione della miscela di polveri inserita. L'estrusore, la cui temperatura in prossimità dello stampo è di 75°C opera con velocità di rotazione pari 250rpm. I campioni, come detto, sono stati prodotti sia con CO<sub>2</sub> che senza, ma per entrambi si è scelto di utilizzare un additivo (paraffina) per favorire il processo estrusivo stesso, in modo da diminuire la viscosità del sistema.

Nel caso si utilizzi CO<sub>2</sub> supercritica, l'iniezione avviene in una zona ben precisa dell'estrusore, a circa 70cm dalla tramoggia di carico, ad una temperatura di 35°C e mantenendo una pressione maggiore (8,3 MPa) di quella critica per la CO<sub>2</sub> (7,38MPa). Altro parametro importante risulta essere la quantità di CO<sub>2</sub> iniettata, pari a 10 ml min<sup>-1</sup>. Questo valore deve essere stabilito per via sperimentale, e risulta fondamentale per ottenere un corretto ricircolo e omogeneizzazione della CO<sub>2</sub> all'interno del materiale, laddove una quantità di anidride carbonica eccessiva si traduce in una fuoriuscita della stessa dalla tramoggia di carico. Con queste condizioni si ottiene un efficace miscelazione della CO<sub>2</sub> con il flusso di polveri processate (cfr. fig.3.17)

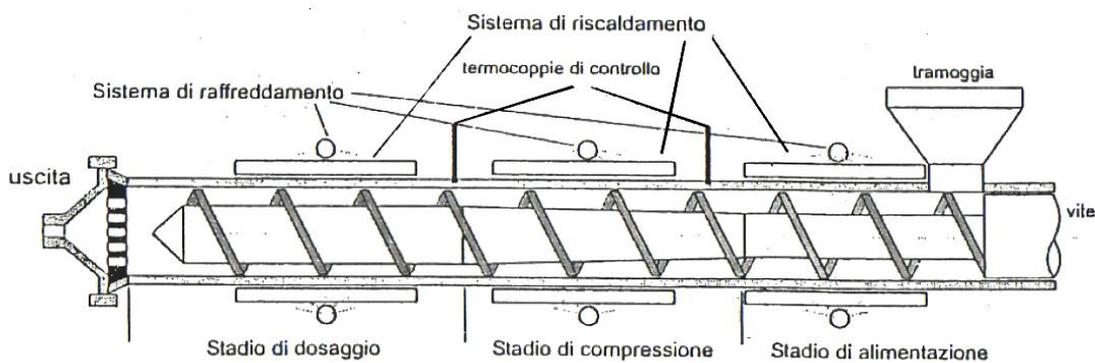


Fig. 3.17A Rappresentazione schematica dell'estrusore bivate utilizzato.

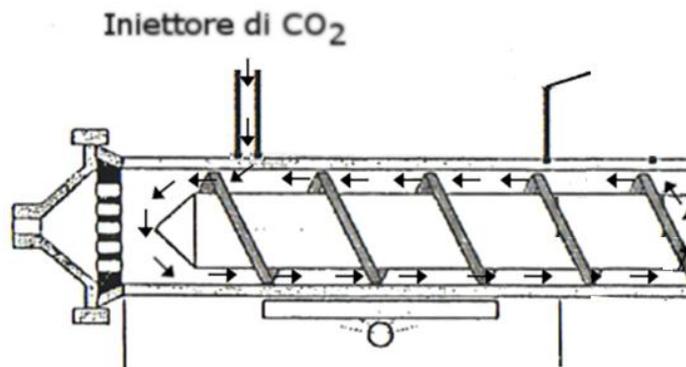


Fig. 3.17B Rappresentazione schematica dell'estrusore bivate utilizzato.

Il materiale estruso, ottenuto con pezzatura variabile (diametri ~30mm) , è stato quindi macinato manualmente e la polvere ottenuta è stata posta senza ulteriori manipolazioni in cilindri ricavati manualmente da fogli di alluminio. Il trattamento termico cui sono stati successivamente sottoposti non differisce da quello visto nel capitolo precedente per i

campioni ottenuti da silicone H62C. Si ha una prima fase di reticolazione che avviene per inserimento diretto a 300°C, a seguito della quale i campioni acquisiscono una resistenza meccanica tale da consentire la loro estrazione dai campioni. Si procede quindi, dopo averli raffreddati a temperatura ambiente, ad un riscaldamento progressivo fino a 1350°C, con rate di 10°/min. I campioni così preparati sono stati analizzati con l'ausilio di uno stereomicroscopio (5.8) per studiarne la microstruttura, riportata in figura.

