



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

SCHIUME SILICATICHE DA POLIMERI PRECERAMICI  
E FILLERS MICRO E NANO METRICI

Relatore: Ing. Enrico Bernardo

Laureando: ENRICO GANZER

ANNO ACCADEMICO 2013-2014



# Abstract

In this thesis were investigated lightweight refractory ceramic products for structural applications, catalytic and filtering support for high temperature.

Starting from the knowledge of excellent materials like mullite and yttrium silicate, using the technology of Polymer Derived Ceramics (PDCs) were obtained such ceramics from polymer precursors filled with the appropriate aluminum or yttrium oxides. Exploiting the advantages of this technology, such as the use of molding techniques usually reserved for polymers and process temperatures lower than competing techniques, these products are characterized by a hierarchical porosity homogeneously distributed, suitable for the purposes intended.

For mullite a only foaming technique, with sacrificial polymer elements, was used, and this was accompanied by a change in the crystalline microstructure to achieve the particular porosity sought (by modifier effect of boron introduced as Sodium Borate  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

In the case of yttrium silicates, instead, was developed a hybrid technique starting from the usual sacrificial elements method capable of creating similar conditions in size and distribution of pores in the ceramic.

For the characterization of foams were carried out tests of density, porosity and compressive strength; at the same time, all samples were subjected to XRD analysis to evaluate the composition obtained.

Finally, for determination of pore morphology and crystal structure, analyses were carried out under the stereomicroscope and SEM.

# Riassunto

In questo lavoro di tesi sono stati prodotti ceramici refrattari leggeri destinati ad applicazioni strutturali, di supporto catalitico e filtraggio per alta temperatura.

Conoscendo già le ottime caratteristiche di materiali quali la mullite e gli yttrio silicati, utilizzando la tecnologia dei Polymer Derived Ceramics (PDCs) si sono ottenuti tali ceramici a partire da precursori polimerici siliconici caricati con gli opportuni fillers ossidi, considerati di tipo attivo.

Sfruttando i vantaggi operativi di questa tecnologia, come l'uso delle tecniche di formatura riservate ai polimeri e le temperature di processo inferiori rispetto le tecniche concorrenti, si sono realizzati ceramici caratterizzati da una porosità gerarchica omogeneamente distribuita, adatti agli scopi prefissati.

Se per la mullite si è utilizzata una sola tecnica di schiumaggio, con elementi sacrificali in polimero, e a questa si è affiancata una modificazione nella microstruttura cristallina per ottenere la particolare porosità cercata (mediante l'effetto modificatore del boro introdotto come borato di sodio  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), nel caso degli yttrio silicati è stata messa a punto una tecnica di schiumaggio ibrida tra quelle degli elementi sacrificali in grado di realizzare analoghe condizioni in dimensione e distribuzione dei pori nel ceramico.

Per la caratterizzazione delle schiume prodotte sono state eseguite prove di densità, porosità e di resistenza alla compressione; al contempo tutti i campioni sono stati sottoposti ad analisi XRD per valutare la composizione ottenuta.

Infine, per la determinazione della morfologia dei pori e della struttura cristallina, sono state effettuate analisi allo stereomicroscopio e al SEM.

# Indice

Introduzione .....	1
Capitolo 1 - Polimeri preceramici .....	3
1.1 Tecnologia PDCs .....	3
1.2 Polimeri preceramici.....	5
1.2.1 Aspetti generali .....	5
1.2.2 Polisilossani e polisilsesquiossani .....	7
1.3 Aggiunta di fillers .....	11
1.3.1 Fillers passivi.....	12
1.3.2 Fillers attivi .....	13
1.4 Fasi della trasformazione dei polimeri preceramici .....	14
1.4.1 Formatura.....	15
1.4.2 Reticolazione .....	16
1.4.3 Conversione da polimero a ceramico.....	18
1.4.4 Cristallizzazione .....	20
Capitolo 2 – Schiume ceramiche a base mullite: procedura sperimentale.....	23
2.1 Aspetti generali .....	23
2.2 Mullite .....	25
2.3 Mullite porosa da silicone MK.....	28
2.4 Mullite porosa da silicone H62C.....	34
2.5 Mullite porosa da silicone RTV 90700 .....	35
Capitolo 3 – Schiume ceramiche a base Y-silicati: procedura sperimentale .....	37
3.1 Yttrio silicati.....	37
3.2 Y-silicati porosi da silicone MK .....	40
3.3 Y-silicati porosi da silicone H62C .....	43
3.4 Y-silicati porosi da miscela MK-H62C.....	44
3.5 Y-silicati porosi da silicone RTV 90700.....	46
Capitolo 4 – Risultati e discussione .....	51
4.1 Mullite .....	51
4.1.1 Analisi delle schiume cellulari .....	52
4.1.2 Analisi della struttura cristallina.....	63

4.2 Y-silicati .....	73
4.2.1 Analisi delle schiume cellulari .....	74
4.2.2 Analisi della struttura cristallina.....	83
Capitolo 5 – Metodi di caratterizzazione .....	89
5.1 Misure di densità e porosità .....	89
5.1.1 Densità geometrica .....	89
5.1.2 Densità e porosità picnometrica .....	89
5.1.3 Densità e porosità con il metodo di Archimede.....	91
5.2 Stereomicroscopio .....	92
5.3 Prove di compressione .....	93
5.3.1 Aspetti generali .....	93
5.3.2 Modello di Gibson-Ashby .....	94
5.4 Analisi termiche differenziali e termo-gravimetriche .....	96
5.4.1 Analisi DTA.....	97
5.4.2 Analisi TGA.....	97
5.5 Diffrazione a raggi X.....	98
5.6 Microscopia a scansione elettronica.....	99
Conclusioni.....	103
Bibliografia.....	107

# Introduzione

Il presente lavoro di tesi è stato condotto con lo scopo di produrre ceramici porosi sfruttando la tecnologia dei *Polymer Derived Ceramics* (PDCs), che prevede l'utilizzo di precursori ceramici di natura polimerica come partenza dell'iter produttivo.

Per quanto riguarda il tipo particolare di prodotti, i ceramici porosi, la scelta è conseguenza della volontà iniziale di realizzare *materiali leggeri per alte temperature*, da impiegare sia come elementi strutturali, ma anche come filtri, isolatori e supporti catalitici.

Questa esigenza trova risposta nella grande famiglia dei materiali ceramici silicatici, e più precisamente sono stati studiati due tipi di silicati: il silicato di alluminio, definito mullite, e i silicati di yttrio.

La mullite è considerata da sempre un ottimo refrattario dotato di alta temperatura di fusione ed eccellenti caratteristiche meccaniche; non da meno sono i silicati di yttrio, che con la loro estesa varietà di polimorfismi conducono a ceramici dalle caratteristiche molto variegata e adatte ai più svariati usi.

Anticipando le informazioni presenti nei successivi capitoli, in particolare nell'ambiente dei refrattari si distingue una forma specifica del di-silicato di yttrio: la forma ad alta temperatura denominata gamma ( $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$ ) che presenta il più basso coefficiente di dilatazione termica.

Ritornando allo scopo di questa sezione, si vuole presentare brevemente la struttura del progetto di tesi, articolata in cinque capitoli concernenti le varie fasi dell'intero processo produttivo.

Al capitolo uno verrà fornita la descrizione della tecnologia impiegata per l'ottenimento dei prodotti suddetti: i "ceramici derivanti da polimero" sono ottenuti, infatti, a partire da precursori di natura polimerica, che nello specifico saranno precursori in grado di fornire la matrice ceramica principale che è la silice ( $SiO_2$ ) dopo l'eliminazione delle frazioni organiche. Si tratta generalmente di polimeri comunemente definiti "siliconi", come i polisilossani e i polisilsesquiossani.

Questa tecnologia prevede dunque di partire da un opportuno silicone aggiunto di fillers, che nel presente caso sarà allumina o yttria, e dopo formatura del prodotto si procederà alla sua conversione a ceramico mediante un trattamento termico di pirolisi in forno a circa 1400 °C.

Il primo vantaggio di questa tecnica di produzione consiste nell'aver a che fare con dei polimeri, rendendo applicabili tutte le metodologie di formatura tipiche di questi materiali, generalmente semplici, veloci ed economiche.

In secondo luogo si vedrà come le temperature richieste per arrivare ai prodotti ceramici cercati siano inferiori rispetto a quelle degli altri metodi produttivi alternativi, risultando un'ulteriore vantaggio.

Nei capitoli due e tre saranno descritte le procedure sperimentali rispettivamente per la mullite e per i silicati di yttrio: verranno fornite, in dettaglio, le tecniche operative seguite dalla prima fase della miscelazione dei polimeri fino ai trattamenti termici in forno. In particolare sono descritte le varie tecniche per l'ottenimento dei prodotti porosi, punto centrale dell'intero lavoro di tesi.

La teoria alla base della formazione di un ceramico poroso, o schiuma, prevede l'utilizzo di varie tecniche che fanno capo a due metodi differenti.

Il primo prevede l'uso di un *elemento sacrificale* che fornisca un sostegno attorno al quale il materiale preceramico si possa disporre, che verrà successivamente eliminato per lasciare il corrispondente vuoto; il secondo metodo consiste, invece, nell'uso di *agenti espandenti* miscelati con i precursori, che dopo trattamento termico rilasceranno prodotti gassosi tali da creare delle cavità.

Nel quarto capitolo si riporteranno i risultati sperimentali degli studi condotti, con particolare riferimento alla loro evoluzione dovuta a variazioni delle modalità operative e scelte produttive.

Si analizzeranno i ceramici prodotti dal punto di vista morfologico mediante analisi di densità e porosità, e si caratterizzeranno con prove di resistenza a compressione meccanica; inoltre verranno analizzate le fasi presenti mediante spettri XRD e la microstruttura verrà determinata e valutata tramite micrografie ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM).

Infine, nel quinto capitolo si darà una breve descrizione delle principali tecniche d'indagine e di caratterizzazione impiegate nel corso di tutto il progetto di tesi, riportandone i principi di funzionamento e le specifiche relazioni matematiche usate per arrivare ai risultati esposti.



# Capitolo 1

## Polimeri preceramici

### 1.1 Tecnologia PDCs

La tecnologia alla base del lavoro svolto in questo progetto di tesi è quella che fa riferimento ai cosiddetti polimeri preceramici, tecnologia che in inglese viene più propriamente espressa con l'acronimo PDCs ossia Polymer Derived Ceramics.

In questo modo s'intende precisare che il ceramico in questione deriva da un polimero attraverso un trattamento termico di pirolisi ben definito.

La tecnica alla base dei PDCs risale agli anni '60, quando Ainger e Herbert <sup>[1]</sup>, Chantrell e Popper <sup>[2]</sup> produssero dei ceramici non ossidi partendo da precursori molecolari.

Dieci anni dopo, Verbeek e i suoi colleghi <sup>[3]</sup> presentarono al mondo per la prima volta la conversione da polimero a ceramico di alcuni precursori quali i polisilazani, polisilossani e polycarbosilani, realizzando delle fibre di  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  di piccolo diametro per applicazioni ad alta temperatura.

La maggior parte dei ceramici ottenuti con questa tecnologia contiene Si o  $\text{SiO}_2$ , poiché la famiglia di polimeri preceramici più studiata ed utilizzata è quella dei siliconi. Le classi più conosciute dei PDCs si suddividono in sistemi binari quali  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e SiC, ma anche in sistemi ternari quali SiOC e SiCN. Recentemente sono stati sviluppati anche i più complessi sistemi quaternari come i SiOCN e i SiBCN. Inoltre, i polimeri di partenza possono essere modificati chimicamente tramite aggiunta di elementi metallici come Al, Zr e Ti in modo da realizzare sistemi ancora più complessi, capaci di dare ceramici con caratteristiche sempre più varie e specifiche.

Le caratteristiche che rendono vantaggiosa e sempre più diffusa la tecnica dei precursori polimerici si possono brevemente esprimere con il loro basso costo, la facilità di formatura e le relativamente basse temperature di conversione richieste.

Oltre a questo, si deve ricordare ancora che i ceramici ottenuti sono privi di additivi, dimostrano eccellente resistenza al creep e all'ossidazione ad alta temperatura, e presentano una microstruttura che sarebbe impossibile da ottenere con le tecnologie tradizionali.

Infatti, le classiche tecniche di produzione ceramica come la tecnologia delle polveri, con la necessaria presenza di additivi di sinterizzazione, o la tecnica Sol-Gel, che richiede l'uso di precursori costosi e di difficile maneggevolezza, si rivelano più complesse e molto più costose rispetto all'alternativa appena esposta. Va aggiunto inoltre che la tecnologia delle polveri e la

tecnica Sol-Gel richiedono temperature di processo maggiori ma anche tempi molto più lunghi; tutto questo a ulteriore conferma dei polimeri preceramici come scelta ottimale.

È già stato accennato come uno dei vantaggi della tecnologia PDCs stia nella fase di formatura del preceramico stesso, che utilizza le usuali tecniche riservate ai polimeri quali polymer infiltration pyrolysis (PIP), injection molding, filatura di fibre, resin transfer molding (RTM) e altre ancora.

Queste metodologie permettono di lavorare a bassa temperatura, ma soprattutto consentono di ottenere un prodotto *near net shape*, ossia con forma e dimensioni pressoché identiche al prodotto finale voluto, con il conseguente risparmio di lavorazioni successive.<sup>[4-6]</sup>

In caso siano necessarie delle lavorazioni, queste potranno essere agevolmente eseguite sul polimero, a tutto vantaggio della semplicità esecutiva e del risparmio sulla vita degli utensili, senza contare l'eliminazione del pericolo di rottura fragile caratteristico nei ceramici.

Infine, eventuali necessità di saldature o giunzioni tra componenti ceramici possono efficacemente venire svolte dai precursori polimerici stessi, in quanto agiscono già a bassa temperatura come leganti.

Si riesce a capire, ora, come le proprietà chimico-fisiche e funzionali dei PDCs, nonché la molteplicità di tecnologie adatte alla loro formatura, abbiano permesso il loro sviluppo e applicazione in vastissimi campi industriali come le tecnologie informatiche, trasporti, difesa, energia, sistemi ambientali, elettromeccanica e biomedica.

Come esempi di applicazioni riguardanti i PDCs possiamo citare:

- Fibre in SiC, BN, SiBCN, C.
- Matrici ceramiche per compositi.
- Ceramiche tecniche e bioceramici altamente porosi.
- Rivestimenti in SiC e SiOC come alternativa alle deposizioni chimiche e fisiche in fase vapore (CVD, PVD).
- Microcomponenti.
- Micro e Nano sistemi elettromeccanici (MEMS, NEMS).

Da qui in avanti si andrà a descrivere la classe di polimeri preceramici utilizzati nel progetto di tesi, nonché tutti i passi che portano alla formazione di un componente ceramico partendo dal polimero precursore.

## 1.2 Polimeri preceramici

### 1.2.1 Aspetti generali

La struttura molecolare e il tipo di polimero preceramico utilizzato influenzano non solo la composizione ma anche la microstruttura del ceramico finale, intesa come numero e distribuzione delle fasi presenti; ecco allora che le caratteristiche del ceramico finale vengono a dipendere massimamente dal precursore molecolare impiegato, facendo della sintesi del polimero preceramico un punto chiave per l'intera tecnologia PDCs.

Per quanto riguarda la classe di precursori polimerici utilizzati in questo lavoro di tesi, i siliceni, questi sono costituiti da catene polimeriche a base di Si al quale sono legati lateralmente dei gruppi funzionali, come si vede in Fig. 1.1.

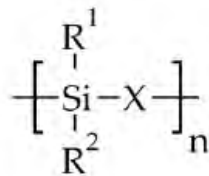


Fig. 1.1: Rappresentazione della struttura molecolare di un polimero preceramico a base di Si.

In questa rappresentazione, il gruppo indicato con X può essere ancora un atomo di Si, oppure può essere O, NH, CH<sub>2</sub>, N=C=N; questa variabilità del gruppo X permette allora di distinguere i precursori siliconici in *polisilani* se X=Si, *polisilossani* se X=O, *policarbosilani* se X=CH<sub>2</sub>, *polisilazani* se X=NH, *poliborosilani* se X=B e così via.

In uno stesso polimero possono inoltre essere presenti gruppi X diversi, in modo da poter ottenere una grande variabilità di polimeri differenti: come esempio si citano i poliborosilazani dove, nella catena principale del Si, sono presenti due gruppi X diversi, uno B e l'altro N.

Gli altri due gruppi R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> sono invece dei gruppi funzionali laterali, contenenti tipicamente C, H, composti aromatici e alifatici: la loro natura è fondamentale nel determinare le proprietà globali del polimero finale, specialmente nella fase della formatura, prima del trattamento termico di conversione.

Modificando i gruppi laterali si vanno ad influenzare le più svariate proprietà del polimero come la stabilità termica e chimica, la sua solubilità e viscosità, le proprietà ottiche, elettroniche e reologiche. Inoltre, se i gruppi R sono composti organici, questi andranno a determinare nel ceramico il contenuto residuo di C alla fine del trattamento di pirolisi, qualora questo sia condotto in atmosfera non ossidante. <sup>[4]</sup>

Si riporta in Fig. 1.2 un'estesa rappresentazione delle classi di polimeri preceramici ottenibili al variare del gruppo X.

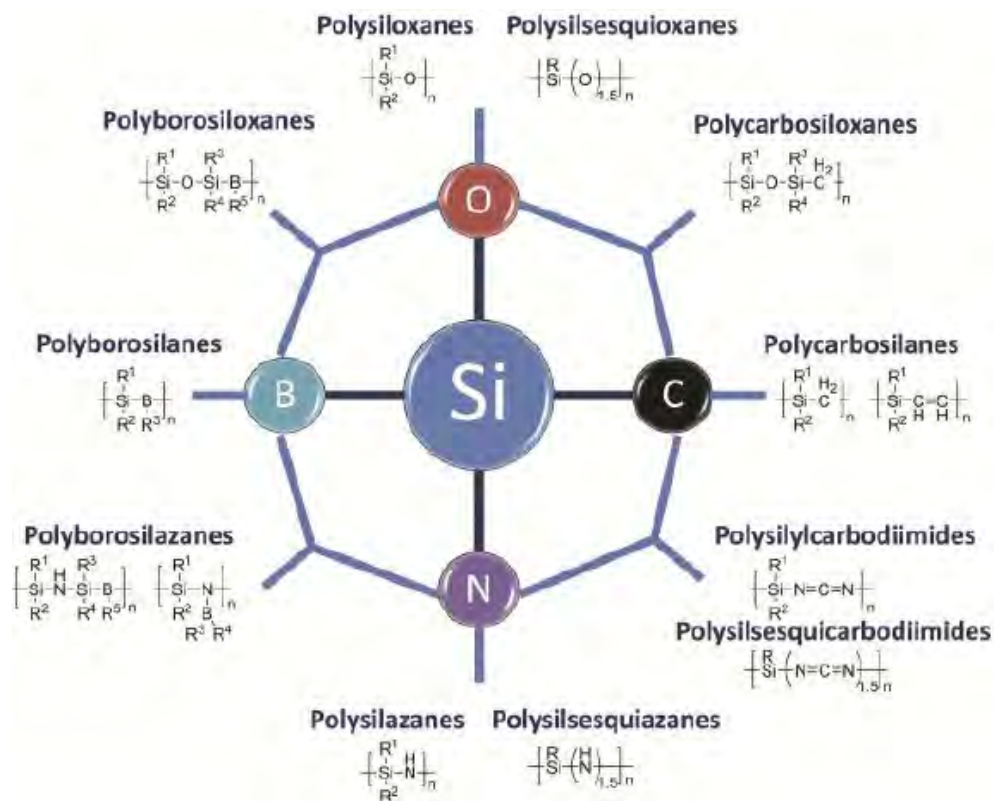


Fig. 1.2: Principali classi di polimeri preceramici a base di Si.

I polimeri sono generalmente classificati in funzione del loro stato fisico e quindi in funzione del loro grado di reticolazione in:

- *Fluidi siliconici*, con catene lineari terminanti con un gruppo trimetilico e una viscosità che dipende dal grado di reticolazione delle catene. Sono insolubili in acqua.
- *Gel siliconici*, con molecole trifunzionali come  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  in grado di legarsi ai gruppi vinilici sfruttando il doppio legame e creando quindi una leggera reticolazione.
- *Siliconi elastomerici*, fluidi con un grado di reticolazione maggiore rispetto ai precedenti gel.
- *Resine siliconiche*, dove i monomeri tetraedrici predominano e determinano una reticolazione spinta.

Come linea generale, si possono anche definire alcune caratteristiche che un polimero deve possedere per essere considerato un “buon” polimero precursore ceramico:

- Peso molecolare sufficientemente elevato in modo da evitare la volatilizzazione delle componenti a più basso peso molecolare;
- Proprietà reologiche adeguate e solubilità tali da consentire agevolmente i processi di formatura;
- Presenza di gruppi funzionali che garantiscano una certa reattività al fine di ottenere una buona reticolazione;
- Struttura polimerica preferibilmente a gabbia o ad anelli, in modo da evitare la volatilizzazione di eventuali frammenti derivanti dalla rottura della catena principale.<sup>[4]</sup>

Tra la grande scelta di polimeri precursori possibili (cfr. Fig. 1.2) nel corso degli anni di studio e sviluppo della tecnologia PDCs si sono distinte principalmente tre classi: i polisilossani sono sicuramente i più diffusi ma anche i più economici e la loro stabilità chimica e termica li hanno resi i principali precursori per la realizzazione ad esempio di vetri ossi-carburi, data la buone caratteristiche termo-meccaniche fino ai 1200°C.

Allo stesso modo, quando sono richieste caratteristiche analoghe a più alta temperatura, si fa ricorso ai polisilazani fino ai 1400°C e ai poliborosilazani fino ai 1600°C.

D'altro canto, però, un aumento delle prestazioni di questi polimeri non può avvenire senza un aumento del costo degli stessi precursori, più complessi processi di sintesi e maggiore reattività nei confronti di altre sostanze come umidità e ossigeno, unitamente a maggiore tossicità: tutto questo a scapito dell'applicabilità su scala industriale.

La maggior parte dei polimeri preceramici è prodotta a partire dai *clorosilani*, di formula generale  $R_xSiCl_{4-x}$  dove  $X=0-3$  e R è un gruppo laterale organico, che oltre ad essere prodotti secondari dell'industria dei siliconi, sono economici e ad alta purezza; inoltre, l'ottima conoscenza della loro chimica e il controllo delle reazioni di termolisi, li rendono di più facile gestione.

Nel paragrafo seguente si andranno a descrivere la classe di polimeri usati in questo lavoro di tesi, ossia i polisilossani e i polisilsesquiossani.

### ***1.2.2 Polisilossani e polisilsesquiossani***

I *polisilossani* sono i polimeri preceramici più diffusi ed importanti e sono chiamati usualmente siliconi. Le principali ragioni del loro vasto utilizzo sono il basso costo, la facilità di utilizzo e la stabilità termo-chimica che li rende facili da maneggiare e processare senza bisogno di precauzioni, nonché molto versatili.

Sono impiegati molto nel settore edile come sigillanti, lubrificanti, adesivi, guarnizioni e rivestimenti protettivi per edifici e monumenti. Generalmente sono incolore e inodore, resistenti all'acqua e agli agenti chimici, sono isolanti elettricamente e stabili ad alta temperatura.

Inoltre presentano proprietà tecnologiche come una bassa tensione superficiale, alta idrofobicità, bassa temperatura di transizione vetrosa e sono liquidi pur avendo un elevato peso molecolare. La già citata stabilità termica e gli alti punti di fusione ed ebollizione, li rende utilizzabili dove non riescono i polimeri organici.

Il metodo di sintesi classico utilizza i clorosilani come reagenti di partenza, ai quali viene aggiunta acqua, come si vede in Fig. 1.3.

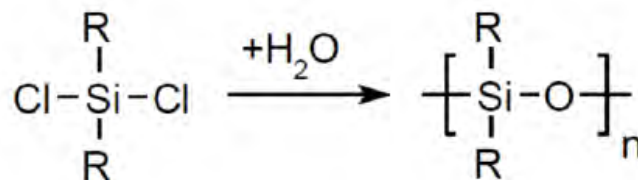


Fig. 1.3: Sintesi di polisilossani da clorosilani.

Recentemente sono state proposte anche sintesi alternative, dove policondensazione di silani lineari o la polimerizzazione per apertura di anello di silileteri ciclici ha condotto alla formazione di polisilossani ricchi in silicio: questi combinano le caratteristiche dei polisilani con quelle dei polisilossani.

Oltre ai polimeri lineari e ciclici, un'altra sottoclasse importante è data dai *polisilsesquiossani*, con formula generale  $-\text{[RSi-O}_{1.5}]_n-$ .

Si tratta di polimeri dotati di una configurazione molecolare molto ramificata, che può presentare svariate configurazioni diverse, come si vede in Fig. 1.4.

A causa dell'elevato grado di reticolazione, questi polimeri sono anche noti come *resine siliconiche* o *siliconi*.

La pirolisi dei polisilossani in atmosfera non ossidante, come Argon o Azoto, porta ad ottenere un residuo amorfo contenente i legami Si-O e Si-C, che si formano a temperature relativamente basse, impossibili da ottenere con le altre tecniche alternative. La presenza dei legami covalenti sta alla base delle proprietà distintive di questi ceramici, come la stabilità termica, resistenza al creep, ossidazione e corrosione.