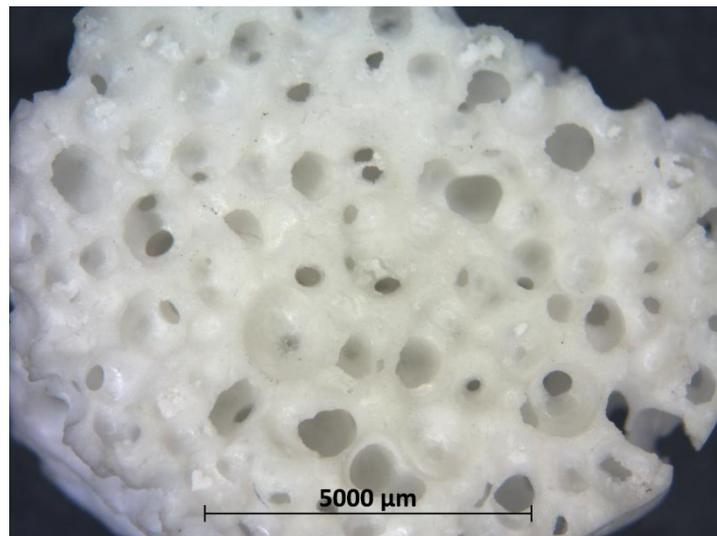


Fig. 3.18. Immagini di un campione ottenuto a partire da estruso, in particolare realizzato con l'ausilio di CO<sub>2</sub>.

Come si vede dalle immagini riportate, la microstruttura, la dimensione della porosità e la sua distribuzione sono comparabili con quanto visto nei campioni precedentemente descritti (fig. 3.12).

I campioni sono stati quindi sottoposti ad analisi picnometrica per determinarne densità e porosità, effettuando al termine delle misurazioni anche una valutazione sulla densità delle polveri (densità *di bulk*).

Tab.3.11a massivi – picnometro

Campione	Densità	[g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,5808	11	2,5940
2	2,5891	12	2,5871
3	2,5828	13	2,5815
4	2,5815	14	2,5875
5	2,5891	15	2,5920
6	2,5827	16	2,6058
7	2,5811	17	2,5899
8	2,6006	18	2,5910
9	2,5870	19	2,5806
10	2,5935	20	2,5797

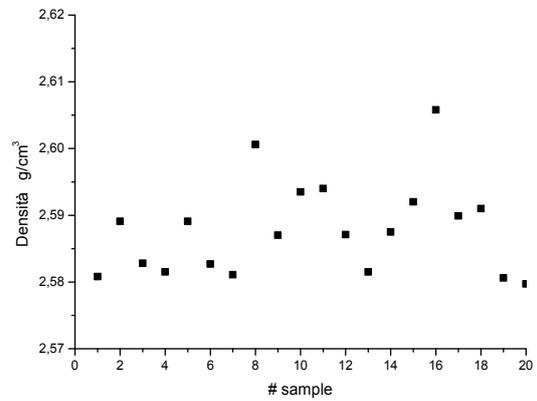


Fig. 3.19

Tab.3.11b polveri – picnometro

Campione	Densità	[g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,9212	11	2,9410
2	2,9321	12	2,9450
3	2,9318	13	2,9475
4	2,9325	14	2,9465
5	2,9321	15	2,9568
6	2,9480	16	2,9321
7	2,9356	17	2,9412
8	2,9476	18	2,9437
9	2,9461	19	2,9513
10	2,9475	20	2,9497

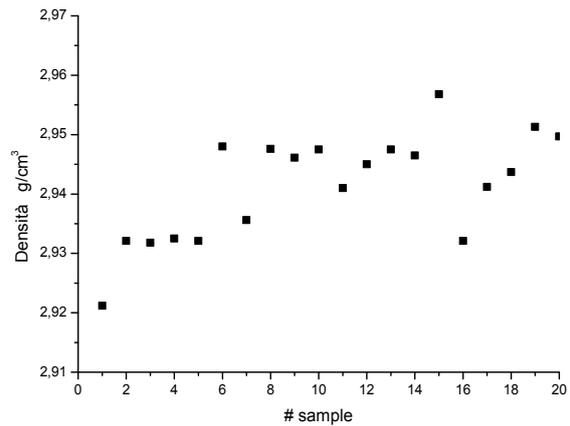


Fig. 3.20

Tab.3.11c campioni massivi – archimede

Campione	Densità	[g/cm <sup>3</sup> ]	
1	2,5894	6	2,5817
2	2,5851	7	2,5710
3	2,5728	8	2,5842
4	2,5713	9	2,5699
5	2,5835	10	2,5727

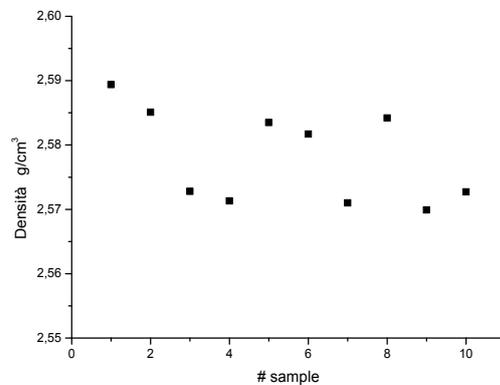


Fig. 3.21

Tab. 3.10

Campione	Por. Tot. %	Por. Aperta	Por. Chiusa	Campione	Por. Tot. %	Por. Aperta	Por. Chiusa
1	67,21212	62,59275	4,619371	11	66,77901	62,22361	4,5554
2	66,95155	62,15211	4,799435	12	66,84926	62,1863	4,662964
3	67,4952	62,71286	4,782339	13	66,91454	62,13403	4,780507
4	67,01842	62,29125	4,727168	14	67,06306	62,37869	4,684365
5	67,32988	62,64848	4,681401	15	69,55265	65,20639	4,346265
6	66,75936	61,99727	4,762085	16	66,59957	62,24154	4,358027
8	67,17581	62,47047	4,705339	17	66,88709	62,31887	4,568223
7	66,61016	61,9495	4,66066	18	67,33801	62,79987	4,538139
9	67,12153	62,43187	4,689662	19	67,49818	62,7122	4,785977
10	66,74016	62,12341	4,61675	20	67,60966	62,88866	4,721001