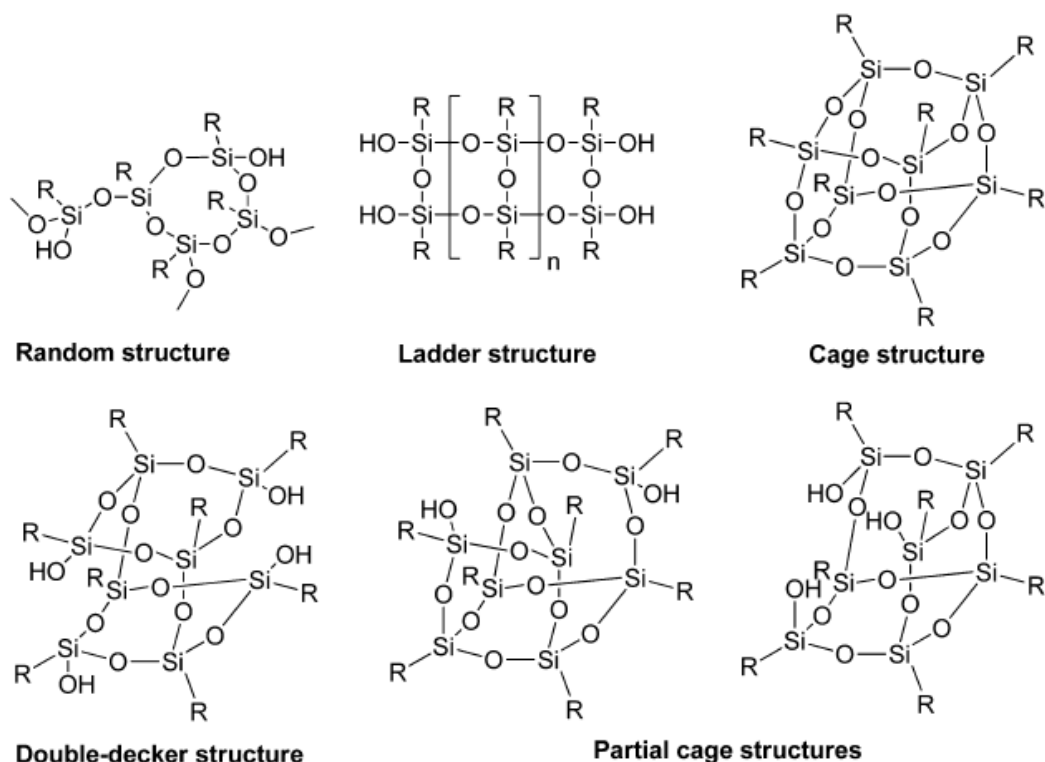


Fig. 1.4: Configurazioni comuni dei polisilsesquiossani.

Se invece la pirolisi è condotta in atmosfera ossidante, cioè in aria, il C presente sarà ossidato a  $\text{CO}_2$ : il residuo derivante sarà di colore tipicamente bianco, diversamente dal caso precedente, dove il C farà assumere il classico colore nero.

Nell'attività pratica di questa tesi, sono stati utilizzati tre diversi tipi di polimeri preceramici:

- *Silres*<sup>®</sup> *MK*, prodotto dalla Wacker-Chemie GmbH a Monaco, in Germania. Si tratta di un metil-polisilsesquiossano in forma di polvere ad alto grado di reticolazione: dal foglio tecnico fornito si apprende che il range del punto di fusione va da  $35^\circ\text{C}$  a  $55^\circ\text{C}$  e la densità di bulk vale  $0.5 \text{ g/cm}^3$ . Presenta ottima resistenza termica fino ai  $300^\circ\text{C}$  unitamente ad un'alta reattività, qualità che lo rende adatto a giuntare laminati o a produrre pre-impregnati di eccellente stabilità. Possiede il più alto tenore in  $\text{SiO}_2$  tra tutte le resine siliconiche Wacker ed ha anche un'alta resa ceramica, che si attesta sull'84% in peso. Le altre proprietà del silicone MK sono l'alta forza di legame, la ridotta evoluzione in fumi durante la pirolisi e la solubilità in solventi aromatici, chetoni, esteri, paraffine e idrocarburi clorurati che lo rendono molto adatto alla miscelazione con fillers di vario genere, come si vedrà più avanti.

Sopra i 350°C questo silicone va incontro ad una degradazione ossidativa che porta alla formazione di SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O senza formazione di ceneri.

- *Silres*<sup>®</sup> *H62C*, prodotto ancora dalla Wacker-Chemie GmbH a Monaco, in Germania.  
È un metil-fenil-vinil-idrogeno polisilossano liquido con una densità a 25°C di 1.12 g/cm<sup>3</sup> quando non reticolato, e di 1.16 g/cm<sup>3</sup> dopo reticolazione.  
La sua viscosità va dai 1000 mPa\*s a 25°C fino ai 95 mPa\*s a 80°C. È caratterizzato da una bassa volatilità, che lo rende adatto per impregnazioni sotto vuoto ad esempio.  
La reticolazione avviene per trattamento a temperature comprese tra 170°C e 200°C senza l'aggiunta di catalizzatori, e può essere lavorato fino a circa 80°C per diminuirne la viscosità.  
La resa ceramica del H62C è del 58% in peso, minore rispetto al precedente in quanto le sue catene sono molto meno ramificate: la maggior linearità allora permette la volatilizzazione dei frammenti a minor peso molecolare.  
Analogamente al precedente, anche questo silicone è solubile in vari solventi aromatici, chetoni, esteri e idrocarburi clorurati.
- *Rhodorsil*<sup>®</sup> *RTV 90700 A/B*, prodotto da ABL (Stevens) Resin & Glass a Sandbach nel Regno Unito.  
Si tratta di un gel siliconico vulcanizzabile a temperatura ambiente attraverso reazioni di poliaddizione con i suoi gruppi vinilici. A differenza dei precedenti siliconi, questo è del tipo bicomponente ed è costituito da due liquidi da miscelare in parti uguali in peso, la parte A è addizionata con silice colloidale (nanometrica) per aumentare la resa ceramica, mentre la parte B è il catalizzatore per colaggio.  
Da scheda tecnica si riscontrano una densità di 1.1 g/cm<sup>3</sup> ed una viscosità di 1000 mPa\*s, dopo l'aggiunta del catalizzatore RTV 90700 B.  
Il tempo di gel è di circa 25 minuti in assenza di solventi. Le caratteristiche principali di questo silicone sono la stabilità termica fino ai 180°C-200°C, le buone caratteristiche meccaniche e lo scarso ritiro lineare, che assieme al mancato rilascio di sostanze tossiche lo rendono usualmente impiegato nell'industria cinematografica per realizzare effetti speciali, nel settore paramedicale e nell'elettrotecnica per isolare componenti elettronici.  
La resa ceramica del RTV 90700 è intermedia tra i precedenti siliconi, e vale 72.5% in peso.



### 1.3 Aggiunta di fillers

Prima di passare alla trattazione delle varie fasi che costituiscono la pratica esecutiva della tecnologia PDCs, si deve necessariamente descrivere un altro step che accompagna la realizzazione del sistema che andrà a fornire il ceramico finale: l'aggiunta di *fillers* al polimero preceramico.

Si tratta di un'operazione che generalmente precede la fase di formatura del polimero stesso, di estrema importanza poiché riesce a fornire al precursore delle proprietà altrimenti non acquisibili, andando così ad aumentare la già enorme versatilità e utilità dei PDCs.

Con il termine *filler* in italiano generalmente s'intende un "riempitivo", che nella forma più semplice può essere di tipo inerte, quindi *passivo*, oppure può interagire costruttivamente con il polimero diventando allora *attivo*, come sarà spiegato più avanti.

La conversione da polimero a ceramico avviene con rilascio di gas e con un ritiro volumetrico dell'ordine del 20% - 30%, unitamente alla formazione di micro e macro porosità.

Tutto questo comporta la formazione di grandi difetti come cricche e pori, rendendo impossibile, nella pratica, la conversione diretta di un polimero precursore in ceramico con dimensioni superiori a qualche decimo di mm; ecco perché inizialmente questa tecnologia era destinata alla fabbricazione esclusiva di fibre, rivestimenti e schiume sottili.

Negli ultimi decenni sono stati compiuti molti studi al fine di poter realizzare dei PDCs massivi senza limitazione nelle dimensioni, riducendo la contrazione volumetrica e la generazione di pori e cricche.

La soluzione migliore è stata trovata appunto con l'introduzione di fillers nei polimeri, operazione che consentiva comunque di sfruttare la natura polimerica dei precursori durante la fase di formatura, mantenendola ancora semplice e veloce; in questo modo l'unico vincolo dimensionale alla produzione di ceramici veniva a trovarsi nelle dimensioni stesse dei forni di trattamento.

La classificazione dei fillers è fatta in base alla loro natura (ceramici, metallici, polimerici), alla loro forma (particelle equiassiche, grani allungati, nanotubi, fibre), dimensioni (dai nanometri ai centimetri) e in base alla reattività (attivi, passivi).

Molto importante è anche la quantità di fillers aggiunti al polimero, sia attivi che passivi; in questo senso, l'introduzione normalmente in forma di polveri può essere anche prevalente rispetto al polimero stesso, facendo assumere a quest'ultimo il ruolo di semplice legante, in inglese *binder*. In questa configurazione si raggiungono valori di densità molto elevati, se comparati con i valori tipici di densità ricavati usando leganti organici, che inevitabilmente vengono eliminati durante i trattamenti successivi.

L'introduzione di un filler ovviamente modifica le proprietà del ceramico finale, che può essere considerato come un composito nel quale si riconoscono una fase derivante dalla pirolisi del polimero preceramico e una o più fasi secondarie correlate alla presenza del filler. Altre utili conseguenze sono la possibilità di controllare le proprietà meccaniche, elettriche, reologiche e magnetiche, assieme alla resistenza a corrosione e alla capacità di produrre micro e nano compositi. <sup>[6]</sup>

In casi estremi, ossia in polimeri con elevati tenori di filler, l'azione riempitiva è tale da rendere quasi ininfluenza la successiva fase di reticolazione, in quanto la matrice polimerica caricata tende a mantenere comunque la forma impressa. <sup>[7]</sup>

L'unica nota negativa dell'aggiunta di fillers sta nella possibilità di rendere difficoltosa, non sempre, l'operazione di miscelazione tra polimero e filler e la loro omogeneizzazione: l'inconveniente può essere ovviato ricorrendo a piccole aggiunte di solvente, qualora polimero e filler stessi lo consentano.

### 1.3.1 Fillers passivi

I filler passivi costituiscono la soluzione più semplice per contrastare il ritiro volumetrico e ridurre la formazione di cricche e porosità.

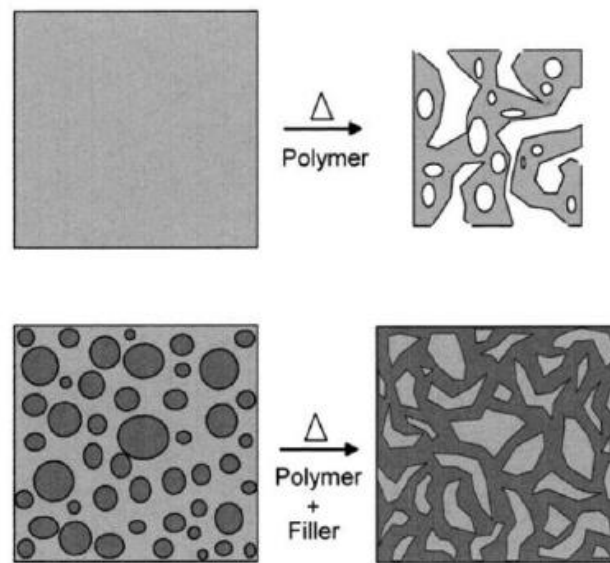
La definizione *passivi* deriva dal fatto che rimangono inerti durante tutto il processo che coinvolge i polimeri precursori, in quanto non subiscono trasformazioni durante il trattamento termico, non reagiscono col polimero né tantomeno con il residuo ceramico a fine conversione o con i gas che si sviluppano.

L'unica funzione che svolgono è quella di ridurre il volume di materiale coinvolto nella termolisi allo scopo di limitare la perdita in peso, il ritiro e la generazione di difetti, oltre che creare vie preferenziali per l'evacuazione dei sottoprodotti gassosi formati durante la degradazione del polimero.

Escludendo per un attimo il punto di vista puramente tecnico-costruttivo, i fillers passivi sono utilizzati anche allo scopo di ridurre il costo globale del ceramico finale, in quanto generalmente il riempitivo è meno costoso del polimero preceramico.

Tipici fillers passivi sono le polveri di SiC o di Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, piuttosto che Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, BN; un esempio esplicativo della loro azione è riportato in Fig. 1.5.

In generale, l'introduzione di fillers porta a migliorare le proprietà meccaniche, di resistenza all'usura, al creep e alla corrosione.



**Fig. 1.5: Esempio di azione di un filler passivo contrastante il ritiro volumetrico.**

Inoltre si osservano forti influenze sul coefficiente di espansione termica (CTE) globale del ceramico, in dipendenza del CTE stesso del filler introdotto; questo parametro diventa molto importante nel caso di rivestimenti, poiché scostamenti elevati tra CTE di substrato e rivestimento portano criccate importanti e pericolo di esfoliazione del rivestimento stesso. Analogamente, anche nel caso di ceramici massivi con filler, una forte discrepanza tra i CTE dei due porta alla formazione di microfessurazioni, con decadimento delle proprietà finali del ceramico.

### 1.3.2 Fillers attivi

Introducendo fillers metallici o intermetallici, sempre sotto forma di polveri, si rientra nella definizione di fillers *attivi*, essendo le polveri capaci di reagire con i prodotti gassosi che si sviluppano durante la conversione del polimero a ceramico, con il residuo ceramico stesso e con l'atmosfera presente nel forno: l'interazione tra loro porta alla formazione di carburi, nitruri, ossidi e siliciuri. Inoltre, la resa ceramica è maggiore rispetto ai fillers passivi, proprio in virtù di una maggiore reattività.

Con l'uso di questi fillers si riescono ad ottenere anche miglioramenti riguardo alla forma e geometria dei componenti finali, riuscendo ad ottenere ceramici *near net shape*: dal momento che le polveri metalliche possono espandersi fino anche al 50% in volume, queste riescono ad abbassare il ritiro complessivo facendo così ottenere ceramici densi ed integri fedeli alla forma del verde. <sup>[8-10]</sup>

Diventa allora possibile produrre manufatti di grandi dimensioni con forme complesse, lavorando a relativamente basse temperature ( $T < 1500^{\circ}\text{C}$ ), con proprietà che dipendono dal tipo e quantità di fillers e dal loro grado di reazione.

I fillers costituiti da ossidi possono presentare comportamento attivo o passivo a seconda dell'atmosfera presente durante i trattamenti termici, della temperatura raggiunta e della dimensione delle particelle stesse.

In atmosfera inerte, tipicamente di Ar o N, si assiste alla formazione di particelle metalliche, siliciuri, carburi o nitruri in seguito alla reazione di riduzione con il C presente nel polimero preceramico. Quando invece il trattamento è condotto in aria, si formano degli ossidi: ad esempio, miscelando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un polisilossano è possibile ottenere mullite pura già a  $1350^\circ\text{C}$ , con grani cristallini di circa 300nm. <sup>[11]</sup>

Questo approccio consente di ottenere anche altri sistemi ceramici, come i SiAlONs, cordierite e wollastonite, garantendo un alto controllo sulla microstruttura finale del componente.

Un parametro importante nel determinare l'efficacia dei fillers attivi è il tempo: infatti, il tempo totale richiesto per la conversione a ceramico deve tenere in considerazione la diffusione dei reagenti gassosi attraverso la porosità aperta che circonda le particelle, attraverso i prodotti di reazione che costituiscono la superficie delle particelle e infine, attraverso la regione più interna delle particelle stesse, dove il materiale deve ancora reagire.

Al diminuire della dimensione delle particelle diminuisce anche il tempo di reazione: quindi, a parità di tempo, reagiranno più facilmente le polveri fini rispetto a quelle a granulometria maggiore, portando inoltre ad una contrazione volumetrica inferiore nel ceramico finale.

Infine, bisogna accennare al fatto che in certi casi, quando è richiesta una particolare struttura porosa nel ceramico finale, si ricorre all'uso di filler polimerici: questi non rientrano propriamente nella categoria attiva, ma di certo la loro funzione porta a modifiche nella geometria che sono previste e volute. Dalla totale eliminazione di questi fillers, nella fase di pirolisi, deriva il loro nome comune di *elementi sacrificali*.

Il loro uso è stato massiccio in questo lavoro di tesi e per tutti gli aspetti procedurali si rimanda ai capitoli successivi.

## **1.4 Fasi della trasformazione dei polimeri preceramici**

Le fasi della tecnologia PDCs che portano alla formazione del ceramico sono sostanzialmente quattro: formatura iniziale del polimero, reticolazione, pirolisi ed eventuale cristallizzazione. Queste fasi avvengono in tempi e modi diversi in base ai componenti utilizzati, ma per avere un'indicazione sul range di temperature alle quali avvengono, si faccia riferimento alla Fig. 1.6.

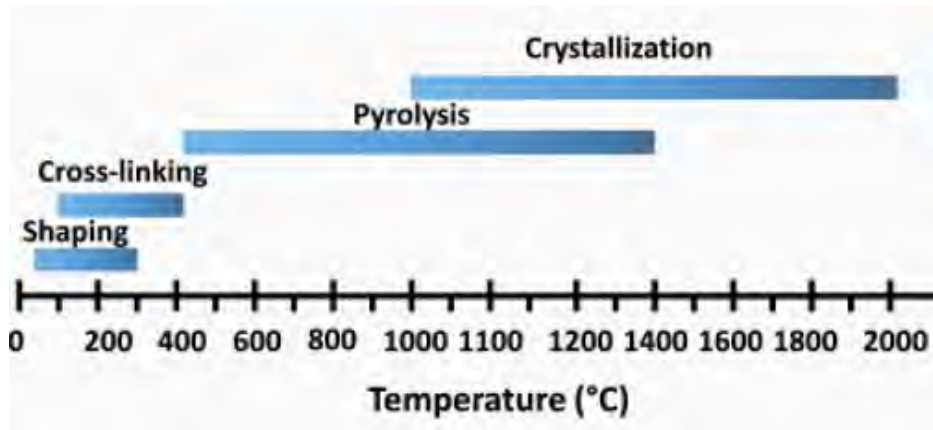


Fig. 1.6: Fasi del processo PDCs rappresentate in funzione della temperatura.

### 1.4.1 Formatura

La natura dei costituenti preceramici, cioè il fatto di essere polimeri, porta ad una serie di vantaggi soprattutto in questa prima fase del processo produttivo: infatti, i polimeri possono essere lavorati e formati con numerose tecniche che risultano semplici ed economiche, difficilmente trasferibili alle usuali pratiche ceramiche, quali polveri o barbotine.

Se confrontata con la tecnica Sol-Gel, invece, la tecnologia PDCs evita i tempi lunghi di gelificazione ed essiccazione della soluzione, non richiede l'utilizzo di precursori infiammabili e costosi e soprattutto le soluzioni ottenute sono stabili nel tempo.

Alcuni esempi di tecniche di formatura utilizzate correntemente sono riportati in Fig. 1.7.

Inoltre, lo stato fisico dei polimeri dipende dal peso e dalla struttura molecolare: anche se non originariamente liquido, un polimero solido può essere fuso a bassa temperatura (generalmente sotto i 150°C) o sciolto in un opportuno solvente organico. Questo porta ad ottenere delle forme finali sul componente molto più definite rispetto all'uso di un sistema a base di polveri.

Oltre ai vantaggi derivanti dal tipo di tecnica impiegata, l'uso di precursori polimerici permette di rendere semplici ed economiche anche le altre operazioni secondarie del processo di formatura: infatti, per eventuali lavorazioni all'utensile è ridotta al minimo l'usura del tagliente e anche nella finitura finale si evita il pericolo di frattura fragile del ceramico, giacché viene condotta prima del trattamento termico di conversione.

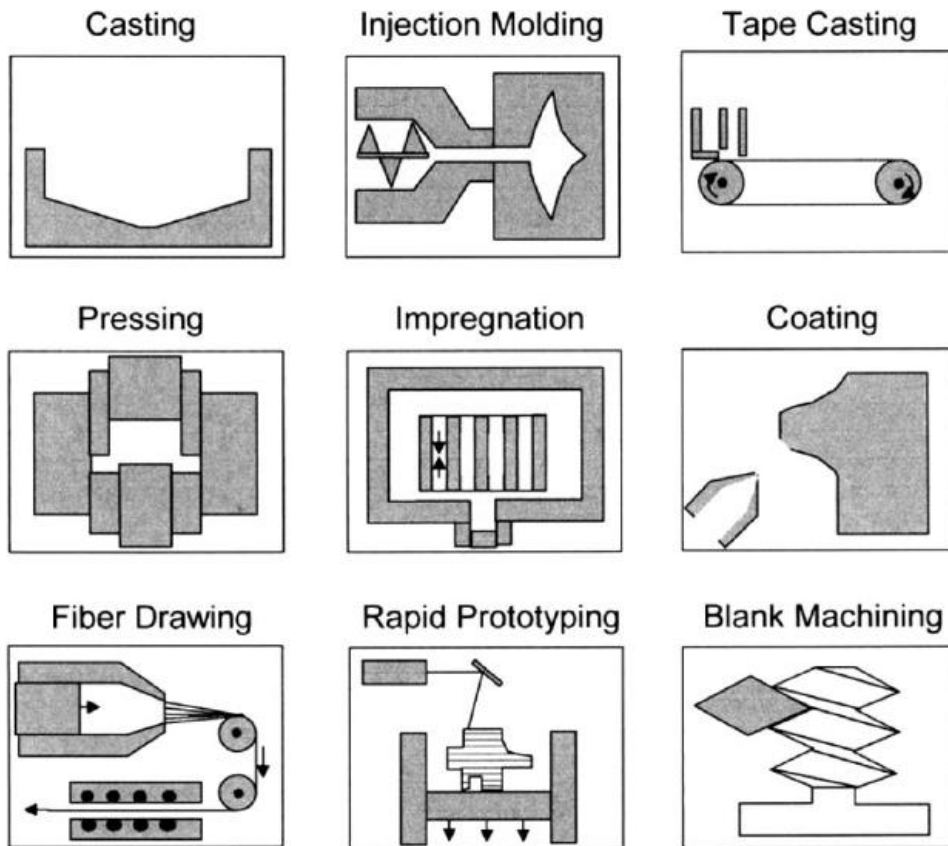


Fig. 1.7: Schematizzazione delle più diffuse tecniche di formatura dei polimeri preceramici.

Queste considerazioni così positive possono essere fatte soltanto dando per scontato l'inserimento di fillers nel polimero. Se ciò non fosse, si ridurrebbe notevolmente la molteplicità di geometrie e dimensioni possibili: senza l'uso di fillers, nella pratica, si andrebbe incontro a tutte quelle problematiche legate all'evoluzione del polimero durante il trattamento termico, ossia il violento rilascio di gas nel polimero, sviluppo di porosità e forti contrazioni volumetriche che permetterebbero solo l'ottenimento di componenti di ridottissime dimensioni, quali fibre, rivestimenti e schiume sottili, come già descritto nel § 1.3.

#### 1.4.2 Reticolazione

La necessità di mantenere la forma impressa al polimero, caricato o meno con fillers, è assicurata dalla reticolazione del polimero stesso che avviene generalmente attraverso trattamento termico a bassa temperatura o mediante l'uso di catalizzatori a temperatura ambiente.

La presenza di gruppi funzionali come Si-OH, Si-H o gruppi vinilici permette la formazione di un polimero termoindurente grazie a reazioni di policondensazione o poliaddizione che normalmente terminano tra i 150°C e 250°C, in caso di assenza di catalizzatori naturalmente.

Come già visto parlando del silicone RTV 90700, la reazione di reticolazione può avvenire in due modalità, monocomponente o bicomponente: nei precursori monocomponente polimero e agente reticolante sono già miscelati tra loro, nei secondi invece questi vanno uniti al momento della formatura del componente, con l'accortezza di miscelarli bene in modo da non creare zone povere di catalizzatore.

Un altro vantaggio dell'uso dei catalizzatori risiede nella loro capacità di evitare l'evaporazione degli oligomeri, limitando la formazione di bolle e aumentando dunque la resa ceramica finale; per contro, però, questi agenti reticolanti possono interferire con le proprietà reologiche del polimero, anticipando la reticolazione e interferendo con le operazioni di formatura.

Per quanto riguarda i tempi necessari al processo, il sistema bicomponente porta a reticolazioni relativamente più veloci rispetto al monocomponente, nell'ordine delle decine di minuti. La differenza di comportamento tra i due diminuisce all'aumentare della temperatura di trattamento.

Uno dei metodi più comuni per far procedere la reticolazione, grazie alla semplicità della procedura, consiste nella somministrazione di calore in atmosfera ossidante, che prende così il nome di *curing ossidativo*.

Altre tecniche prevedono invece l'uso di radiazioni UV (se sono presenti gruppi fotosensibili nel polimero), raggi  $\gamma$ , fasci elettronici, gas o plasma. <sup>[12]</sup>

La reticolazione è fondamentale anche per ottenere un'elevata resa ceramica alla fine della pirolisi: infatti, causa una forte ramificazione nella struttura e quindi un aumento del peso molecolare del polimero, diminuisce, di fatto, la presenza di oligomeri e catene corte, che potrebbero volatilizzare alle alte temperature. Come risultato si ha una resa ceramica finale aumentata.

In ultima analisi bisogna ricordare che, a seconda del meccanismo agente, vengono rilasciati sottoprodotti come etanolo ed acqua e questo rilascio di gas causa la formazione di bolle che possono rimanere intrappolate nel polimero; tale fenomeno, se da un lato non è desiderato quando l'obiettivo è un ceramico denso, dall'altro viene spesso usato per la formazione di ceramici porosi *auto-schiumanti*.

### 1.4.3 Conversione da polimero a ceramico

Formato il precursore e fatto reticolare in modo da mantenere la forma, il passo successivo è quello di far avvenire la conversione chimica che porterà alla struttura ceramica finale.

È una fase importante e critica dell'intero processo, che inizia a temperature dell'ordine di 400°C e termina oltre i 1000°C generalmente, arrivando in casi particolari a 1800°C – 2000°C; alla fine del processo rimane un residuo totalmente inorganico e non volatile.

Considerando, però, che nella maggior parte dei ceramici ottenuti da tecnologia PDCs non si superano i 1400°C, questo diventa un altro punto di forza rispetto alle tecniche di produzione classiche, che prevedono temperature di processo ben superiori.

Valutando la massa del polimero iniziale rispetto alla massa del ceramico finale dopo pirolisi, si ricava un parametro essenziale quale la *resa ceramica* del polimero preceramico; è già stato discusso precedentemente come essa venga influenzata dall'introduzione di fillers e dal processo di reticolazione del polimero stesso.

Il complesso meccanismo che sta alla base della pirolisi comprende una serie di eventi che prevedono arrangiamenti strutturali e reazioni radicaliche.

Le reazioni principali sono il distaccamento, decomposizione o eliminazione delle molecole organiche presenti nel polimero (come i gruppi metili, fenili, vinili, metano, benzene e metilammina) e dei legami Si-H, Si-C, Si-OH e Si-NH<sub>x</sub>, C-H. Il risultato è la formazione di un *network* inorganico. <sup>[9][13]</sup>

Nel caso dei precursori silossanici, protagonisti di questo lavoro di tesi, si riscontra un forte rilascio di H<sub>2</sub> nel range di temperatura 110°C – 600°C, mentre dai 600°C – 800°C viene rilasciato più facilmente CH<sub>4</sub>.

Tutte queste modificazioni si manifestano con una perdita in peso del precursore, variabile tipicamente tra il 10% - 30%: lo studio quantitativo del fenomeno viene perciò condotto attraverso un'analisi termo-gravimetrica (TGA), che restituisce dei diagrammi come quelli in Fig. 1.8, dove si esprime la perdita percentuale in peso rispetto alla temperatura.



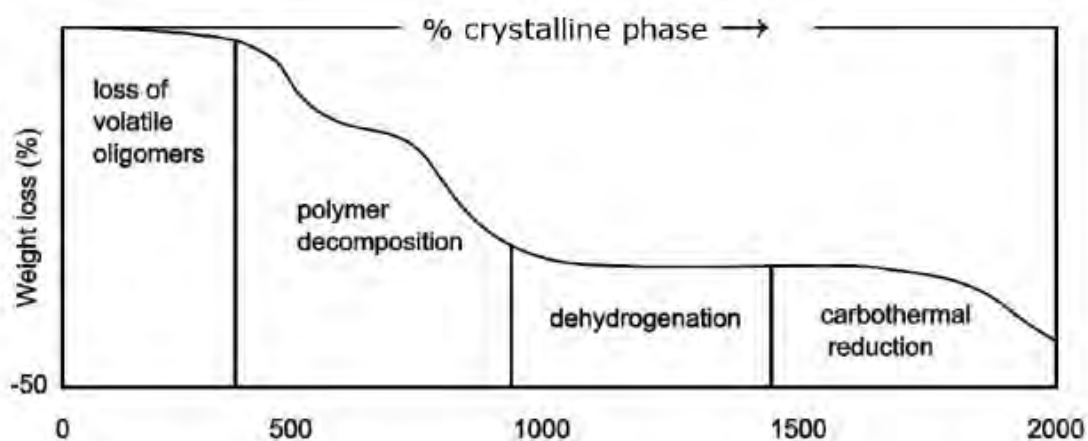


Fig. 1.8: Esempio di una classica curva TGA di un polimero preceramico (policarbosilano in atmosfera inerte).

Si riportano in Fig. 1.9, a titolo esemplificativo, le curve TGA reali di due polimeri preceramici usati nel lavoro di tesi: si tratta rispettivamente dei siliconi MK e RTV 90700 carichi entrambi con  $Y_2O_3$  nanometrica.

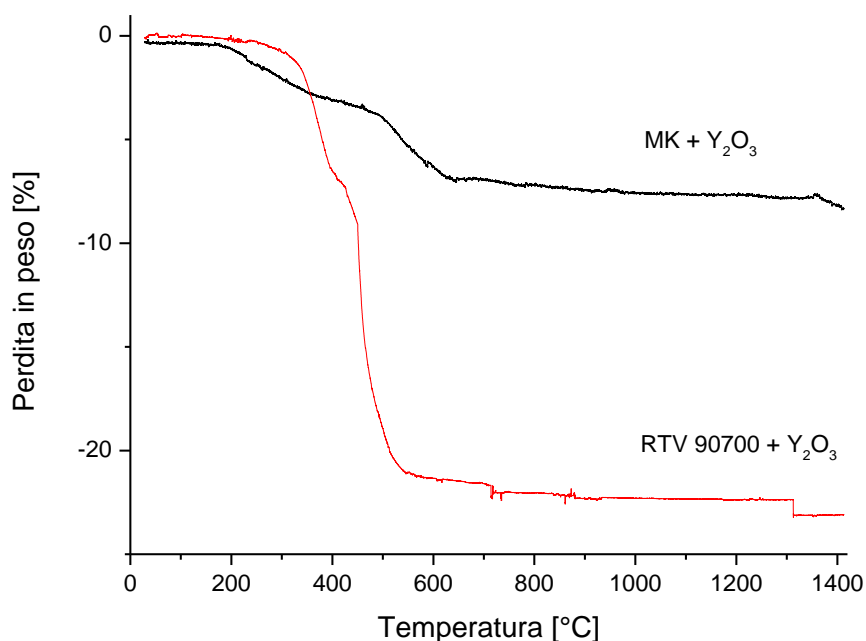


Fig. 1.9: Curve termo-gravimetriche reali dei siliconi MK e RTV90700 carichi con yttria.

Per quanto riguarda la porosità, questa presenta un andamento variabile poiché sopra i 400°C essa è di natura aperta, mentre sopra gli 800°C può subire un calo dovuto agli effetti del flusso viscoso che inizia a essere significativo. <sup>[9]</sup>

Il processo di conversione da materiale organico a inorganico può considerarsi concluso tra gli 800°C – 1000°C, con una resa ceramica, per i polimeri utilizzati in questo lavoro, che varia tra il 58% - 84% in peso. Ovviamente, natura e chimica del precursore sono importanti nel determinare la resa ceramica finale: polimeri a basso peso molecolare o la presenza di oligomeri possono ridurla drasticamente, a causa di fenomeni di volatilizzazione o reazioni di depolimerizzazione. Ancora una volta si nota come la reticolazione sia una fase indispensabile per ottenere una buona resa in ceramico.

Un'altra conseguenza della conversione ceramica è la variazione di densità che accompagna le varie trasformazioni: si passa da valori iniziali tipici dei polimeri, quali 1.1 g/cm<sup>3</sup> – 1.2 g/cm<sup>3</sup>, a valori finali che dipendono dal tipo di ceramico realizzato, generalmente tra 2 g/cm<sup>3</sup> – 4 g/cm<sup>3</sup>.

Si osserva che, se i cambiamenti strutturali nel corso della conversione non sono accompagnati da flusso viscoso e processi diffusivi, la presenza contemporanea di tensioni interne, pori e cricche può portare anche alla distruzione del componente.

#### 1.4.4 Cristallizzazione

Al termine del trattamento di pirolisi, il ceramico ottenuto presenta una struttura completamente amorfa: si tratta di un insieme disordinato di legami covalenti tra cui Si-C, Si-O, Si-N e C-C sono i più comuni. Possono anche essere presenti legami con altri elementi, quali Al o B, in funzione del tipo di precursore scelto e del ceramico che si vuole realizzare.

A temperature più elevate, sopra i 1000°C e di solito fino ai 1400°C, si assiste al riarrangiamento della struttura amorfa, volto alla separazione tra le fasi e alla *cristallizzazione* di altre fasi diverse in dipendenza dei precursori utilizzati e resa nota dalla comparsa di nanodomini cristallini. Continua ancora il rilascio di prodotti gassosi quali CO, SiO e N<sub>2</sub>.

Le fasi cristalline crescono se si aumentano la temperatura e/o il tempo di mantenimento.

Un esempio di questi ri-arrangiamenti strutturali è visibile nella schematizzazione di Fig. 1.10.

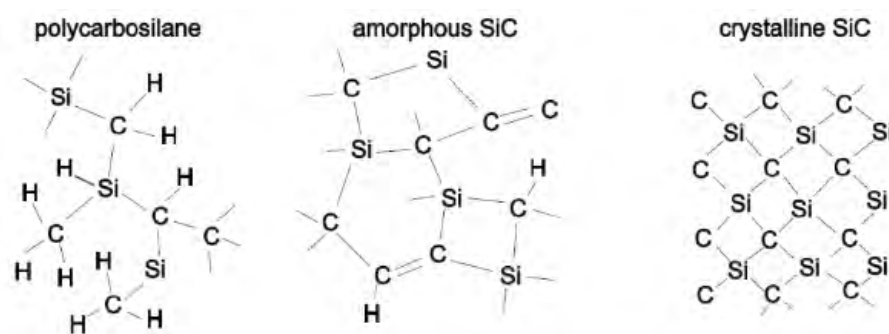


Fig. 1.10: Evoluzione strutturale durante la cristallizzazione di un polycarbosilano in atmosfera inerte.

In ultima analisi, bisogna considerare anche le implicazioni derivanti dal tipo di atmosfera presente nel forno di trattamento.

L'utilizzo di un'atmosfera ossidante aumenta la resa in  $\text{SiO}_2$  finale, portando alla formazione di una matrice ricca di questo composto e privata del C iniziale, ossidato nel corso del processo. Questo è il tipo di struttura che si è cercato di ottenere in questo lavoro di tesi.

Un'atmosfera non ossidante d'altro canto permette di ottenere strutture e proprietà più interessanti dal punto di vista della resistenza al creep, corrosione e ossidazione ad alte temperature, poiché viene mantenuta una struttura amorfa comprendente una miscela di legami covalenti tra Si-O, Si-C e Si-N.

Anche queste strutture rappresentano una larga parte delle applicazioni PDCs attualmente studiate.



# Capitolo 2

## Schiume ceramiche a base mullite: procedura sperimentale

### 2.1 Aspetti generali

In questo capitolo saranno descritte nella pratica tutte le operazioni necessarie alla produzione di schiume ceramiche a partire da precursore polimerico, obiettivo di questo progetto di tesi.

Volendo fornire, inizialmente, una breve panoramica generale dell'intero processo produttivo, si potranno considerare valide queste operazioni indistintamente per i due sistemi ceramici indagati, dal momento che si differenziano solo per i reagenti impiegati.

Dal punto di vista procedurale, il lavoro proposto in questo elaborato si articola in quattro fasi distinte che richiamano le procedure per la produzione dei PDCs viste nel capitolo precedente, e nello specifico per la produzione di un ceramico poroso:

- Preparazione della miscela polimero + filler;
- Aggiunta dell'agente schiumante e formazione del componente;
- Trattamento termico per ottenere lo schiumaggio;
- Trattamento termico di conversione del preceramico in ceramico finale.

Come riferimento di partenza per la strumentazione e i parametri di processo si è utilizzata la procedura proposta nei lavori di Colombo e Bernardo et al.<sup>[14] [15]</sup>, come verrà ampiamente descritto in seguito.

Si ricorda che, oltre allo scopo iniziale di approfondire la validità e utilità della tecnologia PDCs, questo progetto di tesi ha richiesto un grosso sforzo anche per cercare diverse vie alternative per la produzione di prodotti porosi.

Ecco allora che nei prossimi due capitoli saranno esposte diverse “ricette”, tutte al fine di ottenere un ceramico poroso a base di mullite e silicati di yttrio; saranno differenti, perciò, i precursori polimerici, i fillers e le tecniche di schiumaggio impiegati.

Riguardo al solo tipo di agente schiumante, sono state indagate principalmente quattro vie diverse, partendo da quelle usate in letteratura ma anche combinando tra loro le varie tecniche.

In particolare sono stati usati i seguenti agenti schiumanti:

- Micro-perle di polimetilmetacrilato (PMMA), *Cray Valley ACRYPERL® 910W2L* e *Altuglas BS 520*;
- Perle di polietilene (PE), *Licowax 520 P*;
- Dicarbamoylidrazina;
- Scaffold 3D in polilattide (PLA).

Le perle, o sfere, di materiale polimerico sono due varianti della stessa tecnica, cioè quella degli *elementi sacrificali*.

Infatti, queste sfere non hanno alcun ruolo attivo nel processo di conversione del polimero, e dopo la formatura del manufatto sono semplicemente degradate mediante un trattamento termico di pirolisi. Quello che si sfrutta è la loro forma in “negativo” dentro il volume di preceramico che creerà appunto la porosità cercata; in particolare, per avere porosità aperta, si dovrà inserire una quantità di sfere sacrificali (in inglese *templates*) superiore alla soglia di percolazione.

La connessione tra le porosità è dovuta sia alla fuoriuscita dei gas durante la decomposizione, ma anche all’intimo contatto tra le micro-sfere impartito mediante pressatura, come si vedrà nel seguito.

Per quanto riguarda il tipo di elementi sacrificali, sono stati utilizzati solamente due materiali polimerici, appunto PMMA e PE: il primo è un polimero amorfo con temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) di 107 °C e disponibile in varie frazioni (10, 25, 50, 100, 200, 250, 300  $\mu\text{m}$ ), mentre il secondo materiale è un polimero semicristallino con temperatura di fusione di 110 °C, disponibile solo in sfere con frazione  $\geq 420\mu\text{m}$ .

Il secondo metodo indagato è stato quello con inserimento nella miscela di un *agente espandente*, realizzando uno schiumaggio di tipo *diretto*, al contrario del precedente metodo che si può classificare come *indiretto*.

Più precisamente, l’inserimento del composto dicarbamoylidrazina (una diammina con formula bruta  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ , in forma di polvere) porta al rilascio di sottoprodotti gassosi durante il trattamento termico (attorno ai 250 °C) che, restando intrappolati nella struttura, creano la porosità cercata.

Nel caso di questa idrazina, i sottoprodotti rilasciati sono gas di azoto e ossidi di carbonio.

Infine, l'ultimo metodo di schiumaggio concettualmente segue lo stesso principio degli elementi sacrificali, con la differenza che con l'uso di uno *scaffold 3D* è possibile scegliere la geometria della porosità che si andrà a creare, non essendo più vincolati dalla forma dei templates che limitano la produzione soltanto a schiume ottenute per interconnessione di sfere.

Infatti, mediante la tecnologia del 3D printing con polimeri opportuni quali PLA, NYLON e ABS, si può creare una qualsiasi struttura tridimensionale interconnessa che, dopo infiltrazione con la miscela preceramica, viene eliminata con trattamento termico restituendo la porosità negativa.

Una precisazione va fatta riguardo alla tempistica del trattamento termico atto alla creazione della porosità: infatti, si dovrà verificare una reticolazione più o meno spinta del polimero preceramico *contemporanea* alla degradazione dell'elemento sacrificale o al rilascio di sottoprodotti di reazione di un agente espandente, al fine di poter mantenere la struttura porosa appena creata.

Si dovrà pertanto studiare di volta in volta un trattamento termico ad hoc che risponda a questa esigenza.

Dopo questa introduzione generale sulla procedura sperimentale, nei prossimi paragrafi si descriveranno nello specifico tutti i dettagli operativi, relativi ai due sistemi ceramici studiati: mullite e silicati di yttrio.

## 2.2 Mullite

La mullite è un silicato di alluminio, generalmente esistente in due diverse forme stechiometriche: la forma  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  e la più comune  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . In questo lavoro di tesi è stata studiata soltanto la forma 3-2.

Dal diagramma di fase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , riportato in Fig. 2.1, si nota come la mullite sia una soluzione solida nel ristretto range di composizione 71.8%-74.3% ponderale in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La struttura si presenta costituita da ottaedri di  $\text{AlO}_6$  legati tra loro da tetraedri di  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  che portano a una struttura cristallina ortorombica, visibile in Fig. 2.2.

La mullite è ritenuta un ceramico di notevole interesse tecnologico, date le sue buone caratteristiche termiche, meccaniche, elettriche unitamente alla stabilità chimica, che la rendono molto impiegata nell'isolamento termico ed elettrico, come substrato per l'elettronica e come ceramico strutturale in ambienti ad alta temperatura.

In particolare, il comportamento in alta temperatura è così performante perché la fase cristallina non presenta transizioni polimorfiche nell'intero range di temperature della sua esistenza, evitando quindi pericolose distorsioni volumetriche.

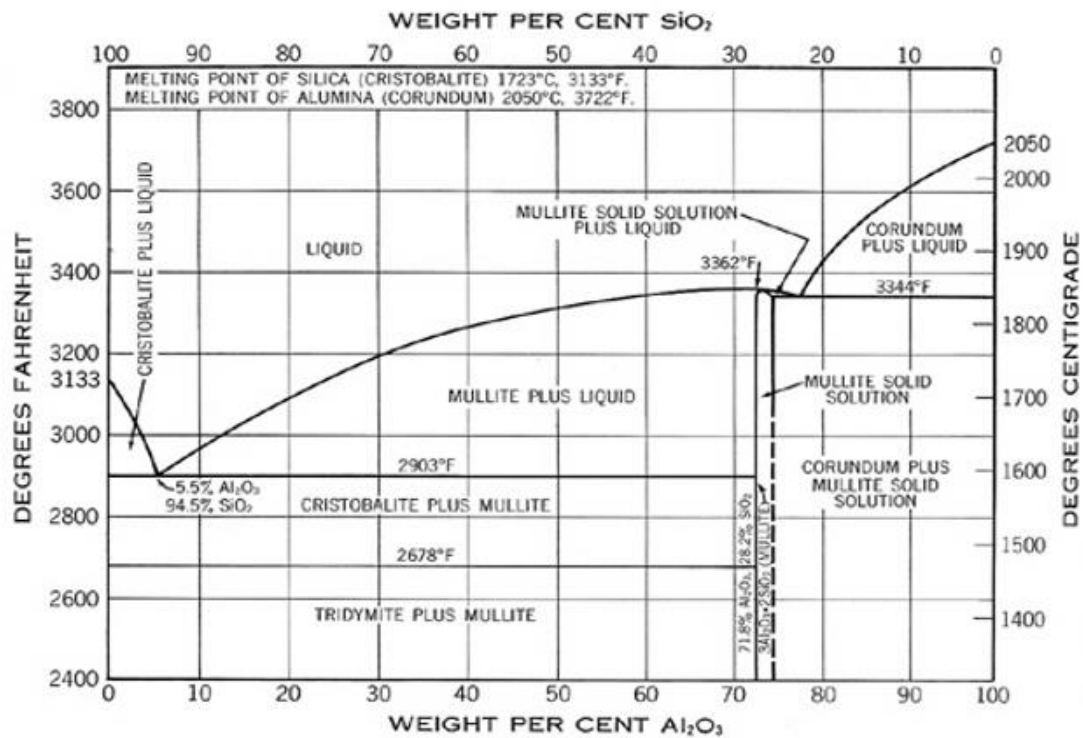


Fig. 2.1: Diagramma di fase  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

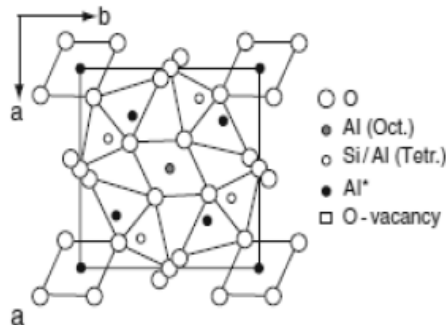


Fig. 2.2: Struttura della mullite

Nello specifico, si riportano alcuni dati sulle proprietà di questo ceramico in Tab. 2.1:

Proprietà	Valore
Densità vera	3.0-3.1 $\text{g/cm}^3$
Densità geometrica	0.67-0.72 $\text{g/cm}^3$
Porosità aperta [%]	75.6-77.3
Temperatura di fusione	~ 1847°C
Conducibilità termica	0.167-0.333 $\text{W/m}^*\text{K}$
CTE	6.4-6.6 $\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Resistenza a compressione	~ 4 MPa

Tab. 2.1: Proprietà di una schiuma di mullite commerciale.



Questi dati numerici rendono ancora più evidente come questo ceramico sia molto adatto in applicazioni ad alta temperatura, anche dove sia richiesta una notevole resistenza allo shock termico e al creep.

Tipici impieghi sono nell'industria del vetro e metallurgica, come crogioli o filtri per fusi metallici, ma anche semplicemente come elementi strutturali.

Oltre ai costituenti principali, anche il  $B_2O_3$  è solubile nella mullite, come mostra il diagramma di fase  $SiO_2/Al_2O_3/B_2O_3$  in Fig. 2.3:

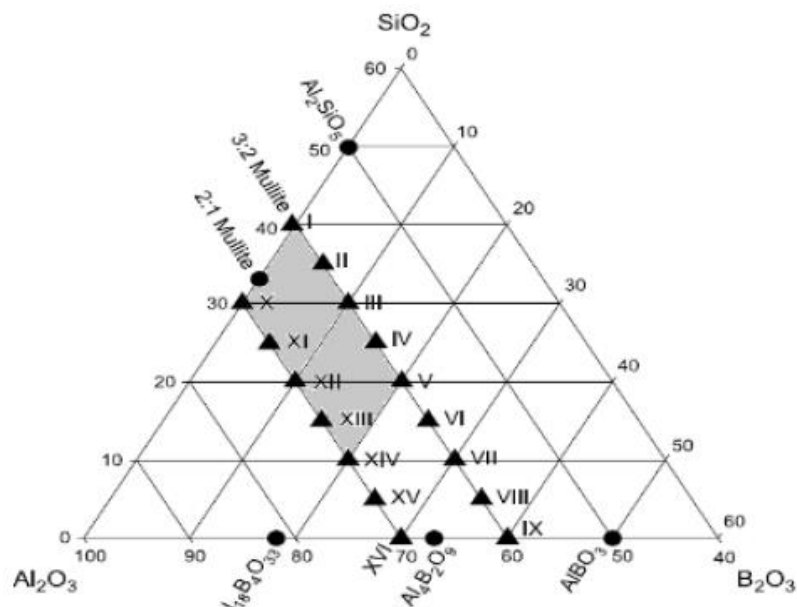


Fig. 2.3: Diagramma di fase  $SiO_2/Al_2O_3/B_2O_3$ .

Il campo di esistenza della mullite è la zona in grigio del diagramma, e dagli studi di Scholze (1956) e Griebler (2005)<sup>[16]</sup> la massima solubilità del boro in essa è del 20% molare.

Il  $B^{3+}$  può occupare posizioni interstiziali, ma avendo stessa carica dello ione  $Al^{3+}$ , può occupare anche posizioni sostituzionali nel reticolo e aumentare così la quantità di mullite che si viene a creare: questa azione dell'atomo di boro è detta *mullitizzante*.

La caratteristica interessante del boro è che, al momento della cristallizzazione, funge da supporto a sua volta per la crescita dei cristalli di mullite, promuovendo una direzionalità nella coordinata spaziale [110].

Il risultato è una struttura cristallina aciculare nella quale i cristalli allungati di mullite si interconnettono, portando ad un aumento della resistenza meccanica dovuto alla possibilità di impaccamento della struttura sotto deformazione.

Oltre a ciò, l'effetto più auspicato dello sviluppo direzionale dei cristalli è quello di rendere il ceramico più adatto alle operazioni di filtraggio, altro importante scopo del progetto di tesi.

Per quanto riguarda la produzione a livello industriale, sono diffuse varie metodologie che si dividono in processi in fase solida, liquida e vapore.

Classici esempi del primo processo sono la sinterizzazione di polveri e la tecnica sol-gel, mentre la più recente tecnologia dei PDCs, oggetto del presente lavoro, non è ancora diffusa industrialmente.

I processi in fase liquida prevedono la produzione di un fuso a composizione controllata e la successiva colata o raffreddamento a seconda del metodo scelto (Czochralski o SCFZ).

I processi in fase vapore, infine, si basano sulla tecnica della deposizione fisica o chimica (PVD o CVD) per ottenere substrati o rivestimenti.

Per la produzione eseguita in questo lavoro di tesi, ossia quella prevista dalla tecnologia dei PDCs, sono state adottate più tecniche che verranno descritte in dettaglio nelle prossime sezioni.

Nello specifico, per quanto riguarda i reagenti, se per il precursore polimerico sono state adottate più scelte, anticipate al §1.2.2, per i fillers si tratta sempre di polvere micrometrica di  $\gamma$ -allumina *Sasol Puralox<sup>®</sup> th 100/150* con una purezza del 98% in peso, con una dimensione media delle particelle di 40 $\mu$ m, e polvere di tetraborato di sodio anidro *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*, tenore  $\geq 99\%$  in peso, come fonte di ossido di boro.

È utile sottolineare in questo caso che i fillers si considerano *attivi*, in quanto vanno direttamente a reagire con il residuo ceramico derivante dal polimero, cioè la silice.

Infine, per quanto riguarda le ultime due fasi della produzione (elencate all'inizio di capitolo), i trattamenti termici, questi sono in linea generale tutti equivalenti, a meno di alcune varianti caratteristiche della fase di schiumaggio specifica.