## BIBLIOGRAFIA

---

<sup>61</sup> James D. Hodge, Zircon-cordierite composite ceramic, US4576919 A

<sup>62</sup> En-Hai Sun, Takafumi Kusunose, Tohru Sekino, Fabrication and Characterization of Cordierite/Zircon Composites by Reaction Sintering: Formation Mechanism of Zircon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [6] 1430–34 (2002)

<sup>63</sup> A. Menchi and A. Scian, “Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique”, *Mater. Lett.*, 59 [21] 2664–2667 (2005).

<sup>64</sup> En-Hai Sun, Takafumi Kusunose, Tohru Sekino, and Koichi Niihara, Fabrication and Characterization of Cordierite/Zircon Composites by Reaction Sintering: Formation Mechanism of Zircon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [6] 1430–34 (2002)

<sup>65</sup> L. Radev, B. Samuneva, I. Mihailova, L. Pavlova and E. Kashchieva, “Sol-gel synthesis and structure of cordierite/tialite glass-ceramics”, *Processing and Application of Ceramics*, [3] 125–130 (2009).

<sup>66</sup> SUSANTA KUMAR SAHA, P.PRAMANIK, Aqueous sol-gel synthesis of cordierite and cordierite-zirconia composite powders, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 2855–2858

<sup>67</sup> P. Rohan, K. Neufuss, J. Matejíček, Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying, *Ceramics International* 30 (2004) 597–603

<sup>68</sup> Elisabete Ribeiro, Nuno Correia, Joao Miguel Silva, Fernando A. Costa, Manufacture of cordierite foams by direct foaming

<sup>69</sup> Lech Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings* (book)

CAPITOLO 4

CARATTERIZZAZIONE E  
STRUMENTAZIONE



## 4.1 MISURE DI DENSITÀ

La densità dei campioni formati è stata calcolata con due diverse metodologie: nel primo caso ci si è avvalsi dell'ausilio di un picnometro ad elio AccuPyc 1330 (Micromeritics), mentre nel secondo caso è stata utilizzata la tecnica di archimede. Questo, unito alla misure di densità geometrica e all'analisi picnometria effettuata sulle polveri dei campioni ceramizzati, ha permesso di fornire una stima della densificazione e della porosità (aperta e chiusa) che è possibile ottenere con i vari metodi proposti.

### 4.1.1 DENSITÀ GEOMETRICA

Questa densità, di semplice determinazione, viene comunemente definita di volume o bulk, ed indicata con il simbolo  $\rho_g$ .

La misurazione della densità geometrica prevede la realizzazione di una sezione con forma regolare precisa e ben definita del provino. Viene in seguito misurata la massa dello stesso utilizzando una bilancia elettronica di precisione, e si ricavano le dimensioni che lo caratterizzano, utilizzando un calibro elettronico, al fine di poterne calcolare il volume.

Utilizzando la semplice equazione:

$$\rho_{geom} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Si ottiene un valore di densità fittizio, in quanto nella suddetta misurazione viene inclusa sia la porosità aperta che chiusa.

### 4.1.2 DENSITÀ PICNOMETRICA

La densità picnometrica, più precisa di quella geometrica, viene determinata tramite l'uso di un picnometro ad elio modello AccuPyc 1330. Tramite questo strumento è possibile determinare due tipi di densità di grande importanza per i campioni considerati in questo studio, ovvero la densità apparente (simbolo  $\rho_a$ ), e la densità vera ( $\rho_{true}$ ).

$$\rho_a = \frac{m}{V - V_{PA}} \quad \rho_{true} = \frac{m}{V - V_{PA} - V_{PC}} \quad (2)$$

Dove si è indicato con  $V_{PA}$  e  $V_{PC}$  rispettivamente il volume occupato dalla porosità aperta e da quella chiusa. La prima, eseguita su campioni massivi, fa riferimento al volume occupato dai pori chiusi e dal materiale, mentre la seconda si esegue sulle polveri dopo aver macinato i medesimi campioni. Quest'ultima quindi, non tenendo conto della porosità del materiale, risulta la densità numericamente più affine a quella del materiale tal quale (ovvero delle fasi che lo compongono). Da questi valori e quindi possibile ricavare i valori di porosità aperta, totale e chiusa, tramite le seguenti formule:

$$f_{PA} = 1 - \frac{\rho_{geom}}{\rho_a} \quad (3)$$

$$f_{PC} = 1 - f_{PA} - \frac{\rho_{geom}}{\rho_{true}} \quad (4)$$

Dove con  $f_{PA}$  e  $f_{PC}$  si indica la frazione volumetrica relativa alla porosità aperta e chiusa.

#### 4.1.3. DENSITÀ CON METODO ARCHIMEDE

Con questo metodo si è misurata la densità apparente di campioni massivi, a conferma e confronto dei dati ricavati con picnometro ad elio. In particolare, Le misure sono state condotte seguendo la normativa ASTM-C 373, “Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products”. La misura della densità dei campioni è stata realizzata mediante una bilancia elettronica sfruttando il principio di Archimede, in base al quale un corpo immerso in un liquido riceve una spinta verso l'alto pari al volume di liquido spostato dal corpo stesso. Il metodo prevede di posizionare sulla bilancia elettronica di precisione un apparato apposito rappresentato in figura 4.1.



Fig. 4.1

Viene quindi misurata la massa del campione secco  $m$ , la massa del campione impregnato d'acqua (ottenuto per immersione di 2h in acqua bollente,  $m_a$ ) ed infine la massa del campione impregnato sospeso in acqua  $m'$ . Ricordando appunto il principio di Archimede, si può ricavare il volume totale del campione ( $V$ ) dalla differenza  $m-m_i$ , secondo la formula

$$V = \frac{m \cdot g - m' \cdot g}{\rho_l} \quad (5)$$

Con:  $m$  = massa del corpo in aria;  $m'$  = massa del corpo immerso nel liquido;  $g$  accelerazione di gravità;  $V$  = volume del campione;  $\rho_l$  = densità del liquido nel quale è immerso il campione (acqua distillata,  $\rho_l$  assunta pari a 1 g/ c m3).

Si può inoltre ricavare la densità di bulk ( $B$ ) dal rapporto  $m/V$ , la densità apparente  $\rho_a$  data dal rapporto

$$\rho_a = \frac{m}{(m - m_i)} \quad (6)$$

ed infine la porosità apparente ( $P_{app}$ ) ricavabile dall'espressione

$$f_{PA} = \frac{m - m_a}{V} \cdot 100 \quad (7)$$

## 4.2 RESISTENZA A COMPRESSIONE

Le misure di resistenza a compressione, effettuate sulle sezioni ottenute dai diversi campioni, sono state effettuate utilizzando un'apposita macchina per test sui materiali *Instron 1121 UTM* (Instron, Danvers), in deformazione controllata (Figura 4.2).

Delle diverse configurazioni disponibili, quella per le prove di resistenza meccanica alla compressione (nel dettaglio di fig. 4.3) è dotata di due piatti circolari tra cui viene compresso il campione: un piatto è fisso e serve di appoggio per il campione da testare, l'altro è invece collegato alla traversa mobile e può quindi compiere spostamenti verticali a velocità costante (nelle prove effettuate si è scelto un valore di 5mm/min), misurando la forza resistente offerta dal campione in prova attraverso una cella di carico.

La deformazione relativa ( $\epsilon$ ) e lo sforzo di compressione ( $\sigma_{compr}$ ), a cui è sottoposto ogni singolo campione, si possono calcolare conoscendo l'area  $A$  della faccia del campione sulla quale agisce il carico tramite le due equazioni, dove  $v$  è la velocità di abbassamento della macchina e  $h$  è lo spessore del campione:

$$\epsilon = \frac{v \cdot t}{h} \cdot 100 \quad (8)$$

$$\sigma_{compr} = \frac{F}{A} \quad (9)$$

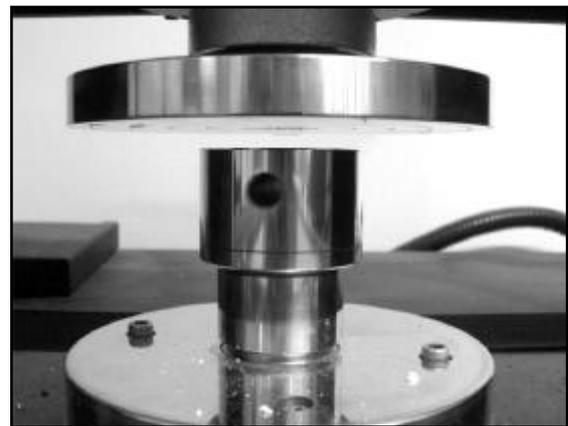


Fig.4.2 Strumentazione per prove meccaniche *Instron 1121 UTM*

Sulla base delle equazioni 8 e 9 Il grafico ottenuto dalla prova di compressione, che riporta in ascissa il tempo ( $t$ ) e in ordinata la forza ( $F$ ) come nell'esempio di figura 5.3, può essere facilmente rielaborato in modo da visualizzare lo sforzo di compressione in funzione della deformazione.