### 2.3 Mullite porosa da silicone MK

La prima miscela preceramica prodotta è stata ottenuta partendo dal silicone in polvere Silres MK<sup>®</sup>, polvere di  $\gamma$ -allumina e polvere di borace anidro, già descritti nei precedenti paragrafi.

Considerando la resa ceramica del polimero pari a 84% in peso, e volendo produrre la forma stechiometrica 3:2, si ricavano facilmente le proporzioni dei reagenti sapendo che il peso molecolare dell'allumina vale 101.8 g/mol e quello della silice vale 60 g/mol:

$$\text{Rapporto molare } Al_2O_3/SiO_2 = \frac{3 \cdot 101.8 \text{ g/mol}}{2 \cdot 60 \text{ g/mol}} = 2.545 \quad \text{Eq. 2.1}$$

Per quanto riguarda l'aggiunta del boro attraverso il borace anidro, come primo tentativo si è fissato una quantità pari al 2% in peso rispetto alla quantità di mullite teorica prodotta.

Si ottengono dunque, in Tab. 2.2, le seguenti frazioni ponderali, dove fra parentesi sono riportate considerando la silice invece del silicone.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK (SiO<sub>2</sub>)</i>	<i>31.28% (27.66%)</i>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puralox</i>	<i>66.86% (70.38%)</i>
<i>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro</i>	<i>1.86% (1.96%)</i>

**Tab. 2.2: Ricetta per mullite da MK.**

Per produrre 50 g di miscela preceramica saranno necessari, allora, 15.64 g di silicone MK, 33.43 g di allumina e 0.93 g di borace anidro.

La procedura sperimentale prevede che la miscelazione delle polveri sia effettuata in un becker di vetro Pyrex<sup>®</sup> o in un contenitore analogo di Teflon<sup>®</sup>, tale da contenere un volume sufficiente per le quantità di reagenti impiegate ed eventualmente anche per il solvente, quando necessario.

Dapprima si dispone il becker sull'agitatore magnetico, munito di un'ancoretta rivestita di Teflon, poiché è necessario uno stirring magnetico durante l'aggiunta delle polveri, al fine di ottenere una soluzione dispersa omogeneamente.

Si procede dunque con l'inserimento di un solvente opportuno, in quantità variabile in base al tipo di precursore polimerico e di filler.

In tutte le ricette preparate in questa tesi si è sempre fatto uso dell'alcol isopropilico, o comunemente isopropanolo, un solvente polare con punto di ebollizione a 82°C.

In linea generale, si richiede un volume di solvente pari a circa 1-2 cc per ogni grammo di polvere totale.

Posto in agitazione l'alcol isopropilico, si procede con l'inserimento del silicone previa pesatura con bilancia analitica (sensibilità 0.0001 g), e si mantiene in agitazione magnetica per almeno due minuti. Per ottimizzare la solubilità del polimero, segue un altro trattamento di dispersione mediante ultrasuoni in bagno di acqua distillata, sempre della durata di due minuti.

Sciolto il silicone, si procede all'aggiunta della polvere di allumina: essendo la fase di miscelazione polimero + filler di estrema importanza al fine di ottenere un intimo contatto tra le polveri, si preferisce dividere la quantità totale di filler in cinque frazioni uguali, per ognuna delle quali si ripete lo stirring magnetico per due minuti, seguito dal trattamento agli ultrasuoni ancora per due minuti.

Analogamente si aggiunge da ultimo il borace anidro, previa una veloce macinazione manuale per ridurre le dimensioni di questa polvere, di granulometria irregolare e più grossolana

rispetto all'allumina. Anche per questo reagente si ripetono i trattamenti di stirring magnetico e ultrasuoni per due minuti.

L'applicazione degli ultrasuoni è una tecnica efficace soprattutto per eliminare eventuali aggregati di particelle di filler, quindi è un passo sempre necessario e auspicabile per ottenere una soluzione ben dispersa.

Ripetuto l'iter per l'intero quantitativo di filler, si ottiene una soluzione omogenea e stabile di polimero MK, allumina e borace in alcol isopropilico che viene versata in un cristallizzatore di vetro Pyrex. Il cristallizzatore dovrà avere un diametro tale da formare un sottile strato di miscela liquida, favorendo la distribuzione in orizzontale e quindi l'evaporazione del solvente.

Si ripone il contenitore in stufa termostata a 60 °C per 24 h, sotto cappa per non avere l'evaporazione del solvente in aria, data la sua natura irritante. Alla fine del trattamento si avrà un agglomerato più o meno compatto di miscela preceramica essiccata.

Naturalmente, dato l'alto tenore di solvente nella soluzione, a evaporazione avvenuta si noteranno una serie di grosse crepe nel materiale adagiato sul fondo del cristallizzatore, che faciliteranno la raschiatura dello stesso per la raccolta del materiale.

A questo punto del processo è necessario ottenere una polvere di miscela preceramica molto fine, per eliminare gli aggregati che inevitabilmente si formano nel cristallizzatore dopo l'evaporazione del solvente.

Dopo aver raccolto tutta la miscela essiccata, si procede a una prima macinazione manuale con mortaio e pestello in monocristallo di agata, seguita da una seconda macinazione mediante mulino a palle con giara ancora in agata e rivestimento di acciaio, generalmente usando cinque sfere sempre in agata per la macinazione.

Per un'efficace macinazione con mulino si richiede un tempo di trattamento di almeno 40 minuti, con velocità di rotazione di circa 500 rpm.

Quello che si ricava dopo questo trattamento è concettualmente assimilabile ad un micro-composito di silicone e filler.

La procedura sperimentale prevede ora l'aggiunta dell'agente schiumante e la realizzazione del manufatto preceramico vero e proprio.

Per questa prima prova di produzione di schiuma di mullite sono state indagate tutte le tecniche di schiumaggio possibili, al fine di valutare quale portasse al risultato migliore.

Come primo tentativo sono state utilizzate microbeads di PMMA, dimensione 250 µm e frazione ponderale del 45%.

Dopo pesatura delle rispettive frazioni di preceramico e templates, per distribuire omogeneamente il PMMA nella miscela di polvere preceramica si è fatto uso ancora del mulino a palle, questa volta con tre sfere di agata e con un trattamento più blando rispetto alla macinazione: un ciclo di miscelazione tipico prevede una velocità di rotazione di circa 320 rpm per un tempo totale di 15 minuti, con due pause intermedie di un minuto ciascuna (al fine di far ri-depositare sul fondo le polveri).

Nelle molteplici prove successive sono state realizzate molte varianti nelle dimensioni e frazioni ponderali delle sfere, seguendo sempre lo stesso procedimento di miscelazione, con il fine ultimo di ottenere un prodotto il più poroso possibile.

Come secondo tentativo, anche il polimero PE in sfere di dimensione  $\geq 420 \mu\text{m}$  è stato miscelato con la polvere preceramica, seguendo sempre la stessa procedura vista sopra e mantenendo anche la stessa frazione ponderale del 45% come per il PMMA.

Per quanto riguarda le altre due tecniche di schiumaggio proposte a inizio capitolo, ossia l'agente espandente e lo scaffold 3D, sono state eseguite solo delle prove iniziali che hanno confermato la non adeguatezza di questi metodi rispetto alla natura polverulenta della miscela preceramica: infatti, sia l'idrazina che l'impregnazione di uno scaffold 3D sono concepite per essere usate con un materiale di natura liquida, seppur con viscosità variabile.

Si comprende, allora, come queste siano state scartate a favore degli elementi sacrificali.

Fin da subito questa tecnica di schiumaggio si è rivelata molto efficace e ha permesso di realizzare una porosità con geometria dei pori molto variegata, risultato dell'impiego di blend di micro-sfere diverse e in quantità diverse, come verrà ampiamente discusso nel prossimo capitolo.

Giunti a ottenere la miscela preceramica + fillers, resta ora da descrivere la procedura utilizzata per la realizzazione del manufatto e per la creazione della porosità, nonché l'ultimo trattamento che porta alla ceramizzazione vera e propria.

La tecnica di formatura impiegata è la pressatura uniassiale per mezzo di una pressa idraulica, munita di uno stampo di forma cilindrica.

Inizialmente sono state compiute delle pressature a freddo (*cold pressing*) a 40 MPa, in uno stampo di 31 mm di diametro riempito con circa 15 g totali tra polvere e PMMA o PE, che non davano buoni risultati in termini di compattezza del "verde", nonostante fossero state rispettate le condizioni operative trovate in letteratura<sup>[15]</sup>.

In seguito, la pressatura è stata condotta solo a caldo (*warm pressing*), con pressa *Struers Prontopress-2*, dotata di stampo riscaldabile di diametro 40 mm, 15-20 g di materiale, seguendo ancora ai parametri descritti in letteratura, cioè 20 MPa e 170 °C<sup>[15]</sup>.

La macchina prevede di impostare i tempi di riscaldamento e di raffreddamento (mediante ricircolo di acqua) e per la temperatura indicata si sono applicati cinque minuti di riscaldamento e sei minuti di raffreddamento.

In Fig. 2.4 si riporta una foto illustrativa della macchina impiegata.



**Fig. 2.4: Pressa a caldo Struers Prontopress-2. Sono visibili le regolazioni della temperatura, forza e tempi di riscaldamento-raffreddamento.**

Con una tale dimensione dello stampo, la quantità di polvere pressata porta ad ottenere delle pastiglie di circa 9-10 mm di spessore.

La pressatura a caldo sfrutta il rammollimento delle microbeads sopra la loro  $T_g$ , tale da farle compenetrare e connettere in un reticolo tridimensionale che restituirà una porosità interconnessa dopo la loro eliminazione.

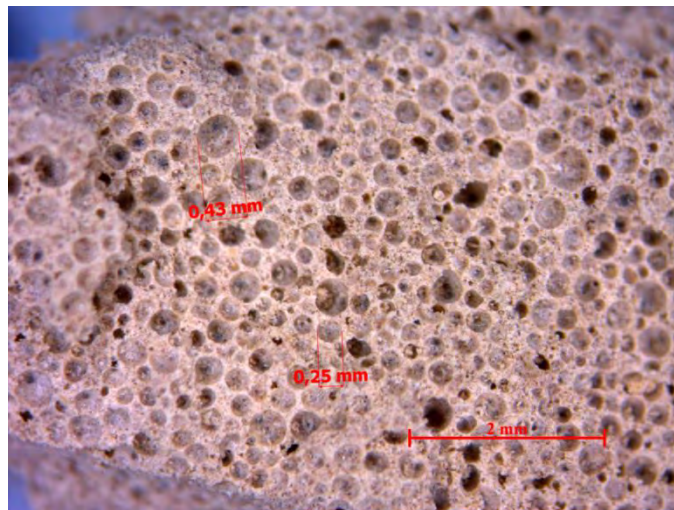
Nel capitolo quattro saranno descritte, come per gli altri aspetti procedurali, le varianti applicate a questo step del processo, in base al diverso tipo di elemento sacrificale e alle sue dimensioni.

Non resta che descrivere i trattamenti termici finali di pirolisi degli elementi sacrificali e di conversione del polimero preceramico.

Per la degradazione degli elementi sacrificali si è utilizzato un forno a muffola *Naber-therm industrieofenbrau*, sottoponendo le pastiglie a un riscaldamento lento ( $0.5\text{ °C/min}$ ) fino alla temperatura scelta per il trattamento pari a  $300\text{ °C}$ , sostando per 120 minuti e spegnendo il forno a fine trattamento, non essendo importante il raffreddamento finale a queste basse temperature.

Per una questione di nocività dei gas rilasciati dal polimero, il forno è posto sotto una cappa aspirante e con coperture vetrate per l'isolamento dei locali del laboratorio.

In Fig. 2.5 si riporta il tipico aspetto di una pastiglia dopo l'eliminazione dei templates di PMMA, ottenuta con lo stereomicroscopio.



**Fig. 2.5: Dettaglio di una pastiglia preceramica di mullite dopo degradazione del PMMA. Il colore marrone è il risultato del residuo carbonioso rimasto a fine trattamento.**

Per il trattamento di conversione del polimero e di formazione del ceramico finale vero e proprio si utilizza invece un altro forno a muffola, *Elite BRF*, in grado di raggiungere temperature superiori al precedente ( $1600\text{ °C}$  teorici).

Nello specifico, per permettere una completa conversione del silicone, si compie una rampa di salita non troppo veloce di  $2\text{ °C/min}$  fino ai  $1200\text{ °C}$ , che viene poi abbassata a  $1\text{ °C/min}$  fino alla temperatura finale impostata a  $1400\text{ °C}$ . Il mantenimento è fissato tra le 2 e le 4 ore, in accordo con lavori precedenti in letteratura<sup>[17]</sup>.

Alla fine del ciclo termico, il forno viene spento e lasciato raffreddare a porta chiusa almeno fino ai  $700\text{-}800\text{ °C}$ , per evitare il pericolo di rottura per shock termico dei ceramici appena formati.

## 2.4 Mullite porosa da silicone H62C

In questa sezione si vuole offrire un'alternativa al silicone preceramico MK, precisamente il Silres H62C<sup>®</sup> già descritto al §1.2.2.

Il composto preceramico sarà pertanto formato da silicone H62C liquido, polveri di  $\gamma$ -allumina e di tetraborato di sodio anidro. Lo stato fisico di questo nuovo composto, data la natura liquida del polimero, sarà un gel più o meno viscoso in base al tenore di solvente aggiunto.

Considerando la resa ceramica del H62C, valutata al 58% in peso attraverso un'analisi termica differenziale (DTA), si ricavano le quantità ponderali di ciascun reagente secondo l'Eq. 2.1, ricordando che per il borace si fa riferimento alla quantità teorica di mullite prevista, e fissata inizialmente al 2% di essa.

In Tab. 2.3 sono riportate le composizioni corrispondenti (le frazioni rispetto alla silice sono identiche alla precedente ricetta).

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone H62C</i>	<i>39.73%</i>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puralox</i>	<i>58.64%</i>
<i>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro</i>	<i>1.63%</i>

**Tab. 2.3: Ricetta per mullite da H62C.**

Per ottenere 50 g di preceramico, allora, saranno necessari 19.87 g di silicone H62C, 29.32 g di polvere di  $\gamma$ -allumina e 0.82 g di borace anidro.

La procedura sperimentale per la miscelazione segue pari passo le indicazioni fornite nel caso precedente con il silicone MK. L'ovvia differenza è che, alla fine del processo, non si potrà più ottenere una polvere essiccata, ma si avrà un gel molto viscoso di difficile maneggevolezza, che renderà impossibile la formatura di un manufatto con le modalità viste più sopra.

La soluzione a questo primo problema si trova cambiando tecnica di formatura, rinunciando alla produzione di una pastiglia mediante pressatura di polveri, e cambiando quindi anche la tecnica di schiumaggio.

Si adotta il metodo dell'agente espandente, direttamente aggiunto durante la miscelazione del silicone con i fillers in isopropanolo, giacché anche la dicarbamoylidrazina è in forma di polvere.

Come primo tentativo, si fissa una quantità di idrazina da inserire pari al 2% in peso rispetto al preceramico totale.



Si è costretti perciò a colare direttamente la miscela viscosa in degli stampi cilindrici in alluminio, opportunamente realizzati e sagomati a mano partendo da semplice foglio di alluminio (dello stesso tipo di quello per alimenti).

A questo punto si incontra un secondo problema, di natura pratica: il fluido da colare negli stampini è troppo viscoso, dal momento che per rispettare la stechiometria  $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$  della mullite si avrà un volume di polvere (allumina) molto maggiore rispetto al liquido (H62C). Di fatto si renderà necessaria una dose di solvente molto abbondante per poter diluire il tutto.

La conseguenza di ciò, osservata sperimentalmente durante la pratica in laboratorio, è una degradazione della capacità reticolante del silicone (che nei primi momenti della colata in stampo non è osservabile).

L'effetto negativo si manifesta dopo il trattamento termico di degradazione dell'agente espandente, al momento dell'estrazione delle schiume dagli stampini in alluminio: la mancata o parziale reticolazione del silicone porta a delle scarsissime proprietà meccaniche della schiuma preceramica, tali da rendere impossibile ogni minima manipolazione.

Si decide quindi di scartare questo tipo di precursore siliconico, e tentare un'altra via con un terzo silicone.

## 2.5 Mullite porosa da silicone RTV 90700

Questo terzo e ultimo tentativo si prefigge di eliminare i problemi nella realizzazione di schiume a base mullite con precursori polimerici liquidi.

È stato scelto un silicone bicomponente capace di reticolare già a temperatura ambiente (RTV, dall'inglese *Room Temperature Vulcanization*), con la speranza che l'abbondante aggiunta di solvente in questo caso non ne limiti la capacità reticolante.

La resa ceramica di questo silicone *Rhodorsil*<sup>®</sup> RTV 90700 è fissata al 72.5% ponderale, e analogamente ai precedenti casi si calcolano le frazioni in peso dei vari reagenti, in Tab. 2.4:

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone RTV90700</i>	34.52%
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puralox</i>	63.7%
<i>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro</i>	1.78%

**Tab. 2.4: Ricetta per mullite da RTV90700.**

Per la consueta quantità di 50 g di preceramico totale, saranno necessari 17.26 g di silicone RTV, 31.85 g di  $\gamma$ -allumina e 0.89 g di borace anidro.

Una precisazione va fatta riguardo al silicone che, essendo bicomponente, sarà derivato da due distinti prodotti aggiunti in parti uguali in peso (silicone + catalizzatore, cfr. §1.2.2).

Una nota comune a tutte e tre le ricette, riguarda la quantità di borace che è sempre uguale: essendo riferita al peso di mullite teorica producibile, è quindi indipendente dal silicone utilizzato.

Per questa ricetta ci sono alcune varianti da eseguire rispetto alla procedura vista sopra.

Innanzitutto, la miscelazione non avviene più in un becker su agitatore magnetico, ma in un contenitore di plastica adatto all'uso con miscelatore meccanico intensivo. Infatti, data la natura più viscosa di questo silicone, l'ancoretta magnetica non riuscirebbe nemmeno a muoversi nel becker.

Si utilizza perciò un miscelatore dotato di un utensile in acciaio a quattro pale perpendicolari tra loro, con possibilità di regolare la velocità di rotazione anche sotto i 100 rpm.

Data la velocità di reticolazione di questo silicone (nel §1.2.2 si indicava un gel time di circa 25 minuti a temperatura ambiente e senza solventi) si preferiscono miscelare prima le polveri di allumina, borace e degli eventuali elementi sacrificali o agenti espandenti, lasciando per ultime le due parti A e B di silicone e catalizzatore.

Per questo tipo di silicone potenzialmente sarebbero impiegabili tutte le tecniche di schiumaggio elencate a inizio capitolo, anche se i risultati migliori si otterrebbero mediante impregnazione di un reticolo 3D in polimero.

Purtroppo, però, nella pratica esecutiva ci si scontra ancora con l'elevata viscosità della miscela collosa formata da RTV e fillers, che richiede un abbondante uso di solvente per essere colata in uno scaffold 3D. Un analogo risultato si ottiene anche con sfere sacrificali di PE o PMMA.

L'elevata concentrazione di isopropanolo fa decadere ancora una volta la capacità del silicone di reticolare a temperatura ambiente, o almeno in tempi osservabili, rendendolo di fatto inutilizzabile come il precedente H62C.

Se caparbiamente si volesse proseguire con l'infiltrazione su scaffold o aggiunta di templates, si otterrebbe, dopo trattamento termico di schiumaggio, un prodotto assolutamente privo di consistenza e dotato di scarsissima resistenza.

Resta pertanto da abbandonare anche questa via di produzione.

Concludendo la trattazione delle ricette per ottenere mullite porosa, si può senz'altro affermare che a livello pratico di realizzazione la soluzione migliore è la prima descritta (silicone MK come precursore e sfere di PMMA come elementi sacrificali, con pressatura a caldo), e si rimanda al successivo capitolo 4 per tutte le analisi e discussioni dei risultati.

# Capitolo 3

## Schiume ceramiche a base Y-silicati: procedura sperimentale

In questo terzo capitolo si fornirà la procedura sperimentale seguita per la produzione di silicati di yttrio porosi.

Essendo già stata data nel capitolo due un'indicazione generale sulle linee guida seguite, anticipando le fasi produttive caratteristiche e le tecniche di schiumaggio investigate, questo capitolo si presenterà più snello nella trattazione teorica per lasciare più spazio alla sola descrizione procedurale.

### 3.1 Yttrio silicati

I silicati di yttrio sono una famiglia di ceramici molto studiata per le loro ottime proprietà termiche, chimiche ed elettriche.

Dal diagramma di fase silice/yttria, riportato in Fig. 3.1, si vede come esistano solo due tipi di silicati di yttrio: il mono-silicato *Y-MS* ( $Y_2O_3 \cdot SiO_2$  o  $Y_2SiO_5$ ) e il di-silicato *Y-DS* ( $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$  o  $Y_2Si_2O_7$ ).

Il mono-silicato di yttrio si divide in due forme allotropiche, denominate X1 e X2: la prima è stabile a bassa temperatura, mentre la seconda è stabile sopra i 1150 °C circa. Il passaggio dalla forma X1 alla X2 avviene con una rapida trasformazione dislocativa, mentre la struttura cristallina si mantiene sempre monoclinica.

In particolare, i mono-silicati sono costituiti da tetraedri  $SiO_4^{4-}$  separati tra di loro e debolmente legati per mezzo di unità  $YO_6$  e  $YO_7$ .

Il di-silicato di yttrio, invece, presenta un complesso polimorfismo, dove sono individuate fino a sei forme allotropiche diverse, ma generalmente si considerano solo le quattro principali:  $\alpha$  (triclinica),  $\beta$ ,  $\gamma$  (monocline) e  $\delta$  (ortorombica) in ordine crescente di temperatura.

Le trasformazioni di fase in questo caso sono molto lente, e riguardo alle temperature alle quali avvengono sono in atto delle contraddizioni<sup>[23]</sup>; in letteratura sono diffusi i valori riportati in Fig. 3.2.

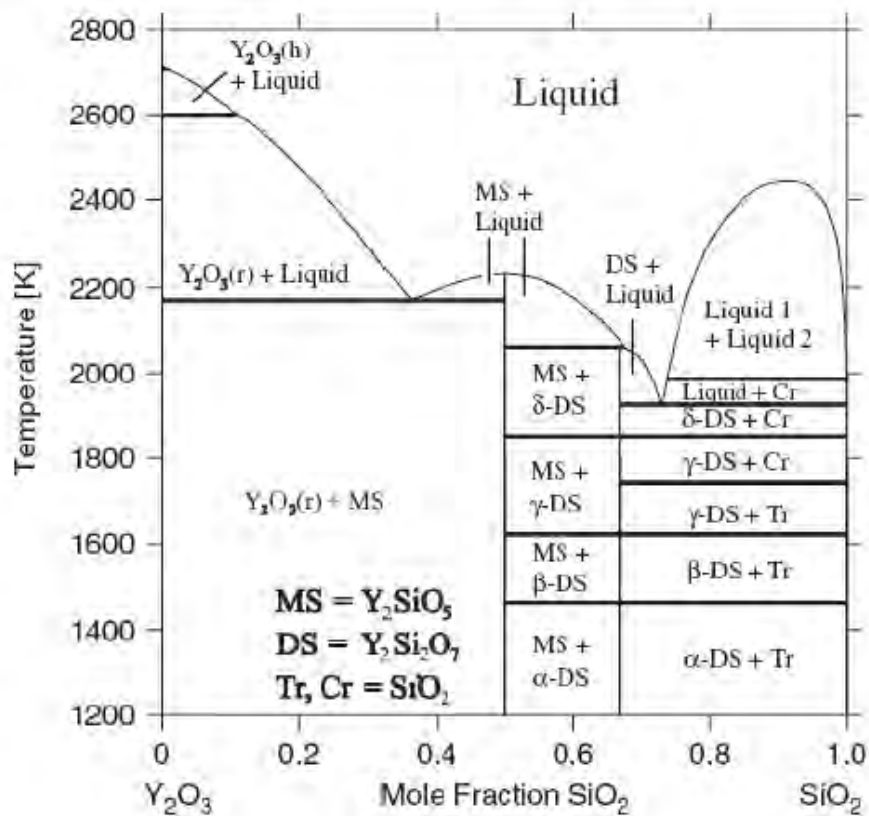


Fig. 3.1: Diagramma di fase SiO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fig. 3.2: Trasformazioni allotropiche e intervalli di temperatura per il di-silicato di yttrio.

I di-silicati sono costituiti da doppi tetraedri Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> legati tra loro da ottaedri YO<sub>6</sub>.  
 In Fig. 3.3 si offre una rappresentazione grafica delle due strutture cristalline.

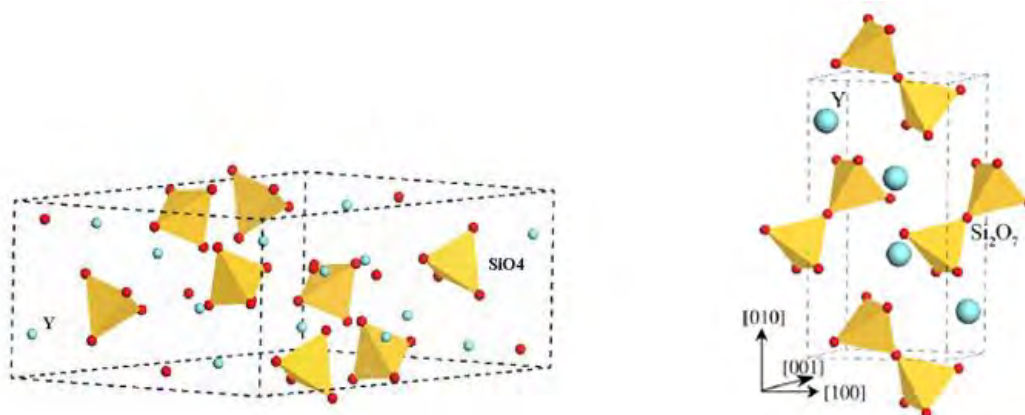


Fig. 3.3: Struttura cristallina del mono-silicato (a sinistra) e del di-silicato di yttrio (a destra).