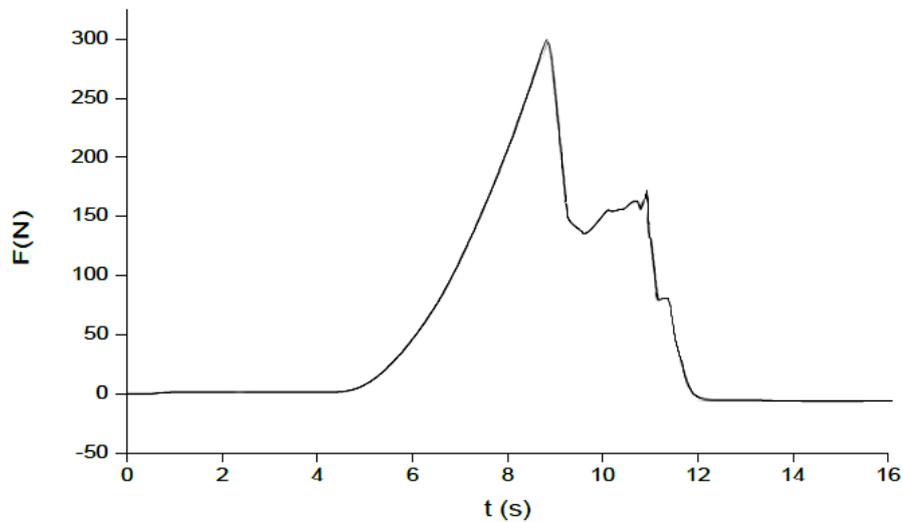


Fig 4.3. Esempio di grafico Forza vs. tempo ottenuto da una prova di compressione su campioni a struttura cellulare. Si nota, oltre ad un picco principale, un sotto-picco (che generalmente non supera il primo in intensità) dovuto ad un transitorio impaccamento delle celle, prima del cedimento definitivo.

### 4.3. DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X

Tutti gli spettri forniti durante la presente tesi sono stati prodotti utilizzando il diffrattometro Bruker AXS D8 (Bruker, Karlsruhe, Germany), con una radiazione Cu-K $\alpha$  (0.15418 nm.) e configurazione  $\theta$ -2 $\theta$ . Come detto, l'identificazione delle fasi cristalline è stata condotta con l'utilizzo del programma Match! (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany) e il database ICDD PDF-2 (International Center for Diffraction Data, USA). Per la rielaborazione dei diffrattogrammi e una loro comparazione si è invece utilizzato il programma Origin. La diffrazione è l'interferenza che subisce la radiazione elettromagnetica che diffonde da un oggetto posto sul cammino della radiazione. Il fenomeno nasce dalla somma coerente delle onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi appartenenti alla stessa famiglia di piani reticolari, come schematizzato in Fig. 4.10. Si ha un rafforzamento dell'intensità dei raggi riflessi in una direzione, e quindi interferenza costruttiva, quando la differenza di cammino tra i raggi ( $2d \cdot \sin\theta$ ) soddisfa la legge di Bragg, cioè deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente. La legge di Bragg è espressa dall'equazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

La larghezza e l'intensità delle radiazioni diffratte dipendono dalla posizione degli atomi nella cella elementare: più un campione è cristallino più intensi e stretti risultano i segnali sullo spettro. Il diffrattogramma del campione in esame si ottiene diagrammando l'intensità del raggio diffratto di ritorno rispetto all'angolo di diffrazione  $2\theta$ .

I campioni analizzati sono stati ridotti in polvere e successivamente posizionati su un vetrino, in modo da ottenere uno strato sottile e uniforme: la polvere così sistemata si comporta come un reticolo di diffrazione per la radiazione incidente. Grazie al software *Match!* è stato possibile confrontare i diffrattogrammi dei campioni con i dati presenti nel database, per individuare la natura dei cristalli presenti. L'analisi qualitativa dello spettro XRD consiste nell'individuazione delle fasi cristalline che costituiscono il diffrattogramma in esame. Tale analisi viene effettuata in varie fasi: selezione degli elementi che dovrebbero costituire le fasi: il software opera una prima selezione escludendo le fasi che non contengono gli elementi indicati; classificazione delle fasi selezionate secondo due parametri: l'indice che valuta la percentuale di picchi del diffrattogramma del database che corrispondono a quelli sperimentali, oppure quello che definisce il rapporto tra l'intensità dei picchi sperimentali e quelli correlabili al diffrattogramma del database; scelta manuale delle strutture, fra quelle ordinate, che meglio fittano lo spettro.

#### 4.4 ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE E TERMOGRAVIMETRICA

Nell'analisi termica differenziale (DTA) si misura la differenza tra la temperatura del campione e quella di una sostanza di riferimento, in funzione della temperatura, mentre questi vengono riscaldati. La DTA fornisce informazioni qualitative, sui processi chimico-fisici che hanno luogo nel campione. Si tratta di un metodo particolarmente indicato per studiare trasformazioni endotermiche ed esotermiche di un determinato materiale. Con questa tecnica, si vogliono individuare i fenomeni principali che si hanno nel corso del processo di pirolisi. La termogravimetria valuta con continuità la massa di un campione all'aumentare della sua

temperatura. Un grafico della massa in funzione della temperatura permette di valutare la stabilità termica e le eventuali decomposizioni. Un esempio di grafico ricavabile da analisi termogravimetrica e dilatometrica (relativo a cordierite) è riportato in figura 4.4