Per quanto riguarda le proprietà di questi ceramici, spiccano soprattutto quelle termiche che vedono alti valori dei punti di fusione e bassi valori dei coefficienti di dilatazione termica.

L'elevata temperatura di fusione, l'ottima resistenza allo shock termico e la bassa permeabilità all'ossigeno fanno di questi ceramici degli ottimi candidati per la realizzazione di rivestimenti protettivi ad alta temperatura, per prevenire l'ossidazione di componenti in SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> negli ambienti di combustione.

Accanto a questa più comune applicazione, i silicati di yttrio (specialmente i mono-silicati) sono impiegati nella realizzazione di laser, elementi per micro-onde, dielettrici ad alta temperatura, supporti per catalizzatori, filtri e sensori gas.

Infine, il drogaggio di Y-MS con Eu<sup>3+</sup> o Tb<sup>3+</sup> permette l'ottenimento di ottimi fosfori in applicazioni di catodoluminescenza.

Per quanto riguarda i di-silicati, invece, la forma maggiormente studiata è la  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: è una forma stabile ad alta temperatura, presenta una relativamente buona lavorabilità agli utensili (in carburo evidentemente), ed ha le migliori caratteristiche di trasporto termico tra tutti i silicati di yttrio. Queste caratteristiche rende la forma  $\gamma$  un ottimo materiale per il rivestimento di schiume ceramiche in SiC o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[21]</sup>, o per la protezione di compositi rinforzati con fibre di carbonio<sup>[22]</sup>.

Nello specifico, si riportano in Tab. 3.1 alcuni dati numerici per le proprietà dei due tipi di silicati.

<b>Proprietà</b>	<b>Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>
Densità	4.28 - 4.45 g/cm	4.03 - 4.10 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura di fusione	1950 - 1980 °C	1775 °C
Conducibilità termica	1.4 W/m*K	2.4 - 3.4 W/m*K
CTE	3.05 - 8.36 *10 <sup>-6</sup> /°C	3.9 - 4.6 *10 <sup>-6</sup> /°C

**Tab. 3.1: Confronto di proprietà tra mono- e di-silicati di yttrio.**

A livello industriale, per la produzione di questi ceramici sono diffuse varie tecnologie, tra cui la più importante è la tecnica Sol-Gel, seguita dal thermal spray, sintesi idrotermale ma anche dal più semplice uso di slurry di SiO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nel presente lavoro di tesi, analogamente alla sezione precedente riguardante la mullite, la tecnica di produzione impiegata è quella dei PDCs, sempre con l'obiettivo finale di ottenere un ceramico poroso.

Oltre alla specifica morfologia del prodotto finale, cioè una schiuma, il progetto è stato condotto con lo scopo di produrre solo un unico tipo di silicato, in particolare la forma  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$ , per via delle sue migliori caratteristiche di refrattarietà.

Prima di procedere con i vari paragrafi riguardanti le ricette studiate, si anticipa che, come nel caso della mullite, sono stati utilizzati tutti i tipi di precursore siliconico descritti al capitolo uno, mentre per quanto riguarda il filler (considerato anche qui di tipo *attivo*) si è usata solo polvere nanometrica di  $Y_2O_3$ , *MK<sub>NANO</sub> Impex Corporation (Canada)*, pura al 99.95% con dimensione media delle particelle di 40 nm.

### 3.2 Y-silicati porosi da silicone MK

La prima ricetta indagata è stata preparata da polveri di silicone Silres<sup>®</sup> MK (cfr. §1.2.2) e yttria nanometrica.

Ricordando la nota resa ceramica di questo silicone, pari a 84% in peso, e volendo ottenere un di-silicato ( $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), si ricavano le proporzioni dei reagenti sapendo che il peso molecolare dell'yttria vale 225.8 g/mol, e quello della silice vale 60 g/mol:

$$\text{Rapporto molare } Y_2O_3/SiO_2 = \frac{225.8 \text{ g/mol}}{2 \cdot 60 \text{ g/mol}} = 1.882 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Si ottengono, in Tab. 3.2, le seguenti frazioni ponderali. Fra parentesi sono indicate rispetto alla silice invece del silicone.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK (SiO<sub>2</sub>)</i>	<i>38.75% (34.7%)</i>
<i>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MK<sub>NANO</sub></i>	<i>61.25% (65.3%)</i>

**Tab. 3.2: Ricetta per Y-DS da MK.**

Per produrre 50 g di miscela preceramica saranno necessari, allora, 19.37 g di silicone MK e 30.63 g di polvere di yttria.

La procedura sperimentale prevede la stessa strumentazione vista per produrre mullite, ossia un becker di vetro Pyrex<sup>®</sup> munito di un'ancoretta, posti su un agitatore magnetico.

Dapprima si procede all'introduzione del solvente, alcol isopropilico, nella dose di 1-2 cc per grammo di polvere totale.

Posto in rotazione magnetica il solvente, si provvede a pesare con una bilancia analitica il silicone, dunque lo si versa nel becker e lo si mantiene in agitazione per almeno due minuti; quindi si trasferisce il becker nel bagno ad ultrasuoni e lo si mantiene per altri due minuti. In

questo modo si eliminano eventuali agglomerati di polvere di silicone e si ottiene la sua completa dissoluzione nell'isopropanolo.

Per l'aggiunta della polvere nanometrica di yttria, si preferisce dividere la quantità totale in cinque frazioni uguali, e si ripete per ognuna il trattamento di agitazione magnetica per due minuti, seguita da trattamento agli ultrasuoni per altri due minuti: in questo modo si evita la permanenza di piccoli agglomerati di filler, a maggior ragione esistente data la dimensione nanometrica della polvere.

Sciolto tutto il filler, si ottiene una miscela di silicone MK e yttria in isopropanolo intimamente a contatto, e si versa il tutto in un cristallizzatore di vetro Pyrex.

Per favorire l'evaporazione del solvente, la superficie del contenitore dovrà essere piuttosto ampia, tale da creare un deposito esteso ma a spessore ridotto.

Si ripone il cristallizzatore in una stufa sotto cappa aspirante, e si imposta un trattamento di essiccazione della miscela a 60 °C per 24 h.

Dopo la completa evaporazione del solvente, si potrà recuperare la polvere preceramica essiccata e procedere a una prima macinazione manuale con mortaio e pestello in monocristallo d'agata, al fine di eliminare eventuali aggregati.

A questa seguirà una seconda macinazione in mulino a palle, ancora in agata ma con rivestimento di acciaio: un ciclo ottimale per ottenere una polvere molto fine prevede una durata di almeno 40 minuti a 500 rpm.

Ottenuta la polvere preceramica fine, si procede con l'aggiunta dell'agente schiumante che, come al §2.1.2, è stato individuato in elementi sacrificali di PMMA, dimensione 250 µm e frazione ponderale del 45%.

Per distribuire al meglio i templates si preferisce miscelare polvere e PMMA ancora usando il mulino a palle, ma con un trattamento più consono a una miscelazione. Il processo si è svolto con tre cicli da cinque minuti ciascuno, con rotazioni di 320 rpm e pausa di un minuto tra ogni ciclo, in modo da far ri-depositare le polveri.

Vista la precedente esperienza di fallimento con la mullite, non si è neppure tentato di indagare la possibilità delle altre tecniche di schiumaggio elencate a inizio capitolo due (idrazina e scaffold 3D), in quanto già certi dell'esito sfavorevole.

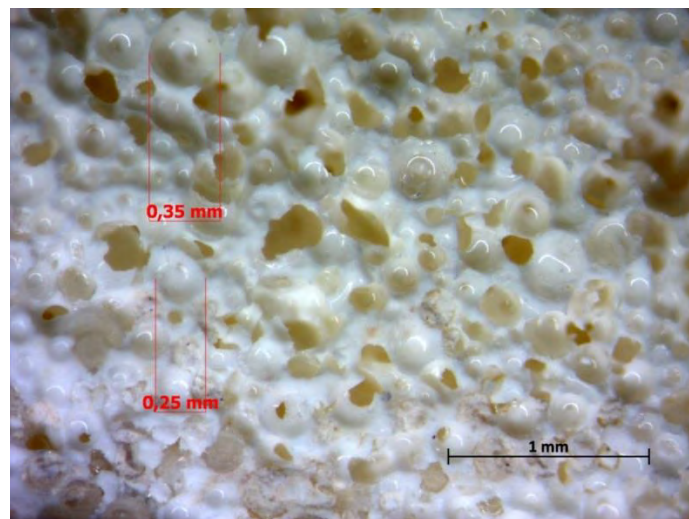
Inoltre, dato l'alto peso specifico delle polveri di yttria (5 g/cm<sup>3</sup>), non sarebbe possibile ottenere una sospensione stabile di tale polvere in una soluzione liquida di solvente e silicone MK disciolto, in quanto si depositerebbe l'yttria sul fondo del contenitore.

Si procede, perciò, alla formatura delle pastiglie di preceramico + PMMA, anche in questo caso mediante pressatura uniassiale a caldo (pressa *Struers Prontopress-2*): stampo con diametro 40 mm, 15-20 g di materiale, pressione 20 MPa e temperatura 170 °C<sup>[19]</sup>.

La temperatura impostata, certamente superiore alla temperatura di rammollimento del PMMA ( $T_g = 107\text{ °C}$ ), permette il rammollimento delle sfere e la loro compenetrazione reciproca dovuta alla pressione, che porterà dopo degradazione all'ottenimento di una porosità interconnessa.

Per l'eliminazione delle microsfele di PMMA si effettua un trattamento termico con lenta rampa di salita ( $0.5\text{ °C/min}$ ), al fine di poter permettere la reticolazione del silicone e la contemporanea degradazione del polimero sacrificale, con un mantenimento di 120 minuti a  $300\text{ °C}$ . A causa dei gas liberati durante questo processo, si utilizza un forno *Naber-therm* posto sotto cappa aspirante.

In Fig. 3.4 si riporta una foto della pastiglia dopo eliminazione dei templates: si vede chiaramente come il silicone si sia interconnesso sopra le sfere prima dell'eliminazione delle stesse.



**Fig. 3.4: Dettaglio di una pastiglia preceramica di Y-DS dopo degradazione del PMMA.**

Le scarse proprietà meccaniche del verde, però, hanno sollevato fin da subito dei dubbi sulla fattibilità di questa tecnica di produzione (si è deciso comunque di portare a termine la lavorazione).

Per il successivo trattamento di conversione del polimero, e di ceramizzazione finale, si utilizza invece un altro forno (modello *Elite BRF*) capace di raggiungere i  $1400\text{ °C}$  necessari alla formazione del di-silicato voluto.

La rampa di salita è fissata a  $2\text{ °C/min}$  fino ai  $1200\text{ °C}$ , per poi ridursi a  $1\text{ °C/min}$  fino a raggiungere i  $1400\text{ °C}$ , dove si mantiene tale temperatura per almeno quattro ore<sup>[21]</sup>.

A fine trattamento il forno viene spento e si lascia raffreddare lentamente a porta chiusa, per evitare il rischio di shock termico del ceramico appena formato.



Come da aspettativa, la pastiglia ceramizzata presentava grosse crepe su tutto il volume, ed era dotata di scarsa integrità strutturale.

Si rimanda al capitolo riguardante la discussione dei risultati per le ulteriori analisi del caso.

### 3.3 Y-silicati porosi da silicone H62C

In questa seconda ricetta si vuole valutare la possibilità di ottenere di-silicato di yttrio partendo da un precursore siliconico liquido.

Si tratta del silicone Silres<sup>®</sup> H62C, con una resa ceramica del 58% in peso.

Il composto preceramico sarà pertanto formato da H62C e polvere nanometrica di yttria, nella proporzione ricavata dall'Eq. 3.1 e riportata in Tab. 3.3:

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone H62C</i>	<i>47.81%</i>
<i>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MK<sub>NANO</sub></i>	<i>52.19%</i>

**Tab. 3.3: Ricetta per Y-DS da H62C.**

Per ottenere 50 g di preceramico, allora, saranno necessari 23.91 g di silicone liquido H62C e 26.09 g di yttria in polvere.

Data la natura fisica del precursore utilizzato, la miscela ottenuta sarà un gel coloso molto viscoso, in dipendenza della quantità di solvente impiegato.

La procedura sperimentale per questa ricetta seguirà una via diversa dal caso precedente: non essendo più possibile ottenere una polvere preceramica essiccata, sarà necessario cambiare oltre che la tecnica di schiumaggio anche quella di formatura, analogamente al caso della mullite vista al §2.1.3.

Si adottano pertanto le tecniche dell'agente espandente con la colata in stampini di alluminio.

La miscelazione del silicone con il filler viene ancora eseguita con la ormai usuale modalità del becker con ancoretta su agitatore magnetico, previo inserimento del solvente (sempre alcol isopropilico) in quantità questa volta lievemente inferiore al caso del silicone MK, dato che si parte da un precursore già liquido e la stechiometria del composto prevede una maggiore quantità di silice, e quindi silicone, rispetto all'analogo caso della mullite.

La viscosità della miscela rende meno efficace il trattamento agli ultrasuoni rispetto alla ricetta precedente, ma può rendersi lo stesso utile qualora sia richiesta l'eliminazione di bolle d'aria nel gel.

Ottenuto un buon grado di miscelazione dei costituenti principali, si può aggiungere la polvere di dicarbamoylidrazine come agente espandente, in tenore del 2% in peso rispetto alla

massa del preceramico, e procedere all'ultimo ciclo di miscelazione (2 minuti di stirring magnetico + due minuti agli ultrasuoni).

Si può dunque colare la miscela liquida in appositi stampini cilindrici realizzati manualmente a partire da semplice foglio di alluminio, e procedere con il trattamento termico atto allo schiumaggio.

Sono previste due modalità di trattamento termico, entrambe da effettuarsi nel forno *Naber-therm* sotto cappa aspirante:

- L'*inserimento diretto*, cioè si preriscalda il forno vuoto a una temperatura superiore a quella di degradazione dell'agente espandente (300 °C nel caso dell'idrazina) e si inseriscono velocemente i campioni da schiumare, mantenendoli a tale temperatura per circa 30 minuti. L'operazione a questa temperatura è relativamente veloce, ma si deve dare il tempo al polimero di reticolare per mantenere la forma.
- L'*inserimento indiretto*, o trattamento lento, che prevede l'inserimento in forno dei campioni a una temperatura "non critica" (attorno ai 100 °C) ai quali si impartisce una lenta rampa di salita (0.5 °C/min) fino alla temperatura prevista di 300 °C e ancora mantenimento di 30 minuti.

I primi risultati sperimentali portano a favorire la scelta del trattamento indiretto, meno *violento* del diretto, che porta molto spesso a risultati del tutto catastrofici data "l'esuberanza" della degradazione dell'idrazina senza rampa di salita.

A differenza del caso mullite, questo tipo di produzione per il di-silicato di yttrio porta a una buona compattezza del preceramico schiumato, anche se il mancato controllo sullo sviluppo della porosità non può essere ignorato.

Si rimanda al prossimo capitolo per una discussione più dettagliata del risultato.

Per quanto riguarda la ceramizzazione finale, il trattamento termico è analogo al caso precedente: si utilizza ancora il forno a muffola *Elite BRF*, sottoponendo i campioni schiumati a rampa di riscaldamento di 2 °C/min fino ai 1200 °C, e di 1 °C/min fino ai 1400 °C, dove si mantengono per quattro ore.

### **3.4 Y-silicati porosi da miscela MK-H62C**

In questo paragrafo si vuole investigare la possibilità di usare entrambi i siliconi utilizzati nelle prime due ricette, la polvere MK e il liquido H62C.

Questa scelta è giustificata dalla volontà di portare a termine un secondo tentativo con la tecnica di schiumaggio degli elementi sacrificali, dato il buon risultato ottenuto con la mullite.

Si cerca pertanto di migliorare la distribuzione del silicone MK attorno alle microsfere di PMMA, aiutandolo con una frazione di silicone liquido H62C.

La procedura sperimentale prevede dunque le stesse operazioni descritte al §3.2 previste per un precursore di natura polverulenta, ma adattate al presente caso.

Per questo tentativo iniziale si fissa una ripartizione in massa del 75% di MK e del 25% di H62C.

Considerando le rese ceramiche dei rispettivi siliceni, 84% per MK e 58% per H62C in peso, si riporta in Tab. 3.4 la composizione di questa terza ricetta.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK</i>	<i>27.85%</i>
<i>Silicone H62C</i>	<i>13.45%</i>
<i>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MK<sub>NANO</sub></i>	<i>58.70%</i>

**Tab. 3.4: Ricetta per Y-DS da MK + H62C.**

Per ottenere 50 g di preceramico, allora, saranno necessari 13.93 g di silicone MK, 6.73 g di silicone H62C e 29.34 g di polvere di yttria.

La miscelazione avviene ancora una volta sciogliendo i siliceni in alcol isopropilico e mantenendo il becker, munito di ancoretta, in agitazione magnetica, sempre due minuti per ogni silicone introdotto. Segue ancora trattamento in bagno agli ultrasuoni.

Analogamente si introduce la polvere nanometrica di yttria.

Ottenuta una buona miscelazione, si versa la miscela liquida in un cristallizzatore sempre al fine di far evaporare il solvente.

Il trattamento di essiccazione prevede sempre l'inserimento in stufa sotto cappa, termostata a 60 °C e mantenuta per 24 h.

A questo punto si riscontra il primo problema: evaporato tutto il solvente, la miscela preceramica non si presenta solida come ci si aspettava, ma evidenzia caratteristica di pasta collosa con comportamento da fluido dilatante.

Si rende molto difficile la sua raccolta dal cristallizzatore e soprattutto la sua maneggiabilità tanto che, per proseguire l'esperimento, si richiede un trattamento a bassa temperatura (-18 °C) per poterla macinare in parte finemente con il mulino a palle; questo, di fatto, rende impossibile la miscelazione con gli elementi sacrificali.

Data la complessità delle operazioni, si decide di abbandonare questa strada.

Volendo comunque investigare una possibile produzione alternativa per questa ricetta, si decide di cambiare tecnica di schiumaggio, tentando l'inserimento di un agente espandente.

La procedura prevede di miscelare ancora una volta i due siliconi MK, H62C e la polvere di yttria in un becker nella proporzione esposta in Tab. 3.4, sciogliendoli in isopropanolo e sottoponendoli a stirring magnetico e bagno ad ultrasuoni.

A questo punto si sfrutta la condizione di liquido poco viscoso per l'introduzione dell'agente espandente (dicarbamoylidrazina, in tenore del 2% in peso rispetto al preceramico) e si provvede al colaggio in appositi stampi di alluminio.

Si sottopongono i campioni prodotti a un trattamento in forno *Naber-therm* sotto cappa, inserimento indiretto, con rampa di salita di 0.5 °C/min e mantenimento a 300 °C per 30 minuti.

I risultati sono visibili in Fig. 3.5: si nota come la porosità sia ben diffusa anche se non completamente interconnessa.

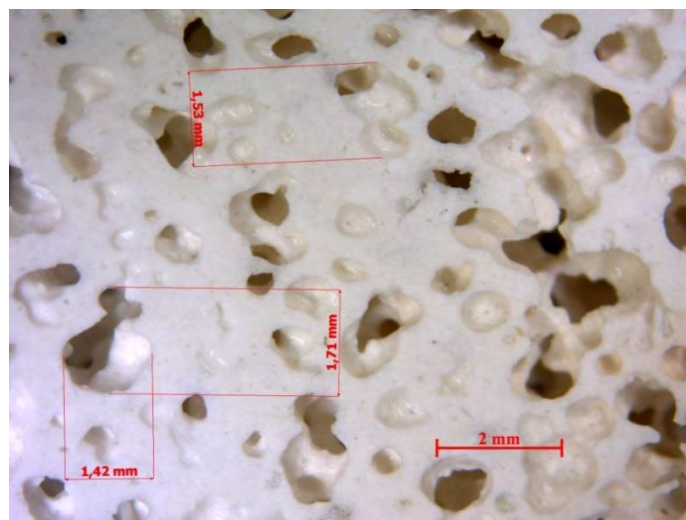


Fig. 3.5: Dettaglio di un preceramico Y-DS dopo evoluzione dell'idrazina.

A questo trattamento segue la consueta conversione in ceramico nel forno *Elite BRF*, mediante trattamento termico con rampa di salita di 2 °C/min fino ai 1200 °C, 1 °C/min fino ai 1400 °C e mantenimento a tale temperatura per quattro ore.

### 3.5 Y-silicati porosi da silicone RTV 90700

In quest'ultima ricetta si vuole sperimentare la produzione di una schiuma ceramica macro-cellulare, mediante l'uso di uno scaffold 3D in acido polilattico (PLA).

La scelta specifica sul tipo di precursore da impiegare e sulla particolare tecnica di schiumaggio derivano dai risultati ottenuti nelle sezioni precedenti, dove non si è riusciti ad ottenere un ceramico strutturalmente resistente e con una porosità controllata.

Si utilizza il silicone bicomponente (reticolante a temperatura ambiente) *Rhodorsil*<sup>®</sup> *RTV 90700*, con una resa ceramica ponderale del 72.5%.

Partendo sempre dall'Eq. 3.1, in Tab. 3.5 si riporta la composizione di questa quarta, e ultima, ricetta:

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone RTV90700</i>	42.29%
<i>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MK<sub>NANO</sub></i>	57.71%

**Tab. 3.5: Ricetta per Y-DS da RTV90700.**

Per produrre 50 g di miscela preceramica saranno necessari, allora, 21.15 g di silicone RTV90700 e 28.85 g di polvere di yttria.

La procedura sperimentale, per questo particolare tipo di silicone bicomponente, prevede la miscelazione in un contenitore di plastica adatto all'uso con miscelatore meccanico intensivo, con utensile dotato di quattro pale in acciaio analogo a quello usato per la mullite.

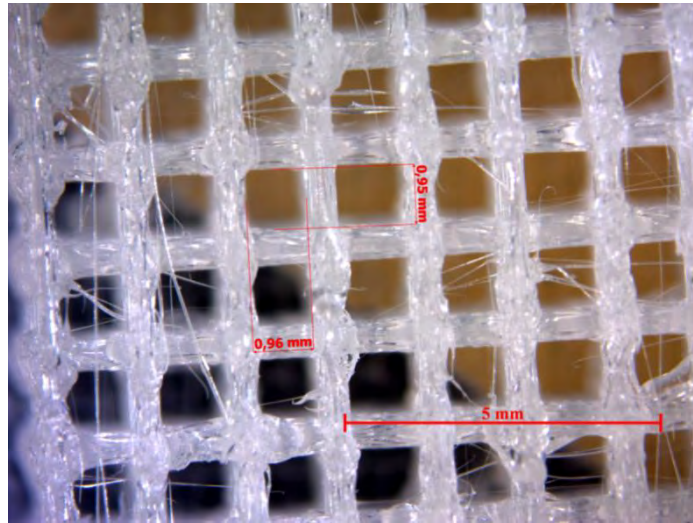
La natura viscosa di questo precursore renderebbe, infatti, impossibile utilizzare un becker con ancoretta magnetica.

Data la velocità di reticolazione del RTV90700 (al §1.2.2 si indica un gel time di 25 minuti), si decide di introdurre prima la polvere di yttria e la parte A del silicone, e solo alla fine si introduce il catalizzatore B per concludere la miscelazione.

Ancora una volta si richiede l'aggiunta di solvente (alcol isopropilico) alla miscela, ma in questo caso sono sufficienti 5-6 cc totali.

Più che per la miscelazione, l'aggiunta del solvente è indicata per facilitare la successiva operazione di infiltrazione del reticolo 3D in PLA con la miscela liquida, reticolo prodotto appositamente mediante la tecnica della stampa tridimensionale del polimero.

Un esempio della geometria del reticolo usato è riportato in Fig. 3.6.



**Fig. 3.6: Reticolo 3D in PLA usato per l'impregnazione del precursore Y-DS.**

L'infiltrazione dello scaffold avviene disponendo lo stesso sul fondo di uno stampo, realizzato da semplice foglio di alluminio sagomato in modo da seguire la forma del reticolo e lasciare una sufficiente intercapedine esterna (3-4 mm) per contenere tutto il volume di miscela e permettere una buona impregnazione anche dai lati, molto importante per non ottenere vuoti interni.

Si procede quindi al colaggio della miscela, in più volte per non intrappolare troppa aria nel liquido, e lasciando il tempo di disporsi tutt'attorno alle travicelle (in inglese struts) che formano il reticolo.

Alla fine dell'infiltrazione, si può effettuare un trattamento di degasaggio in ultrasuoni (sono sufficienti due minuti) posizionando l'intero stampino nel bagno, al fine di eliminare buona parte dell'aria che inevitabilmente è stata introdotta nel liquido in fase di colaggio.

Dopodiché si ripone lo stampo sotto cappa per attendere l'evaporazione del solvente e la reticolazione del silicone che, a causa proprio del solvente, terminerà in circa 1-2 ore.

Accertatisi della completa reticolazione ed essiccazione del silicone fillerizzato con yttria, si procede a una prima estrazione del reticolo impregnato dal "guscio" esterno residuo, tagliando con una lama le sei facce del cubetto fino a scoprire tutto il reticolo.

In questo modo si facilita la successiva fase di degradazione dello scaffold stesso, che avverrà in forno *Naber-therm* sotto cappa, sottoponendo il campione a un doppio trattamento termico: il primo analogo ai precedenti eseguiti sugli elementi sacrificali in PMMA (salita a 0.5 °C/min fino a 300 °C e mantenimento per due ore) che elimina gran parte del reticolo in PLA, e il secondo trattamento che si spinge fino ai 400 °C con una rampa di salita di 1 °C/min e mantenimento per un ora.

Infine segue il noto trattamento di conversione del polimero precursore e ceramizzazione finale, in forno *Elite BRF*, con rampa di salita di 2 °C/min fino ai 1200 °C, 1 °C/min fino ai 1400 °C e mantenimento per quattro ore.

Anticipando brevemente il prossimo capitolo, si può affermare che quest'ultima tecnica produttiva ha permesso di realizzare i migliori campioni in Y-DS di tutto il progetto di tesi, dando un prodotto a geometria molto controllata e di buone caratteristiche meccaniche.





# Capitolo 4

## Risultati e discussione

Questo capitolo sarà incentrato sulla discussione e valutazione dei risultati ottenuti dalle procedure e ricette espresse ai precedenti capitoli due e tre: si farà una macro distinzione tra i due sistemi ceramici investigati, mullite e di-silicato di yttrio, e per ognuno si analizzeranno sia la morfologia che la presenza delle opportune fasi cristalline.

Le tecniche d'indagine adottate saranno la misura di densità, strumento principale per la caratterizzazione di una struttura porosa, la prova di resistenza meccanica, analisi di diffrazione ai raggi X su polveri e infine l'indagine attraverso un microscopio a scansione elettronica (SEM) sui campioni migliori.

Si distingueranno, pertanto, i due obiettivi principali del lavoro di tesi svolto, ossia l'ottenimento di un determinato tipo di materiale ceramico cristallino ma con struttura di schiuma cellulare, e all'interno di ognuna delle due macro sezioni si analizzeranno separatamente la riuscita o meno di questi due target.

### 4.1 Mullite

Richiamando le varie sperimentazioni eseguite al capitolo due, si riassumono brevemente le soluzioni produttive studiate al fine di ottenere una schiuma ceramica a base di mullite:

1. Silicone Silres<sup>®</sup> MK caricato con polveri di  $\gamma$ -allumina Puralox, miscelato a microperle di PMMA Acryperl e Altuglas o PE Licowax in varie frazioni;
2. Silicone Silres<sup>®</sup> H62C caricato con polveri di  $\gamma$ -allumina Puralox, miscelato con l'agente espandente dicarbamoylidrazine;
3. Silicone Rhodorsil<sup>®</sup> RTV 90 700 caricato con polveri di  $\gamma$ -allumina Puralox, miscelato a microperle di PMMA Acryperl e Altuglas o PE Licowax in varie frazioni o infiltrato in uno scaffold 3D in PLA.

Queste sono tutte le varianti realizzate nell'intero lavoro di tesi, non tutte soddisfacenti, e nei prossimi paragrafi saranno comparate tra loro.

#### ***4.1.1 Analisi delle schiume cellulari***

Come prima valutazione dei risultati ottenuti si osserva qualitativamente e quantitativamente il tipo di prodotto poroso creato: al variare della tecnica di schiumaggio impiegata, varieranno anche forma, dimensione e distribuzione della porosità nel ceramico.

In secondo luogo è di notevole importanza ottenere una certa integrità strutturale, espressa dalla capacità della schiuma di resistere a sollecitazioni meccaniche, tipicamente di compressione.

Si procede all'analisi dei prodotti partendo da quelli più insoddisfacenti, motivando proprio questa inadeguatezza.

Bisogna ricordare che nel corso dei vari mesi di lavoro sono state portate a compimento, solo per la mullite, 18 varianti diverse tra tipo di precursore polimerico e tecnica di schiumaggio impiegati: partendo dalle tre ricette elencate a inizio §4.1, sono state mantenute solo quelle che davano i risultati migliori e da lì si è partiti con l'intento di investigare soluzioni alternative, sempre migliorando l'aspetto della porosità e della microstruttura.

Si analizzano qualitativamente per prime le ricette che non hanno dato esito positivo, per l'eccessiva difficoltà nelle operazioni produttive o perché troppo fragili.

In primis la soluzione con il silicone bicomponente RTV 90700, sia perché la miscelazione dei reagenti non è molto agevole, data la viscosità del silicone stesso, ma soprattutto perché il risultato finale non restituisce un componente integro e maneggiabile, qualsiasi sia la tecnica di schiumaggio impiegata.

Il problema risiede, infatti, nella necessità di aggiungere molto solvente nella fase di miscelazione per poter ottenere una miscela omogenea e dispersa dei reagenti, ma anche per immettere le microperle di polimero per ottenere la porosità poi. Come già anticipato, l'abbondante dose di solvente fa decadere del tutto la capacità del silicone di reticolare, rendendo di fatto impossibile ottenere un preceramico in grado di essere anche solo maneggiato.

Questa soluzione viene pertanto fin da subito abbandonata.

Analogamente, il tentativo con il silicone liquido H62C non si è rivelato soddisfacente, anche se alcuni miglioramenti procedurali si sono notati rispetto al precedente caso del silicone bicomponente.

Innanzitutto, il fatto di non reticolare a temperatura ambiente consente una miscelazione meno frettolosa: si riesce perciò a usare un becker con ancorotta per l'agitatore magnetico, che consente di ottenere una migliore omogeneità della miscela rispetto al miscelatore intensivo meccanico.

In secondo luogo, l'uso di un diverso tipo di agente schiumante facilita ancora l'operazione in quanto, essendo l'idrazina in forma di polvere, risulta molto più agevole disperderla nella soluzione di silicone rispetto a dei templates polimerici; tutto ciò, assieme al fatto che la viscosità del H62C è minore del RTV 90 700, contribuisce alla minor quantità di solvente (alcol isopropilico) da aggiungere che come detto peggiora le caratteristiche di reticolazione del silicone.

Pur tuttavia, la stechiometria della mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) rende sempre in ogni caso la frazione silicica minoritaria rispetto alla polvere micrometrica di allumina, rendendo vani i vantaggi appena elencati.

Ancora una volta, si abbandona questa soluzione.

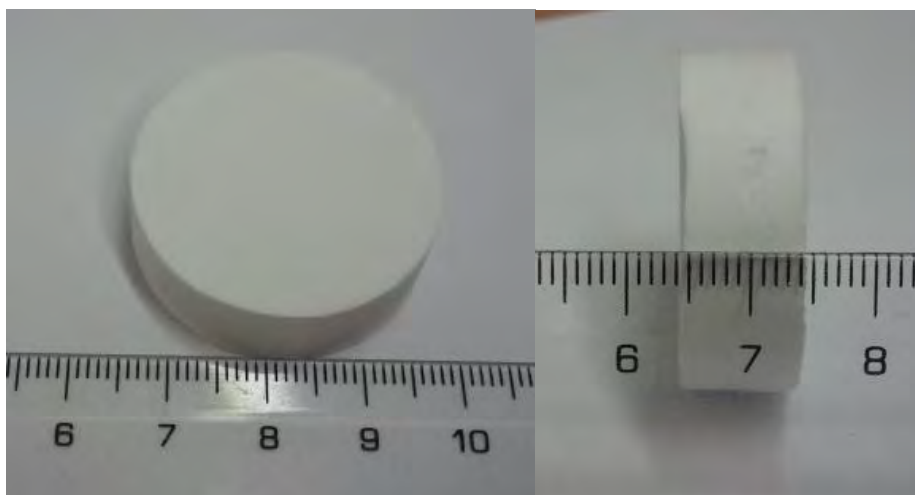
Il terzo precursore polimerico utilizzato, il silicone MK in polvere, è stato l'unico a dare dei buoni risultati riuscendo a evitare le problematiche precedenti, data la sua diversa natura fisica.

Il fatto di non essere liquido ha aperto la strada a una tecnica di formatura, la pressatura uniassiale a caldo, che si è rivelata vincente specialmente se accoppiata alla tecnica di schiumaggio degli elementi sacrificali.

Come anticipato al capitolo due, la pressatura a temperatura superiore a quella di rammollimento del PMMA permette di far compenetrare le microbeads tra di loro realizzando un'interconnessione nello spazio, e unitamente si sfrutta la plasticizzazione del silicone per creare una struttura di sostegno ben distribuita tra le sfere.

Questa soluzione ha portato a migliori risultati fin dal primo tentativo di produzione, usato poi come base di partenza per i successivi.

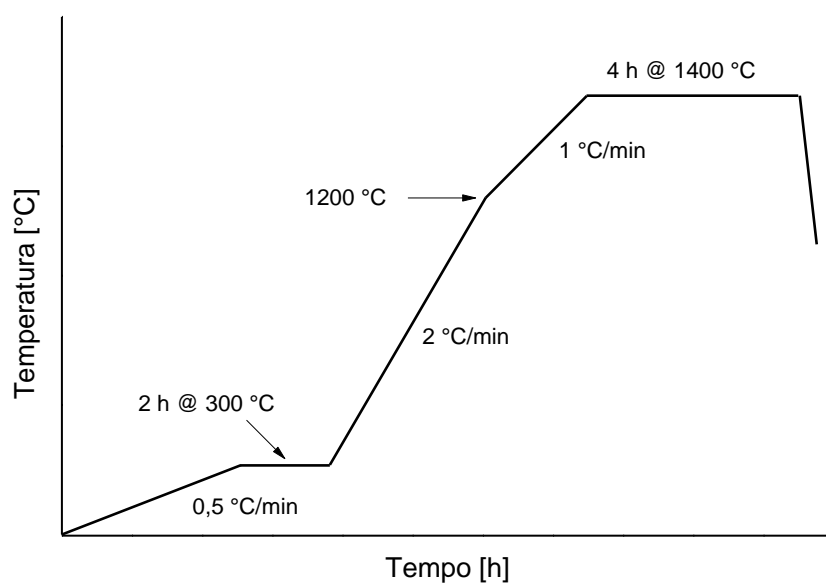
Come esempio si riporta, in Fig. 4.1, la prima pastiglia di mullite ottenuta con l'introduzione di perle di PMMA, dimensione 250  $\mu\text{m}$  nella frazione del 45% in peso.



**Fig. 4.1: Pastiglia di mullite ottenuta da silicone MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 45%wt PMMA 250µm.**

Ricordando la procedura sperimentale seguita, questa pastiglia è stata sottoposta a un primo trattamento termico di eliminazione dei templates a 300 °C per 2 h e a un successivo trattamento di conversione del preceramico a 1400 °C per 4 h.

Il ciclo termico imposto a tutte le pastiglie simili è schematizzato in Fig. 4.2.



**Fig. 4.2: Ciclo termico tipico per pastiglie di MK+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schiumate con templates di PMMA.**

È necessario, a questo punto, un cenno sull'altro tipo di elemento sacrificale proposto per queste applicazioni: le perle di Polietilene Licowax 520.

Essendo il PE un polimero semicristallino, quindi dotato di una temperatura di fusione ben precisa, con la pressatura a caldo si provocherebbe una sua parziale fusione che non

consentirebbe più una connessione tra le perle come nel PMMA, creandosi invece un velo di polimero liquido tra la polvere di mullite preceramica.

Al momento del successivo trattamento termico di degradazione, la struttura non si presenterebbe più con un'interconnessione di pori, ma si affloscerebbe su se stessa rendendo, di fatto, inutile il processo di formatura.

D'altro canto, però, anche con una pressatura a freddo del PE non si otterrebbero gli stessi risultati che si avrebbero pressando a freddo il PMMA col preceramico, dato il diverso comportamento meccanico dei due polimeri. Il PE, infatti, essendo meno rigido del PMMA, a parità di pressione applicata si deformerà di più durante la pressatura e non manterrà la forma impressa al momento del rilascio.

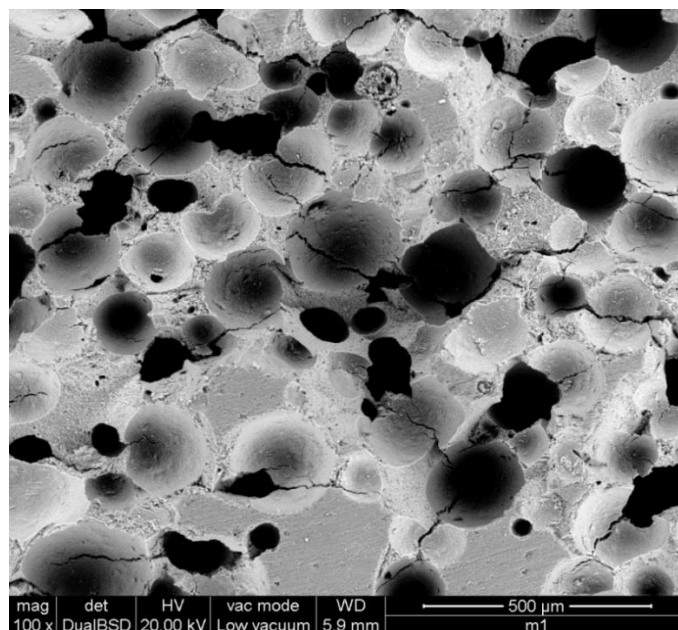
Per questi motivi, gli elementi sacrificali di PE non possono essere utilizzati e vengono, quindi, abbandonati.

Ritornando al caso delle pastiglie con templates di PMMA, i dati numerici caratterizzanti il primo campione sono riportati in Tab. 4.1.

<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Densità vera [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>3.070 ± 0.002</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>1.146 ± 0.021</i>
<i>Porosità aperta [%]</i>	<i>50.4</i>
<i>Porosità chiusa [%]</i>	<i>12.3</i>
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	<i>12.5 ± 2.6</i>

**Tab. 4.1: Proprietà pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 45%wt PMMA 250µm.**

Dato il buon grado di porosità riscontrato, la resistenza a compressione relativamente bassa non è stata messa in dubbio, non avendo ancora altri dati da confrontare; solo dopo un'analisi morfologica al SEM si è potuto notare una diffusa cricatura del campione, come si può osservare in Fig. 4.3.



**Fig. 4.3: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 45%wt PMMA 250μm. Si notano le estese e diffuse criccate non visibili ad occhio nudo.**

La ragione di queste cricche interne è da attribuire al basso tenore di elemento sacrificale introdotto: infatti, considerando la struttura della schiuma, dopo eliminazione dei templates, come un insieme di celle vuote attorniate da materiale denso, è evidente che trattandosi ancora di un materiale preceramico questo andrà incontro, nel corso del trattamento termico di ceramizzazione, a contrazioni volumetriche e distorsioni che porteranno inevitabilmente a cricche come quelle viste in Fig. 4.3.

Una prima soluzione è di diminuire il volume di materiale denso tra cella e cella, aumentando la frazione di elementi sacrificali o diversificandone la dimensione in modo da ottenere impaccamenti diversi tra le perle.

Come prima variante si decide di aumentare al 55% in peso la frazione delle perle in PMMA da 250 μm: i risultati numerici delle proprietà si riportano in Tab. 4.2.

<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>0.870 ± 0.04</i>
<i>Porosità aperta [%]</i>	<i>52.3</i>
<i>Porosità chiusa [%]</i>	<i>19.1</i>
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	<i>8.2 ± 2.8</i>

**Tab. 4.2: Proprietà pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 55%wt PMMA 250μm.**

A fronte di un modesto aumento della porosità, la resistenza a compressione cala del 25%, segno che questa soluzione non ha prodotto i miglioramenti cercati perché porta ancora a una criccatura interna.

Il motivo del fallimento è probabilmente dato dal fatto che il solo aumento del tenore di elementi sacrificali non è sufficiente a ridurre gli “struts” densi preceramici attorno ai vuoti, che dopo conversione a ceramico si cricciano ancora come i precedenti.

Un'altra ragione potrebbe essere, però, che una frazione dimensionale di 250  $\mu\text{m}$  degli elementi sacrificali sia troppo grande e non consenta una buona distribuzione del preceramico attorno alle sfere: si decide pertanto di ridurre la dimensione dei templates a 50  $\mu\text{m}$  e contemporaneamente aumentare la frazione in peso fino al 65%.

La nuova soluzione porta a dei risultati molto buoni, riportati in Tab. 4.3.

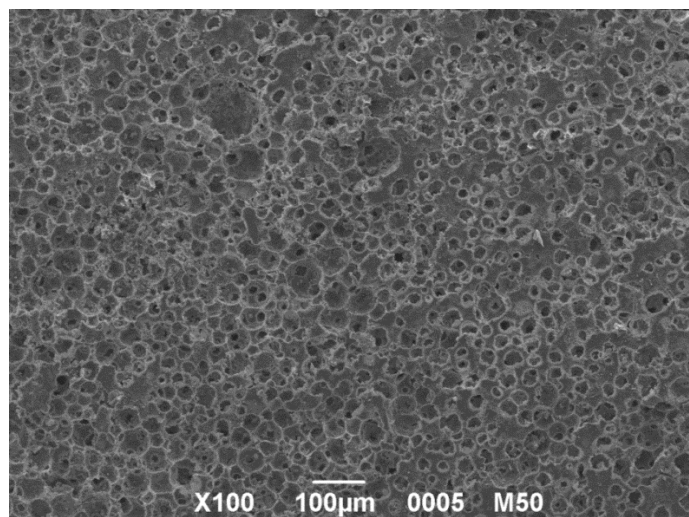
<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>0.662 ± 0.024</i>
<i>Porosità aperta [%]</i>	<i>74.3</i>
<i>Porosità chiusa [%]</i>	<i>4.3</i>
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	<i>19.5 ± 1.1 //</i> <i>8.0 ± 1.2 ⊥</i>

**Tab. 4.3: Proprietà pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 50 $\mu\text{m}$ . I simboli per la resistenza a compressione si riferiscono al parallelismo o meno con la direzione di pressatura.**

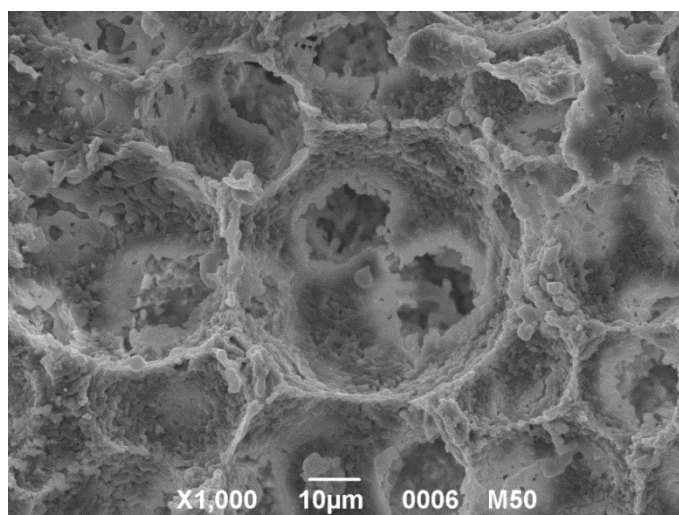
Si nota una differenza tra i valori della resistenza a compressione, se questa viene valutata in direzione parallela o ortogonale a quella della pressatura uniassiale: questo fatto è facilmente spiegabile dal momento che in tutte le tecnologie produttive dei materiali, si riscontra una più o meno marcata anisotropia delle proprietà rispetto alla direzione di lavorazione.

In ogni caso, questa schiuma di mullite è del tutto analoga alla schiuma commerciale riportata in tabella 2.1 come riferimento iniziale, fornendo ulteriore conferma dell'ottimo risultato raggiunto. In Fig. 4.4 e Fig. 4.5 si riportano alcune micrografie fatte al SEM.

L'interconnessione dei pori deriva dal fatto che la forza esercitata durante la pressatura a caldo, unitamente alla temperatura, ha permesso una parziale compenetrazione delle sfere di PMMA, come si nota bene nella seconda foto di un poro in dettaglio.



**Fig. 4.4: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 50µm. Si nota l'elevata frazione di porosità presente e come sia ben distribuita e interconnessa.**



**Fig. 4.5: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 50µm. In dettaglio si vede un poro interconnesso con quelli adiacenti.**

Questo risultato, seppur soddisfacente, può essere migliorato se si pensa alla destinazione d'uso possibile per questi materiali.

Si è già detto come la volontà del presente lavoro di tesi fosse anche la produzione di ceramici in grado di compiere funzioni di filtraggio. Per far ciò la microstruttura della schiuma dovrà essere a geometria variabile, spaziando nella dimensione dei pori.

Si decide allora di investigare l'utilizzo di frazioni dimensionali diverse per le perle di PMMA, avendone a disposizione in laboratorio una vasta gamma.

In analogia alla distribuzione delle particelle in un calcestruzzo, anche in questo ambito si deve cercare di aumentare l'impaccamento delle sfere sacrificali, al fine di ridurre lo spessore di preceramico tra sfera e sfera ma anche aumentare la porosità dopo la loro eliminazione.



Lo studio condotto sui calcestruzzi per opera di *Bolomey* e *Fuller* definiscono un fattore di impaccamento massimo del 64% con sfere di uguali dimensioni, con possibilità di incrementarlo andando a utilizzare due frazioni dimensionali diverse. Da questa considerazione sono partite le ultime varianti alla soluzione vista sopra.

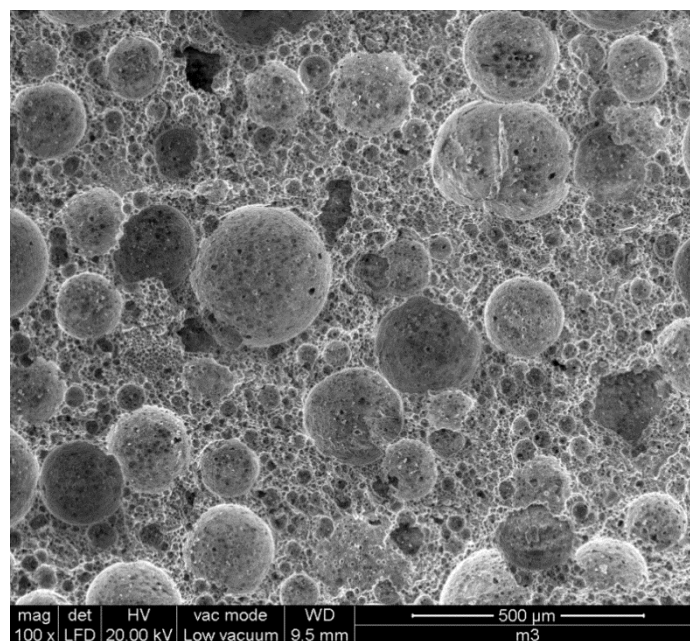
Per la prima variante dimensionale, non avendo riferimenti da cui partire, si decide di utilizzare quattro frazioni diverse di micro-perle di PMMA: 10  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  e 250  $\mu\text{m}$  in un tenore totale del 60% in peso.

Come si può vedere nelle micrografie SEM, in Fig. 4.6 e Fig. 4.7, non sono apprezzabili difetti o crepe importanti, ma si è riscontrata comunque un'elevata fragilità.

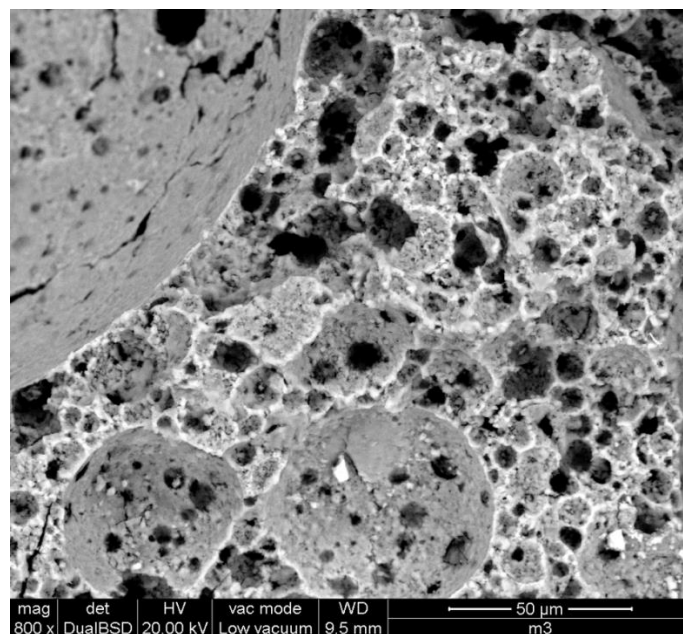
Nel dettaglio della parete tra i pori, in Fig. 4.7, si notano piccole crepe, ma non tali da portare a un risultato così scadente.

Un'ipotesi potrebbe essere quella di un eccessivo impaccamento delle sfere, che dopo degradazione hanno lasciato una parete di preceramico troppo snella e incapace di sorreggere carichi anche lievi. Oppure, cosa più probabile, la scelta delle dimensioni dei templates non è stata idonea, essendo troppo simili le frazioni minori.

Ritornando a valutare gli studi eseguiti sui calcestruzzi, si nota, in effetti, che il rapporto dimensionale ottimale sarebbe tra 7 e 15: ci si limita, allora, nelle successive varianti, all'utilizzo di due sole frazioni dimensionali dato che sarebbe impensabile lavorare con più di due frazioni di così diversa dimensione.