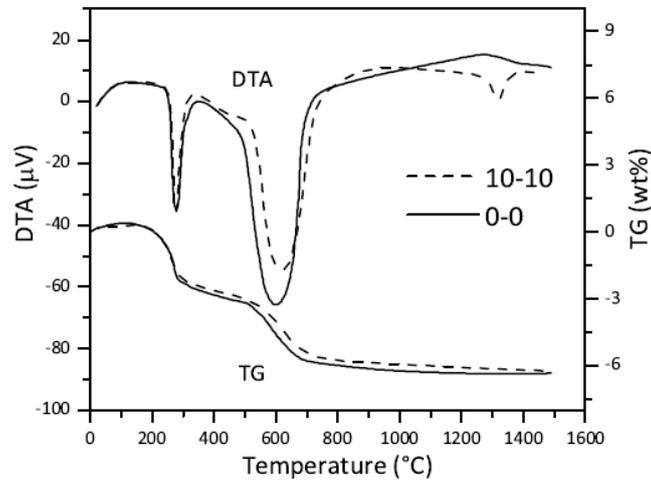


Fig. 4.4 DTA e TGA di cordierite ricavata secondo tecnica Pdcs

#### 4.5 ANALISI ALLO STEREOMICROSCOPIO

La struttura dei campioni realizzati è stata osservata grazie all'ausilio di uno stereomicroscopio; esso è un particolare microscopio che permette una visione tridimensionale degli oggetti osservati. Produce infatti una visione stereoscopica del campione in esame. Lo stereomicroscopio utilizza due percorsi ottici separati diversamente allineati, con due obiettivi e due oculari per fornire immagini diversamente angolate agli occhi destro e sinistro e osserva gli oggetti principalmente per mezzo della luce riflessa da due lampade laterali posizionate ad angoli molto inclinati rispetto al piano di osservazione (figura 4.5).



Fig 4.5

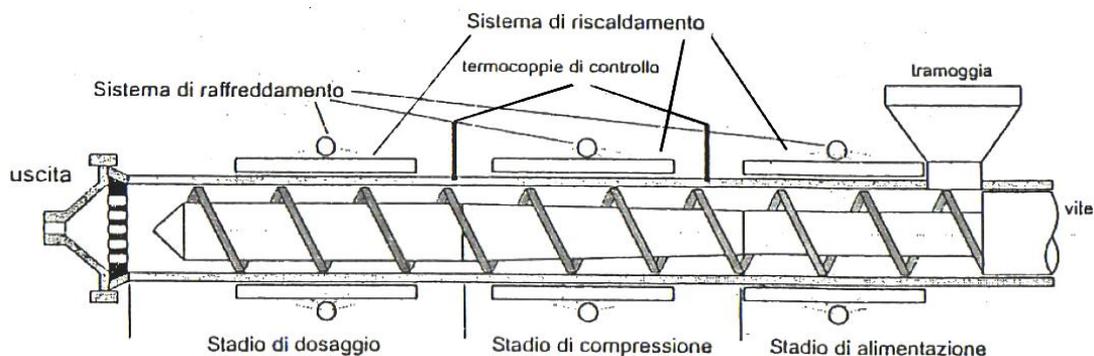
## 4.6 ESTRUSIONE

Come visto al §3.4.1.2, nella realizzazione di componenti altamente porosi a partire con percursore polimerico MK, ci si è avvalsi di un estrusore, mutuando anche questo aspetto dall'industria delle materie plastiche.

Questo può essere diviso in re diverse zone, secondo lo schema di figura 4.8 (Scarinci, 2006). V'è una *zona di alimentazione*, dove il materiale da estrudere viene caricato in una tramoggia e trascinato dal moto della vite, subendo un graduale riscaldamento. Nella zona di *transizione*, che corrisponde alla zona centrale della vite, il materiale viene fuso e portato alla temperatura di lavorazione. Nella zona di *uscita* infine il materiale viene compresso ad una pressione sufficiente per vincere le perdite di carico dovute all'ugello che conferisce la forma al materiale da estrudere

Fig. 4.7 vista laterale schematica di un estrusore

Data la necessità di ottenere un materiale il più omogeneo possibile si è ricorsi all'uso di un estrusore bivate co-rotante. Questa soluzione garantisce un' ottima omogeneizzazione tra



polimero e filler ed imprime al fuso alti sforzi di taglio che permettono alle particelle, eventualmente aggregate, di staccarsi, tornando a presentare l'alta reattività richiesta. Le viti presentano una sezione che varia lungo la lunghezza, per permettere una migliore omogeneizzazione del fuso all'interno dell'estrusore: sono presenti infatti degli elementi miscelatori (fig. 4.9) di forma opportuna e posizionati secondo esperienza per ottenere il miglior risultato.



Fig. 4.9 elementi miscelatori lungo il profilo delle viti.

In corrispondenza della fine della vite è presente una matrice che darà all'estruso la forma voluta, nel nostro caso l'estruso sarà semplicemente tagliato in modo da fornire una pezzatura di circa

L'estrusore utilizzato, prodotto dalla Thermo Prism (Stone, UK), presenta come detto due viti co-rotanti del diametro di 24mm e un rapporto tra la lunghezza della vite e del suo diametro di 40:1. La vite è quindi lunga 960mm. Lungo la direzione delle viti sono presenti 10 sezioni riscaldanti, costituite da resistenze elettriche regolate indipendentemente. Queste permettono la fusione del polimero, con possibilità di scegliere la temperatura più opportuna per le diverse zone della vite al fine di ottenere un profilo termico graduale che eviti le possibili bruciature del materiale.

Oltre alle resistenze elettriche il calore è fornito dallo sforzo di taglio impresso sul materiale dal motore, che genera una coppia massima di 40Nm per ogni vite, più che sufficienti per la maggior parte delle applicazioni. Circa a 70cm dalla tramoggia di carico viene inserito il tubo per l'iniezione dell'anidride carbonica supercritica.

Questa viene prodotta attraverso una pompa che la porta alla pressione critica ( $>7,38\text{MPa}$ ) e viene mantenuta ad una temperatura di circa  $35^\circ\text{C}$  con un riscaldatore ad acqua per lavorare alle condizioni ottimali.