**Fig. 4.6: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 60%wt PMMA 10, 25, 50, 250  $\mu\text{m}$ .**



**Fig. 4.7:** Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 60%wt PMMA 10, 25, 50, 250 μm. Dettaglio della parete tra più pori.

Dopo una valutazione sulla disponibilità delle perle di PMMA in laboratorio, si decide di mantenere fissa la frazione di 25 μm e produrre due miscele di elementi sacrificali che realizzino rapporti dimensionali rispettivamente di 8 e 12, in accordo con la teoria.

Si scelgono, pertanto, le frazioni 200 μm e 300μm. Queste saranno anche le ultime varianti eseguite nel lavoro di tesi, per quanto riguarda la dimensione degli elementi sacrificali, potendosi ritenere comunque soddisfatti del lavoro svolto.

In accordo con le teorie di Bolomey e Fuller, si calcolano le frazioni ponderali relative per ogni dimensione, seguendo l'Equazione di Fuller (Eq. 4.1):

$$P(d) = 100 * \sqrt{d/D} \quad \text{Eq. 4.1}$$

dove  $P(d)$  è la frazione relativa a  $d$  che assieme a  $D$  sono, rispettivamente, la dimensione delle particelle da confrontare e la dimensione delle particelle più grandi; in questo caso, avendo a che fare con solo due frazioni,  $d$  sarà la dimensione delle particelle da 25 μm e  $D$  sarà 200 μm e 300μm a seconda della variante.

Dopo la consueta procedura esecutiva, si procede alla caratterizzazione dei campioni ottenuti e in Tab. 4.4 e Tab. 4.5 si riportano i dati numerici riscontrati.

<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Frazione delle dimensioni</i>	25 $\mu\text{m}$ 35.4%, 200 $\mu\text{m}$ 64.6%
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	0.681 $\pm$ 0.016
<i>Porosità aperta [%]</i>	72.3
<i>Porosità chiusa [%]</i>	4.4
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	10.9 $\pm$ 1.6 // 6.1 $\pm$ 1.5 $\perp$

**Tab. 4.4: Proprietà pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 25, 200  $\mu\text{m}$ . I simboli per la resistenza a compressione si riferiscono al parallelismo o meno con la direzione di pressatura.**

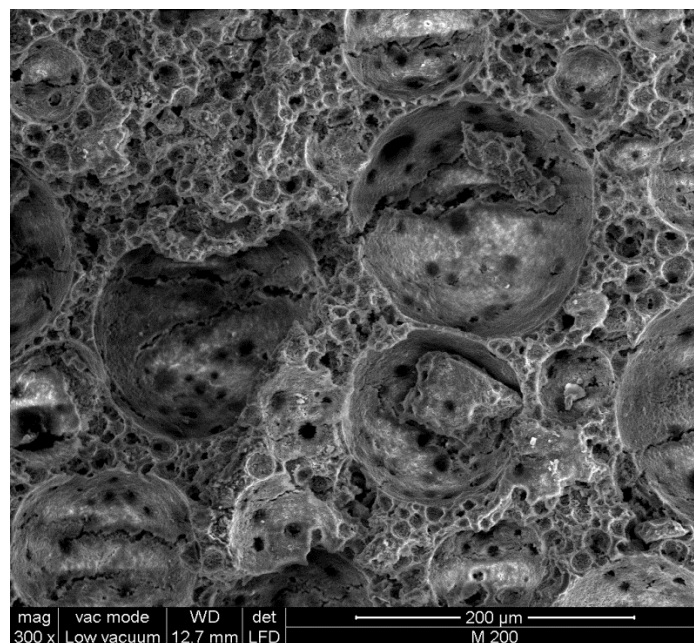
<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Frazione delle dimensioni</i>	25 $\mu\text{m}$ 28.9%, 300 $\mu\text{m}$ 71.1%
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	0.644 $\pm$ 0.021
<i>Porosità aperta [%]</i>	70.6
<i>Porosità chiusa [%]</i>	6.7
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	4.7 $\pm$ 0.8 // 2.4 $\pm$ 0.7 $\perp$

**Tab. 4.5: Proprietà pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 25, 300  $\mu\text{m}$ . I simboli per la resistenza a compressione si riferiscono al parallelismo o meno con la direzione di pressatura.**

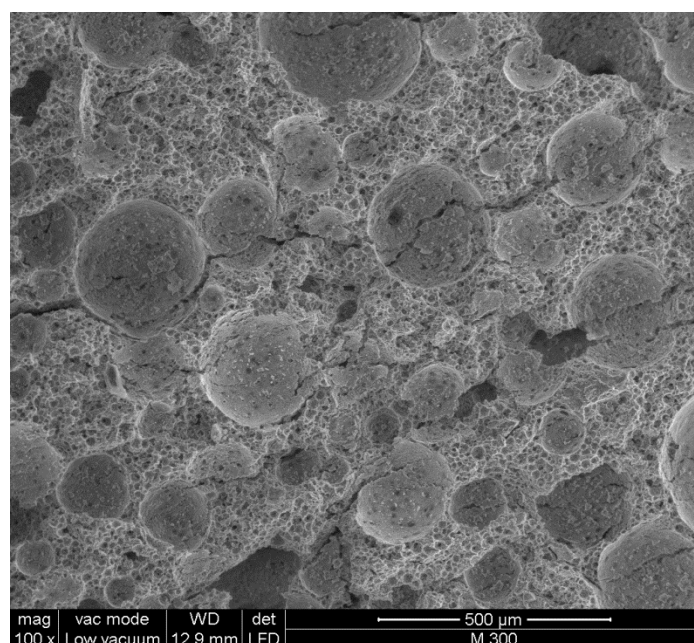
Si nota come, a parità di porosità, la resistenza a compressione della variante 25, 300  $\mu\text{m}$  sia circa la metà della variante 25, 200  $\mu\text{m}$ : questo sta ad indicare che il rapporto dimensionale migliore in questa particolare applicazione sia 8 invece che 12.

Nelle Fig. 4.8 e Fig. 4.9 si riportano alcune immagini fatte al SEM delle due pastiglie prodotte. Si notano come nel complesso siano presenti cricature in entrambi i campioni, ma di entità minore nella variante 25, 200 $\mu\text{m}$  in accordo con le migliori caratteristiche meccaniche riscontrate. Si comprende, ora, come le resistenze alla compressione di questi due ultimi campioni siano sensatamente inferiori rispetto alla pastiglia con la sola frazione 50  $\mu\text{m}$ . Come già detto, queste sono state le ultime varianti eseguite, al solo scopo di verificare la possibilità di ottenere un prodotto con porosità variabile comunque di buone proprietà meccaniche.

Da questa base di partenza, non certamente ottima, si potrebbero continuare le investigazioni su altre dimensioni dei templates possibili.



**Fig. 4.8: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 25, 200 μm.**



**Fig. 4.9: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 65%wt PMMA 25, 300 μm.**

L'ultima discussione di questa prima parte di capitolo farà riferimento a due varianti eseguite sugli ultimi campioni con doppia dimensione delle perle di PMMA: si tratta di un tentativo volto a valutare la possibilità di aumentare la porosità totale delle schiume, che ha visto il suo massimo con il 74.3% della pastiglia col 65% di PMMA da 50μm.

Pertanto si sono realizzate due pastiglie con due aumenti del tenore totale di elementi sacrificali, fino a portarle al 70% e 75% totale, sempre mantenendo la doppia frazione dimensionale di 25, 200 μm che rispetto alla 25, 300 μm aveva dato i migliori risultati.

La prova non ha dato esito positivo nel senso che, se da un lato si è riusciti ad ottenere delle schiume molto leggere e porose, dall'altro si sono ulteriormente abbassate le prestazioni meccaniche a tal punto da non rendere possibile una prova a compressione.

Infatti, queste ultime pastiglie presentano delle fessurazioni parallele alle facce principali, estese per tutto il diametro della pastiglia e tali da farle rompere per *esfoliazione*, tipicamente in tre parti uguali in altezza.

Proprio con i cubetti ricavati dalle parti esfoliate, si sono eseguite le prove di densità geometrica e porosità, perché risultavano integri e maneggiabili, segno che le cricche presenti erano solo quelle macroscopiche osservate fin da subito.

A titolo informativo, in Tab. 4.6 si riportano comunque i risultati delle prove effettuate, dato il buon livello dei dati potenzialmente ottenibili.

	70% wt PMMA 25, 200 $\mu\text{m}$	75% wt PMMA 25, 200 $\mu\text{m}$
Densità geometrica [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0.543 $\pm$ 0.011	0.462 $\pm$ 0.004
Porosità aperta [%]	80.8	83.2
Porosità chiusa [%]	2.2	1.4

**Tab. 4.6: Proprietà pastiglie MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 70% e 75% wt PMMA 25, 200  $\mu\text{m}$ .**

Si possono considerare come molto buoni i valori di densità geometrica e porosità raggiunti, ma resta comunque il problema intrinseco delle scarse proprietà meccaniche che una schiuma ceramica così porosa può possedere anche in campioni con assenza di cricature.

Termina qui l'analisi dei risultati dal punto di vista delle caratteristiche fisiche e geometriche delle schiume a base mullite; nel prossimo paragrafo saranno analizzati i prodotti ceramici dal punto di vista microstrutturale, altro aspetto importante di questo lavoro di tesi.

#### 4.1.2 Analisi della struttura cristallina

In questa seconda parte di capitolo, ancora relativa ai prodotti ceramici mullitici, verrà discussa la forma della struttura cristallina realizzata, tenendo presente che già al §2.2 era stata anticipata la volontà di produrre un ceramico i cui cristalli fossero caratterizzati da una certa forma e direzionalità.

Proprio questa morfologia cristallina particolare è stata individuata come favorevole per il processo di filtrazione, che i ceramici qui prodotti si prefiggono di assolvere, tra le altre cose.

Prima di entrare nel dettaglio dell'evoluzione microstrutturale attuata, si descriverà la struttura ceramica di base ottenuta nella pratica di questo lavoro attraverso la tecnologia dei PDCs.

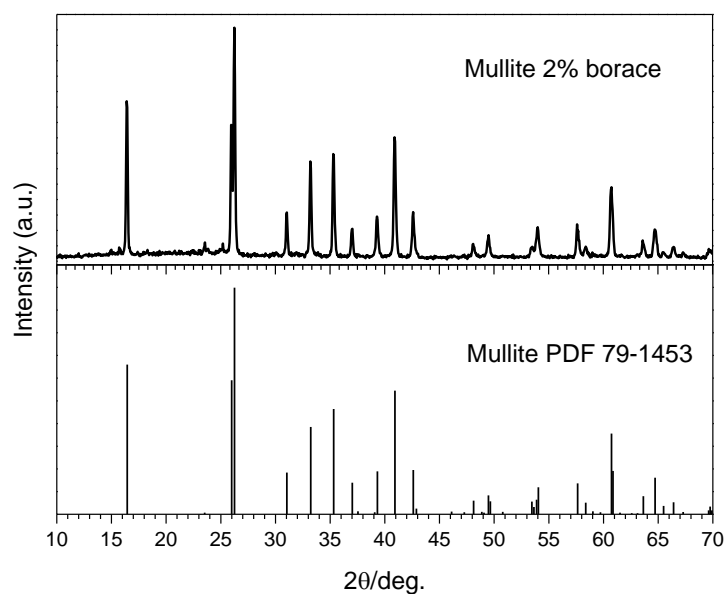
In particolare, si farà fin d'ora riferimento alla metodologia produttiva che ha restituito i migliori risultati, cioè quella utilizzando il silicone Silres<sup>®</sup> MK come precursore polimerico

con la tecnica di schiumaggio degli elementi sacrificali in PMMA, e la composizione sarà la stessa esposta nella Tab. 2.2.

Nel precedente paragrafo non è stato fatto alcun cenno riguardo all'aggiunta di  $B_2O_3$  sotto forma di tetraborato di sodio anidro ( $Na_2B_4O_7$  detto anche borace anidro): "l'effetto del boro" di promuovere la formazione di cristalli aciculari di mullite nella direzione caratteristica [110] non ha influito fortemente nella formazione delle strutture porose appena analizzate, perché inizialmente non è stato aggiunto in quantità tale da creare grosse modifiche.

Infatti, nella maggior parte dei campioni realizzati nella prima parte del lavoro di tesi, il tenore in borace anidro è stato fissato al 2% in peso rispetto alla quantità di mullite teorica prodotta; una quantità tale non è sufficiente a creare modificazioni importanti, ma conduce solo a una struttura lievemente direzionata e non aciculare, come verrà confermato dalle analisi ai raggi X.

Si riporta, innanzi tutto, lo spettro XRD ottenuto analizzando le polveri del primo campione di mullite prodotto, in Fig. 4.10.



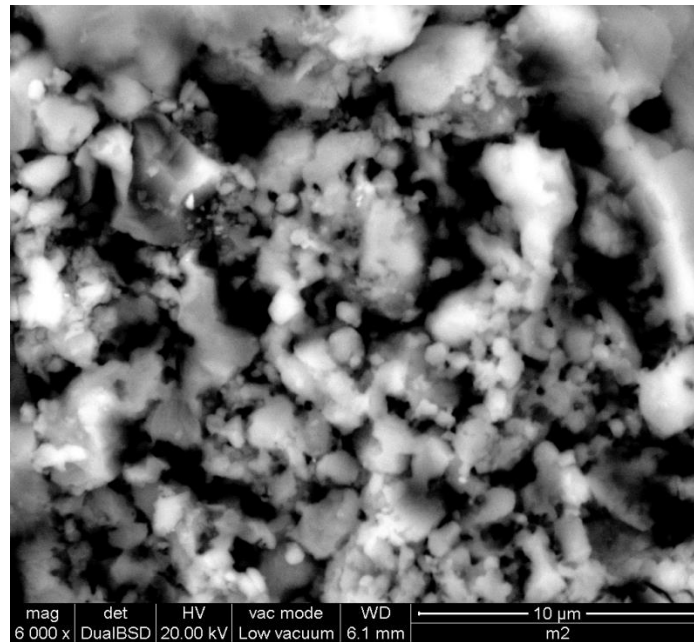
**Fig. 4.10: Spettro XRD della polvere di MK- $Al_2O_3$  micro + 2%wt  $Na_2B_4O_7$  anidro.**

La prima considerazione importante riguarda il fatto che lo spettro XRD evidenzia la presenza di una sola fase cristallina, ben definita, e individuata nella mullite ortorombica con riferimento PDF 79-1453: l'esatta corrispondenza e proporzione dei picchi non lascia dubbi.

Se confrontato con il riferimento di una mullite stechiometrica standard, si noterebbe il picco caratteristico a  $2\theta = 16.42^\circ$  lievemente inferiore rispetto a quello ottenuto per questa prima mullite realizzata.

Infatti, proprio perché quel picco è associato alla crescita direzionata dei cristalli lungo il piano cristallino [110], risulta chiaro come l'introduzione di borace al 2% abbia fin da subito favorito, seppur lievemente, quella certa orientazione.

È l'intensità del picco, invece, che rivela l'entità di tale crescita: non superando l'intensità del picco principale a  $2\theta = 26.25^\circ$ , si può ritenere non marcato tal effetto sulla microstruttura, come conferma l'immagine al SEM di Fig. 4.11.



**Fig. 4.11: Immagine SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 2%wt Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro ad alto ingrandimento. Non sono visibili segni marcati di una direzionalità preferenziale.**

Quella appena mostrata si può considerare come la microstruttura di partenza per le investigazioni future eseguite in questo progetto di tesi.

Ricordando ancora una volta il motivo per cui si cerca una struttura a grani aciculari, cioè perché questa incrementa la resistenza meccanica e soprattutto perché la schiuma ceramica meglio si adatta al filtraggio, si procede all'analisi dei risultati ottenuti dalle successive varianti prodotte.

Le varianti rispetto al prodotto base sono state eseguite aumentando progressivamente il tenore di borato di sodio anidro, e sono state caratterizzate tutte mediante analisi ai raggi X e al microscopio a scansione elettronica (SEM).

In totale sono state realizzate quattro varianti, tenendo presente che il limite teorico di solubilità del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella mullite è del 20% molare; in ogni caso non si è comunque mai raggiunta questa concentrazione massima.

La prima variante è stata ottenuta inserendo il 4% in peso di  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro nella miscela preceramica composta di silicone MK e polvere micrometrica di  $\gamma$ -allumina. Come il precedente caso, il tenore di borace è calcolato rispetto al peso di mullite teorica ricavabile, e così sarà per tutte le altre formulazioni.

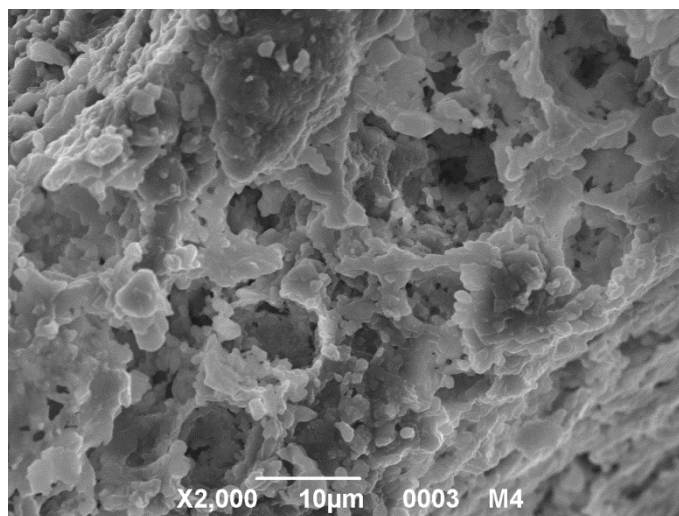
Si riporta in Tab. 4.7 la composizione di questa prima variante, dove fra parentesi è espressa rispetto alla silice invece del silicone MK.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK (<math>\text{SiO}_2</math>)</i>	<i>30.7% (27.12%)</i>
<i><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> Puralox</i>	<i>65.64% (69.03%)</i>
<i><math>\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7</math> anidro</i>	<i>3.66% (3.85%)</i>

**Tab. 4.7: Composizione mullite prima variante (4% borato di sodio).**

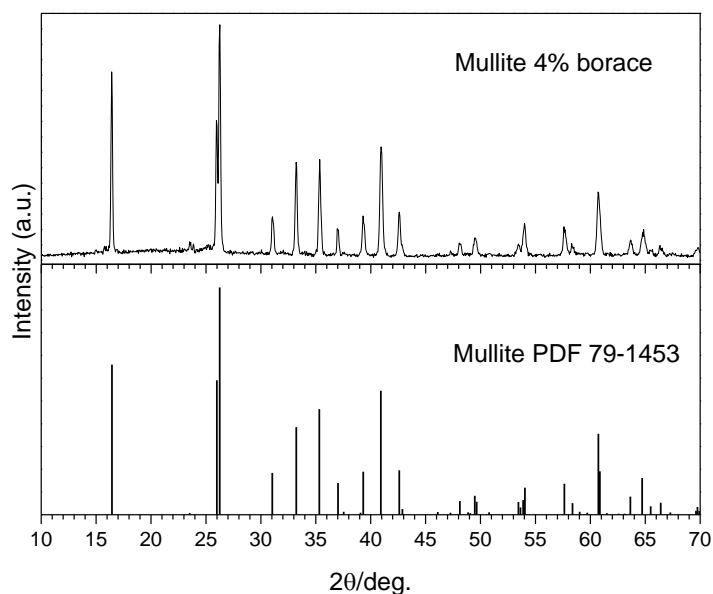
Dopo l'usuale procedura sperimentale di produzione del ceramico, il campione è stato analizzato nella sua morfologia al SEM, e successivamente macinato finemente per poter compiere l'analisi ai raggi X sulla sua polvere.

I risultati sono visibili nelle Fig. 4.12 e Fig. 4.13.



**Fig. 4.12: Immagine SEM della pastiglia MK- $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro + 4%wt  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro ad alto ingrandimento. Si nota l'iniziale comparsa di piccoli cristalli non più equiassici.**





**Fig. 4.13: Spettro XRD della polvere di MK- $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro + 4%wt  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro.**

Dall'immagine al SEM si nota la differente struttura rispetto alla prima mullite prodotta, con la comparsa di piccoli cristalli che hanno perso la tipica forma equiassica per iniziare ad allungarsi in quella che si può considerare una primitiva forma aciculare.

Dal confronto con lo spettro XRD, si nota ancora l'ottenimento di una struttura cristallina ben definita, con l'aumento, però, dell'intensità relativa al picco caratteristico associato alla crescita direzionale in [110] a  $2\theta = 16.42^\circ$ . L'intensità misurata è, infatti, passata dalle 676 unità del primo spettro alle 743 di questo secondo, rimanendo sempre a 1000 l'intensità del picco principale a  $2\theta = 26.25^\circ$ .

Le modificazioni nello spettro sono esclusivamente riservate a questo primo picco, poiché tutti gli altri picchi sono in pratica invariati rispetto al riferimento di Fig. 4.10.

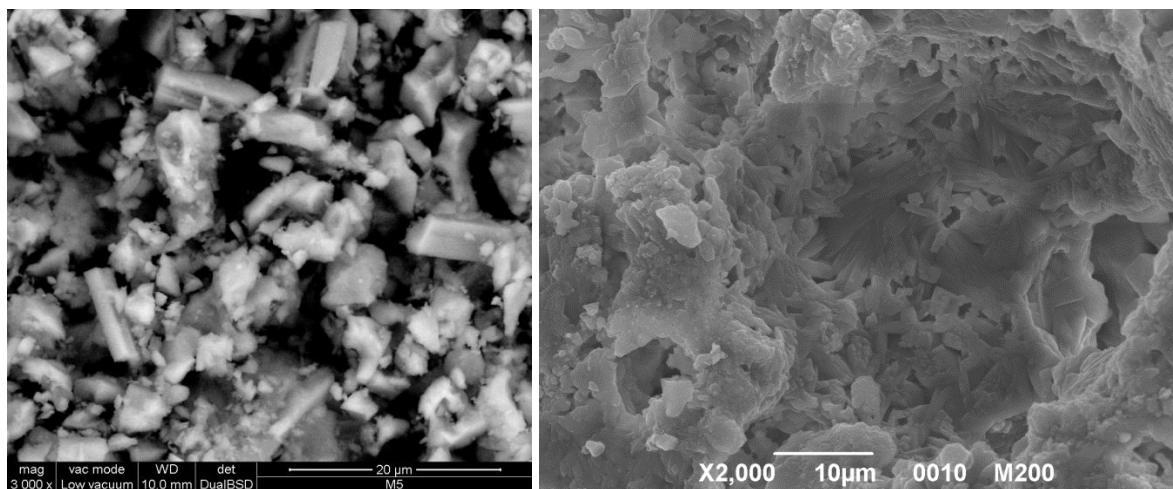
Questa prima variazione, non avendo provocato un così grande cambiamento, porta alla realizzazione della seconda variante non rispettando il precedente incremento del 2% ma passando a un raddoppio del tenore di borace.

Si realizza, allora, la terza ricetta con silicone MK, polvere di  $\gamma$ -allumina e 8% in peso di  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro (sempre riferito alla mullite). Composizione riportata in Tab. 4.8.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK (<math>\text{SiO}_2</math>)</i>	29.62% (26.12%)
<i><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> Puralox</i>	63.32% (66.47%)
<i><math>\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7</math> anidro</i>	7.06% (7.41%)

**Tab. 4.8: Composizione mullite seconda variante (8% borato di sodio).**

Ancora una volta si procede ad analisi al SEM e ai raggi X sul campione prodotto: in Fig. 4.14 si riportano due immagini ad alto ingrandimento della morfologia strutturale e in Fig. 4.15 lo spettro XRD ricavato.



**Fig. 4.14: Immagini SEM della pastiglia MK- $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro + 8%wt  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro ad alto ingrandimento. A sinistra analisi su polvere fine mentre a destra su campione schiumato con PMMA. Si nota chiaramente la forma allungata dei cristalli prodotti, sebbene non diffusa in tutta la struttura.**

Si nota chiaramente come in questo terzo prodotto la morfologia cristallina sia decisamente cambiata, potendone distintamente riconoscere i cristalli allungati. Sebbene questo cambiamento non riguardi una grossa parte della struttura, si riesce comunque a stimare la dimensione di questi primi cristalli aciculari in circa 10  $\mu\text{m}$  di lunghezza.

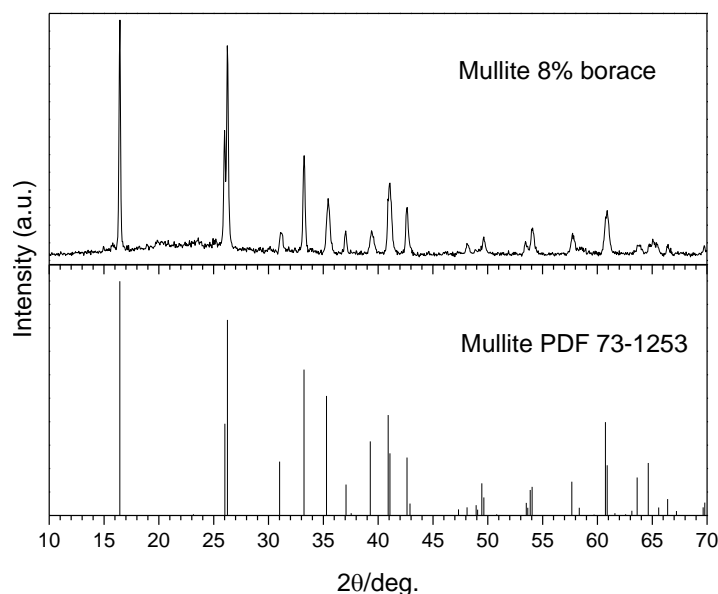
Valutando lo spettro XRD prodotto, si nota subito il cambio di tendenza in questo nuovo ceramico: si assiste al sorpasso, in termini di intensità, del picco caratteristico associato alla crescita direzionata su quello che precedentemente era il picco principale.