Come visto nel capitolo , un parametro importante risulta essere la quantità di  $\text{CO}_2$  iniettata, pari a  $10\text{ ml min}^{-1}$ . Questo valore deve essere stabilito per via sperimentale, e risulta fondamentale per ottenere un corretto ricircolo e omogeneizzazione della  $\text{CO}_2$  all'interno del materiale, laddove una quantità di anidride carbonica eccessiva si traduce in una fuoriuscita della stessa dalla tramoggia di carico. Iniettandone una quantità eccessiva infatti, questa

Percorrerà in senso inverso al moto delle polveri *tutta la lunghezza* della vite, fino alla tramoggia di carico. Ciò perché nel suo moto incontrerà meno resistenza dove il polimero non è ancora compresso (come nel tratto finale dell'estrusore) e non è del tutto fuso (quindi ancora sotto forma di polvere). In questo modo si va a vanificare l'inserimento della  $\text{CO}_2$  poiché

questa si creerà delle vie preferenziali di fuga senza miscelarsi con il polimero. Iniettando invece la giusta quantità, la CO<sub>2</sub> si miscelerà omogeneamente con il polimero comportando un duplice vantaggio. Prima di tutto, grazie alle sue caratteristiche specifiche viste prima, ridurrà la viscosità del composto e ne faciliterà l'estrusione. In secondo luogo, andrà formare delle bolle che creeranno una conformazione schiumosa nella miscela. Anche in questo caso è molto importante la quantità di CO<sub>2</sub> iniettata: infatti aumentando o diminuendo la sua quantità si potrà ottenere un composto più o meno schiumoso a seconda delle caratteristiche ricercate.

# CAPITOLO 5

## CONCLUSIONI



L'obiettivo prefissato per questo lavoro di tesi, è stato lo studio e la realizzazione di ceramici cellulari la cui composizione fosse basata su mullite e cordierite.

In particolare, la tecnica scelta per realizzare i campioni è basata sull'utilizzo di polimeri preceramici e fillers, tecnica che come è stato descritto si presenta innovativa sotto diversi punti di vista, dalla sintesi delle miscele alla formatura dei campioni stessi.

Per la realizzazione di questi ultimi, ci si è serviti di vari tipi di silossani, tra i quali il SILRES<sup>®</sup> MK (solido sottoforma di polveri) e H62C (liquido viscoso) - due polimeri preceramici propriamente detti - ed il PDMS, utilizzato al fine di ottenere miscele meno viscosi. Quanto all'ottenimento delle fasi cristalline, sono stati utilizzati fillers come ossido di alluminio e idrossido di magnesio, mentre relativamente alla realizzazione di componenti porosi la scelta dei fillers è ricaduta su borace, idrazina e lo stesso idrossido di magnesio nel caso della cordierite.

Era necessario dapprima studiare le fasi ottenibili con tale tecnica e la loro purezza, stabilendo i parametri ottimali per i trattamenti termici di pirolisi (ceramizzazione), per poi dedicarsi alla realizzazione di campioni sia massivi, che porosi (schiume), senza tralasciare l'opportunità di ricavare con questo metodo delle polveri stampabili tramite stampaggio indiretto 3D.

Quanto ai ceramici a base di mullite, va subito detto che si tratta del sistema su cui sono stati raggiunti meno obiettivi, tra quelli prefissati. Ciò perché si tratta di ceramici che presentano una bassa frazione di silice, e quindi risulta molto spesso difficile miscelare le polveri micrometriche dei reagenti con il precursore polimerico, che essendo presente in quantità ridotta può non distribuirsi in maniera omogenea. Ciò vale soprattutto per i campioni porosi che si è tentato di realizzare partendo da H62C/PDMS, mentre nel caso dei campioni massivi, essendosi utilizzato il precursore solido MK questo problema si è presentato in maniera assai minore.

Lo studio riguardante la fase cristallina di mullite, realizzato su campioni massivi, ha dato ottimi risultati. Le polveri, miscelate ed omogeneizzate, sono state formate tramite pressatura a freddo, ed i campioni ottenuti sono stati caratterizzati tramite diffrazione, analisi della porosità, prove meccaniche di compressione.

Avendo ottimizzato i parametri di processo, si sono ricavati campioni caratterizzati da assoluta purezza di fase, dove frazioni di precursori non reagiti sono presenti solo in tracce, spesso difficilmente individuabili anche attraverso un'analisi approfondita degli spettri XRD. Riguardo al sistema "mullite", si è tentato di realizzare anche dei componenti in mullite tenacizzata con zirconia, utilizzando sia particelle disperse zirconia pura che polveri di zircone. Entrambi i tentativi sono però stati infruttuosi, in quanto pur non avendo problemi nell'ottenere la fase mullitica costituente la matrice, non è stato ottenuto l'effetto tenacizzante da parte delle particelle di ZrO<sub>2</sub>. Lo zircone, sebbene rappresenti la soluzione più interessante vista l'economicità di questo minerale, è risultato difficilmente dissociabile nelle sue

componenti base silice e zirconia, tanto che si è dovuto ricorrere all'uso di ossidi fondenti, quali CaO e MgO. Questi, pur riuscendo a dissociare lo zircone, causavano la formazione di fasi secondarie indesiderate reagente con i precursori della fase mullitica. Inoltre, la zirconia ottenuta per dissociazione si presentava perlopiù in forma monoclina, invece che in forma tetragonale (capace di dare tenacizzazione), e la piccola frazione di quest'ultima è stata ritenuta insufficiente per ottenere un'efficace tenacizzazione, che rappresentava l'obiettivo prefissato. Analoghi risultati sono stati ottenuti utilizzando direttamente particelle di zirconia, nel tentativo di superare i problemi di dissociazione rilevati con l'utilizzo di zircone.

E' stata poi affrontata la sintesi di una miscela di polveri stampabile, denominata MBA (mullite bonded alumina), caratterizzata da una predominante frazione di inerte (allumina  $\alpha$ ) legata da una fase mullitica, di composizione analoga a quella che ha fornito ottimi risultati nella preparazione di campioni massivi. Anche in questo caso, l'obiettivo è stato raggiunto parzialmente. Se da un lato non vi sono stati problemi circa la sintesi di questo composto, ottenendo anche qui un'ottima corrispondenza di fasi cristalline tra quanto ipotizzato e quanto osservato nei campioni sottoposti a trattamento termico di ceramizzazione, d'altro canto è stato possibile realizzare dei campioni stampati con 3D indirect printing a causa della ridottissima dimensione delle particelle componenti la miscela. La bassa quantità di silicone presente (SILRES MK) non ha poi permesso un'adeguata e permanente rigranulazione delle polveri stesse, impedendo anche il tentativo di aumentarne la granulometria.

Quanto ai componenti porosi a base di mullite, infine, si sono ottenuti scarsi risultati utilizzando sia il precursore H62C tal quale, sia miscele di quest'ultimo e PDMS. Il problema riscontrato, legato sempre alla stechiometria della mullite, è l'elevatissima viscosità che caratterizza la miscela ottenibile con tecnica PDCs. Tale viscosità, sebbene non causi particolari problemi in fase di formatura dei campioni, non consente un'adeguata reticolazione nei successivi trattamenti termici, portando all'ottenimento di un ceramico che è sì puro dal punto di vista della fase cristallina, ma è assai poco consistente dal punto di vista della resistenza meccanica, e caratterizzato da una porosità molto bassa nonché disomogenea.

Ulteriori tentativi sono stati fatti su questo sistema, utilizzando sia borace che idrazina come agenti schiumanti, ma non hanno dato i risultati sperati. E' tuttavia indubbio che si possano trovare soluzioni efficaci al problema principale, che si ricorda essere la viscosità della miscela. Nell'ultima parte del periodo di tesi si è tentato l'utilizzo di solventi alternativi come il glicerolo, o la formazione di una pasta gelificata tramite amido (che dovrebbe fungere anche da template sacrificale) ma pur ottenendo sensibili miglioramenti circa la consistenza dei campioni prodotti, non è stato possibile pervenire a campioni definibili come altamente porosi. Il sistema "cordierite" ha invece portato al raggiungimento di tutti gli obiettivi prefissati, con ogni probabilità in virtù dell'elevato tenore in silice richiesto, che ha sicuramente facilitato le operazioni di omogeneizzazione, formatura, e reticolazione dei

campioni. Come per il caso precedente, anche qui sono stati dapprima analizzati dei campioni massivi, realizzati a partire da allumina, MK e idrossido di magnesio (quest'ultimo scelto per la spiccata). I campioni, ottenuti seguendo le stesse procedure utilizzate per i ceramici a base di cordierite, sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica dopo ceramizzazione, ottenendo anche in questo caso un'ottima purezza di fase, dopo aver ottimizzato i parametri di processo (temperatura e mantenimento). Confortati dai risultati raggiunti in merito alla fase cristallina ottenibile con tecnica PDCs, ci si è quindi dedicati alla realizzazione di una miscela stampabile, in analogia a quanto sopra descritto, denominata CBZ (cordierite bonded zircon). In questa miscela la componente inerte predominante è appunto costituita da zircone, legata da una fase cordieritica. Utilizzando gli stessi parametri per la ceramizzazione di campioni con questa miscela, si è ottenuto ancora una volta un ottimo riscontro in sede di analisi XRD. La presenza di una frazione di inerte così marcata poteva dar luogo a fenomeni di microsegregazione, e rendere difficoltoso il processo di reticolazione del precursore polimerico (SILRES MK), ma ciò è stato evitato con un più efficace trattamento di omogeneizzazione delle polveri reagenti (utilizzo di ultrasuoni). Anche in questo caso si sono avuti problemi circa la dimensione delle polveri prodotte, ma a differenza di quanto visto per la mullite, è stato possibile ottenere una rigranulazione permanente delle polveri, rendendole quindi adatte allo stampaggio 3D. Infine, si sono realizzati - con un diverso precursore, H62C - dei campioni altamente porosi (porosità totale 70%), senza peraltro l'utilizzo di alcun filler schiumante aggiuntivo. L'idrossido di magnesio utilizzato per l'ottenimento della fase cordierite infatti è stato assolutamente efficace nello svolgere un'azione schiumante nei confronti della miscela, generando autonomamente una porosità che è stato possibile conservare durante il trattamento termico stesso, dato il maggior quantitativo di silicone che ha facilitato le fasi di formatura e reticolazione.