Di conseguenza il nuovo riferimento nel database dei ceramici mullitici sarà diverso dal precedente, e si individua nel PDF 73-1253.

Nell'analisi dello spettro ricavato, si nota una lieve curva a bassi angoli  $2\theta$ , segno della presenza di una limitata fase amorfa: dal momento che il precursore utilizzato per introdurre il boro nella forma di  $\text{B}_2\text{O}_3$  contiene sodio, il tetraborato di sodio appunto, è inevitabile che  $\text{Na}_2\text{O}$  sia presente a fine ceramizzazione.

Il boro che va in posizione sostituzionale con l'alluminio, o comunque resta come  $\text{B}_2\text{O}_3$  amorfo a costituire l'impalcatura sulla quale cresceranno gli aghi di mullite cristallina, non può costituire una fase amorfa, e quindi sarà molto probabile che il vetro formato sia derivante da  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  assieme.

Ovviamente la quantità formata sarà minima data la bassa concentrazione in gioco, ma ciò spiega la presenza della curvatura nello spettro XRD.



**Fig. 4.15: Spettro XRD della polvere di MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 8%wt Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro.**

Dati i buoni risultati ottenuti con questo campione, si procede alla terza variante nel tenore di borace, arrivando al 12% in peso rispetto alla mullite teorica; in Tab. 4.9 si riporta la composizione della ricetta.

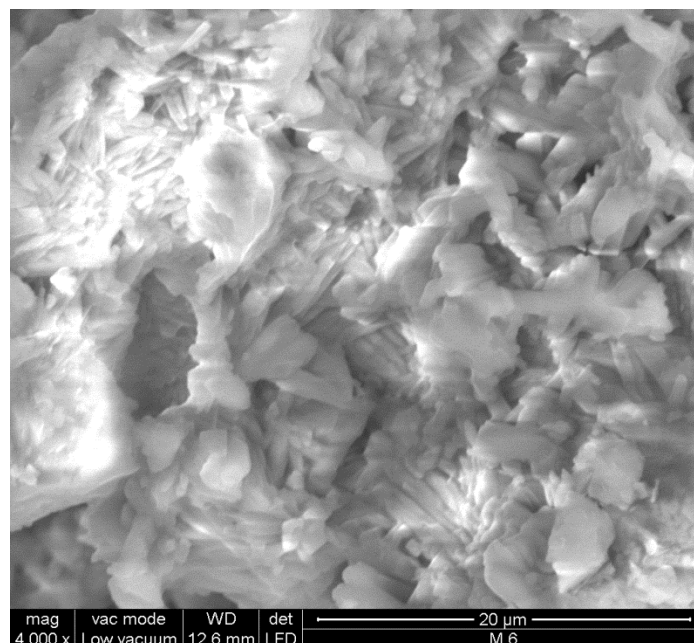
<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK (SiO<sub>2</sub>)</i>	<i>28.61% (25.19%)</i>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puralox</i>	<i>61.17% (64.10%)</i>
<i>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro</i>	<i>10.22% (10.71%)</i>

**Tab. 4.9: Composizione mullite terza variante (12% borato di sodio).**

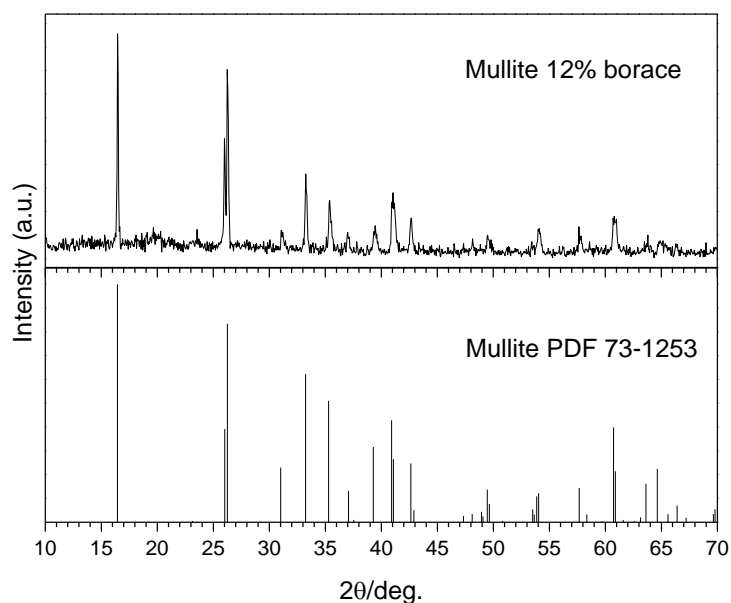
Come consuetudine, si analizza il campione mediante microscopio a scansione elettronica per produrre l'immagine morfologica riportata in Fig. 4.16, quindi lo si macina finemente per effettuare l'analisi ai raggi X della polvere, e in Fig. 4.17 si riporta lo spettro ricavato.

Anche in questo caso si nota un'evoluzione verso una struttura aciculare ben definita, e si può considerare quasi del tutto scomparsa la struttura equiassica di partenza.

A conferma della direzionalità della crescita si aggiunge lo spettro XRD caratteristico, con la tendenza del picco principale a  $2\theta = 16.46^\circ$  (che è sempre il picco caratteristico associato alla crescita in direzione del piano cristallino [110]) ad aumentare sempre più in intensità relativa rispetto al picco secondario a  $2\theta = 26.27^\circ$ .



**Fig. 4.16:** Immagine SEM della pastiglia MK- $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro + 12%wt  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro ad alto ingrandimento. La struttura aciculare si presenta più diffusa rispetto ai precedenti campioni.



**Fig. 4.17:** Spettro XRD della polvere di MK- $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro + 12%wt  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anidro.

Lo spettro si presenta molto simile al precedente, e rivela ancora la presenza di una minima quantità di amorfo in accordo con la presenza di  $\text{Na}_2\text{O}$ .

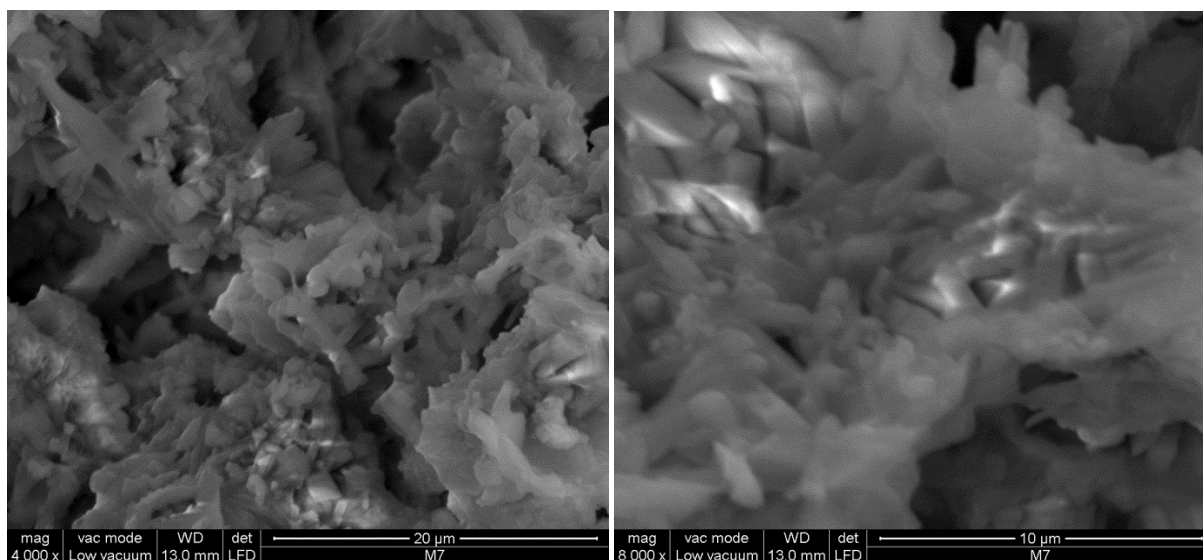
Termina l'esposizione dei risultati, il quinto e ultimo ceramico prodotto: si tratta della variante con il tenore massimo di borace sperimentato, pari al 16% in peso rispetto alla mullite teorica. In Tab. 4.10 si riporta la sua composizione.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK (SiO<sub>2</sub>)</i>	<i>27.67% (24.32%)</i>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puralox</i>	<i>59.15% (61.89%)</i>
<i>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro</i>	<i>13.18% (13.79%)</i>

**Tab. 4.10: Composizione mullite quarta variante (16% borato di sodio).**

Quest'ultima variante presenta il massimo tenore di borato di sodio aggiunto in questo lavoro di tesi, e si prefigge solo un'azione investigativa sull'entità di estensione della struttura aciculare nella massa ceramica stessa.

I risultati delle consuete analisi al SEM e al diffrattometro, sono riportati nelle Fig. 4.18 e Fig. 4.19.



**Fig. 4.18: Immagini SEM della pastiglia MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 16%wt Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro ad alto ingrandimento. A sinistra si vede la buona estensione della struttura aciculare, mentre a destra si analizza più in dettaglio un gruppo di aghi di mullite.**

In quest'ultimo caso si vede come si sia raggiunta un'uniformità totale della struttura aciculare, essendo interamente costituita da aghi di mullite interconnessi tra loro.

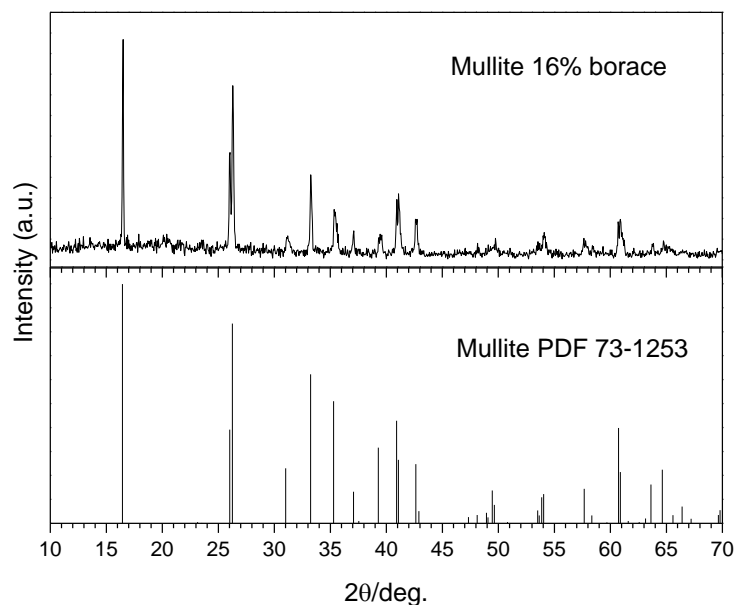
Si rende necessaria, a questo punto della trattazione, una nota sulla variazione della densità vera degli ultimi ceramici prodotti, conseguente all'introduzione di non trascurabili quantità di borato di sodio.

Infatti, essendo il boro un elemento tra i più leggeri, e promuovendo al contempo un lieve flusso viscoso con la produzione di amorfo, la densità della mullite finale sarà lievemente inferiore rispetto al valore iniziale di  $3.070 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ .

Le ultime analisi al picnometro, eseguite su polvere di mullite con 12% e 16% di borace, rivelano valori di densità rispettivamente di  $2.995 \pm 0.013 \text{ g/cm}^3$  e  $2.972 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$ , minori rispetto al dato iniziale (il fatto che non il valore).

Ritornando ad analizzare l'evoluzione dei campioni, l'intensità del picco associato alla direzionalità dei cristalli lungo il già citato piano [110] diviene sempre più marcata a mano a mano che si favorisce questa crescita orientata, in accordo col maggior tenore di borato di sodio introdotto.

L'aumento della cristallizzazione della mullite, poi, riduce la porosità chiusa, poiché la crescita direzionata degli aghi riduce la capacità di coalescere della fase vetrosa viscosa creata a 1400 °C, con una conseguente e progressiva riduzione della porosità chiusa e aumento di quella aperta.



**Fig. 4.19: Spettro XRD della polvere di MK-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro + 16%wt Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> anidro.**

A conferma di questo fatto si rende noto che gli ultimi due campioni di schiuma di mullite, analizzati nel precedente §4.1.1 (con le frazioni 25-200 μm e 25-300 μm di PMMA), sono stati prodotti proprio con la composizione esposta in Tab. 4.9 e la successiva Tab. 4.10, ossia con una quantità di borato di sodio rispettivamente del 12% e 16%.

In quei campioni, infatti, si riscontrano i valori più bassi di porosità chiusa residua, dell'ordine del 2.2% e 1.4% su una porosità totale del 83% e 84.6%.

Nelle relative immagini SEM, si riesce distintamente a notare l'evoluzione della morfologia dei cristalli che, partendo da equiassici, si ritrovano aciculari nelle ultime pastiglie.

Proprio quest'azione specifica svolta dall'introduzione di B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella matrice 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> impartisce quell'effetto detto "mullitizzante" del boro, inteso come la fornitura di un substrato amorfo sul quale sarà favorita la cristallizzazione e crescita degli aghi stessi di mullite.

Nelle ultime tre varianti (con 8%, 12% e 16% di  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) il picco caratteristico diventa anche il principale (sovrasta quello a  $2\theta = 26.25^\circ$ ) ed inoltre, essendo molto stretto, indica che è stato raggiunto un buon grado di accrescimento del cristallo stesso.

Tutto questo si palesa nelle immagini SEM che mostrano dei cristalli aciculari apparentemente non troppo allungati: se si pensa però che il trattamento termico a  $1400^\circ\text{C}$  condotto per 4 h (dovuto alla concomitante presenza nel forno dell'altro ceramico Y-DS per esigenze produttive, che richiedeva una permanenza maggiore che la mullite) ha portato a un buon ingrossamento, si riesce a capire come si perda il marcato effetto allungato del cristallo ma sia mantenuta comunque una buona proporzionalità nelle dimensioni.

Nella sezione finale conclusiva di questo elaborato, si riporterà una discussione panoramica di tutti i campioni realizzati per quanto riguarda la mullite, mentre nel prossimo paragrafo saranno analizzati in dettaglio i prodotti del secondo sistema ceramico studiato, cioè il di-silicato di yttrio.

## 4.2 Y-silicati

Richiamando le varie sperimentazioni eseguite al capitolo tre, si riassumono brevemente le soluzioni produttive studiate al fine di ottenere una schiuma ceramica a base di di-silicato di yttrio:

1. Silicone Silres<sup>®</sup> MK caricato con polveri di yttria nanometriche  $\text{MK}_{\text{NANO}}$ , miscelato con micro-perle di PMMA Acryperl e Altuglas;
2. Silicone Silres<sup>®</sup> H62C caricato con polveri di yttria nanometriche  $\text{MK}_{\text{NANO}}$ , miscelato con l'agente espandente dicarbamoylidrazine;
3. Miscela siliconi MK-H62C caricata con polveri di yttria nanometriche  $\text{MK}_{\text{NANO}}$ , miscelata con micro-perle di PMMA Acryperl e Altuglas o con agente espandente dicarbamoylidrazine.
4. Silicone Rhodorsil<sup>®</sup> RTV 90 700 caricato con polveri di yttria nanometriche  $\text{MK}_{\text{NANO}}$ , infiltrato in uno scaffold 3D in PLA e miscelato con micro-perle di PMMA Acryperl e Altuglas in varie frazioni.

Queste sono tutte le varianti realizzate nell'intero lavoro di tesi, non tutte soddisfacenti, e nei prossimi paragrafi saranno comparate tra loro.

#### 4.2.1 Analisi delle schiume cellulari

Riprendendo la struttura descrittiva del precedente §4.1.1, s'inizierà riportando e commentando i risultati meno soddisfacenti per primi, motivando tale inadeguatezza.

Il primo campione ad essere realizzato è stata una pastiglia di preceramico MK e yttria nanometrica miscelati con elementi sacrificali in PMMA, frazione del 45% in peso e dimensioni di 250  $\mu\text{m}$ .

Come anticipato nel relativo capitolo tre sulla procedura sperimentale, la pastiglia, già dopo l'operazione di schiumaggio (eliminazione dei templates di PMMA), non presentava buona integrità strutturale. Procedendo con il trattamento termico di conversione a ceramico, identico a quello riportato in Fig. 4.2, la pastiglia rivelava grosse crepe diffuse tali da non consentirne una minima manipolazione.

Diversamente al caso della mullite, la ragione di questo fallimento iniziale può risiedere nel fatto che l'evoluzione del preceramico costituito da silicone MK caricato con polvere di yttria sia molto diversa rispetto a quella che presenta il silicone MK caricato con allumina: infatti, i due fillers sono molto diversi tra loro, a cominciare dai pesi molecolari, densità e soprattutto dimensione delle particelle (allumina micrometrica e yttria nanometrica).

Si può ritenere, dunque, che l'interazione di questo silicone con il filler yttria porti a una sua decomposizione più spinta rispetto a quanto previsto dalla teoria, modificando la sua conversione e resa e inficiando così il risultato.

Annotato questo comportamento, si decide di abbandonare il precursore in polvere a favore degli altri liquidi disponibili.

Il secondo tentativo per questo ceramico prevede l'uso del silicone liquido H62C, con la tecnica di schiumaggio dell'agente espandente.

Già al momento della degradazione dell'idrazina in forno si era notata una stratificazione anomala nello stampo in alluminio contenente la miscela preceramica: nonostante la miscelazione con stirring magnetico sia stata condotta rispettando i tempi previsti e ottenendo una soluzione ottimale, a causa dell'alto peso specifico della polvere di yttria ( $5 \text{ g/cm}^3$ ) dopo un breve tempo in forno, non sufficiente a far reticolare il silicone e a mantenere l'uniformità della miscela, si verifica la deposizione della polvere di yttria sul fondo dello stampo e la conseguente parte superiore risulta costituita di solo silicone H62C.

Questo non impedisce al campione di ceramizzarsi se sottoposto al trattamento termico di conversione, ma la struttura risultante sarà un insieme misto di silice amorfa, mono-silicato di yttrio e yttria residua, stratificati dall'alto verso il basso del campione, come conferma l'analisi ai raggi X di due porzioni diverse del campione.

Si decide di abbandonare quindi anche questo polimero precursore.



Sebbene il risultato precedente sia stato fallimentare dal punto di vista del ceramico ottenuto, l'uso della tecnica dell'agente espandente ha condotto all'ottenimento di una schiuma con una buona porosità, anche se non completamente interconnessa.

La terza variante procedurale, allora, si prefigge lo scopo di realizzare la schiuma di di-silicato di yttrio, sopperendo ai problemi legati all'uso del solo silicone H62C.

Si produce quindi una miscela tra i due siliconi preceramici MK e H62C, al fine di mantenere la caratteristica liquida del polimero ma evitare la segregazione del filler.

Come anticipato al §3.4, la proporzione tra i due silicone è stata 75% MK-25% H62C, nel senso che la quantità di SiO<sub>2</sub> necessaria è fornita per il 75% dal silicone MK e per il 25% dal H62C, mantenendo sempre l'idrazina come agente espandente al 4% in peso rispetto al preceramico.

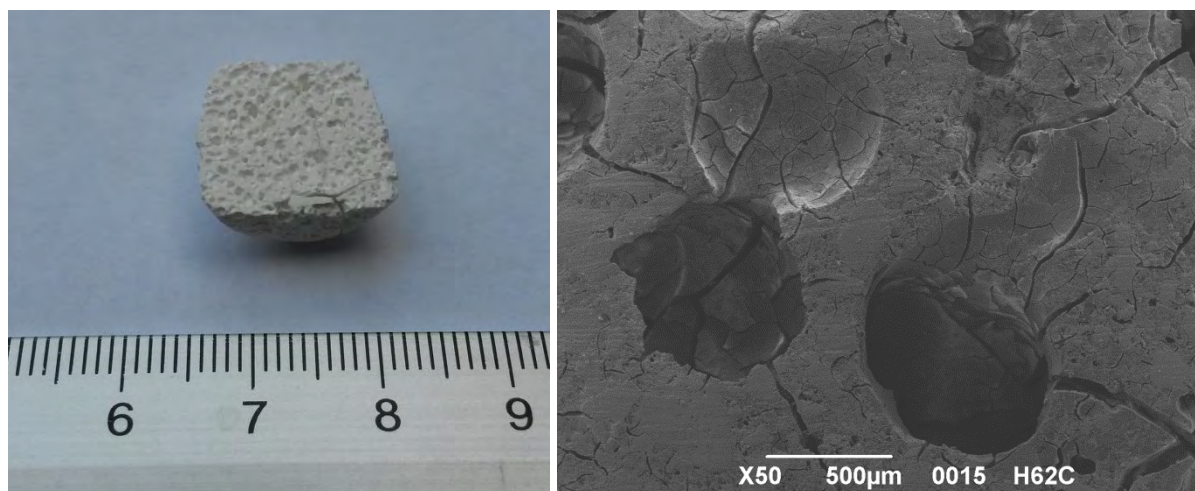
La composizione di questa ricetta è riportata in Tab. 4.11.

<i>Reagente</i>	<i>Frazione ponderale</i>
<i>Silicone MK</i>	<i>26.78%</i>
<i>Silicone H62C</i>	<i>12.93%</i>
<i>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MK<sub>NANO</sub></i>	<i>56.45%</i>
<i>Dicarbamoylidrazina</i>	<i>3.84%</i>

**Tab. 4.11: Ricetta per Y-DS da miscela MK-H62C.**

Ripetendo la preparazione del campione con la procedura sperimentale analoga alla precedente con solo H62C, non si ha più stratificazione della polvere nanometrica di yttria poiché, l'abbondante presenza del silicone MK in polvere, ne ha impedito la separazione.

Dopo i trattamenti termici di schiumaggio e conversione ceramica, l'aspetto del campione è quello riportato in Fig. 4.20:



**Fig. 4.20: Immagini del campione di Y-DS ottenuto da miscela dei siliconi MK-H62C e schiumato con idrazina. L'ingrandimento fatto al SEM, a destra, rivela la presenza di cricche diffuse su tutto il campione.**

Se a una prima analisi ad occhio nudo il campione sembra di buone fattezze, analizzandolo con un microscopio elettronico si notano subito numerose crepe su tutta la massa.

Questo risultato è plausibile se si pensa alla prima pastiglia di solo MK realizzata, che presentava una serie di crepe molto più importanti di queste; la soluzione di compromesso adottata in questa variante, se da un lato ha permesso di ottenere una discreta schiuma cellulare (bisogna considerare il basso tenore di agente espandente inserito), dall'altro non ha evitato il manifestarsi dei problemi nella conversione del preceramico contenente silicone MK.

Per completezza d'esposizione si riportano in Tab. 4.12 i risultati delle prove di caratterizzazione condotte.

<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Densità vera [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>3.787 ± 0.003</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>1.476 ± 0.013</i>
<i>Porosità aperta [%]</i>	<i>52.6</i>
<i>Porosità chiusa [%]</i>	<i>8.4</i>

**Tab. 4.12: Proprietà schiuma prodotta da miscela MK/H62C+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano schiumato idrazina.**

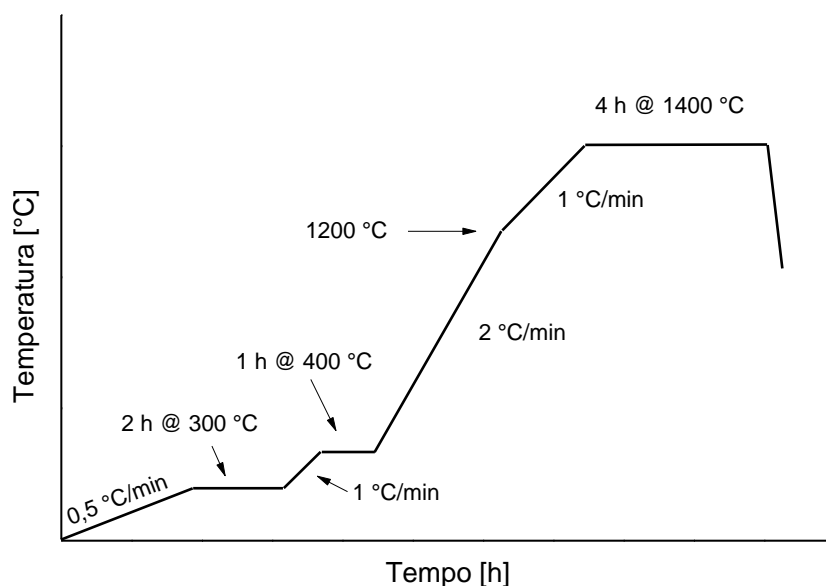
Nonostante le potenzialità di questa composizione specifica siano tutto sommato buone, si decide di abbandonare questa via e procedere all'ultima variante nel precursore polimerico.

L'ultima ricetta vede l'uso del silicone liquido bicomponente RTV 90700 che, come anticipato, si presenta sotto forma di due liquidi a viscosità diversa: uno contenente silice colloidale per aumentare la resa ceramica e l'altro contenente il catalizzatore.

La procedura sperimentale prevede per questo precursore l'uso della tecnica di schiumaggio con un elemento sacrificale, al singolare poiché non si tratta di micro-perle ma di uno scaffold tridimensionale in polilattide (PLA) appositamente realizzato con la tecnica della stampa 3D di polimero.

Seguendo le indicazioni fornite al §3.5, si ottiene una miscela liquida abbastanza viscosa ma comunque in grado di infiltrarsi nel reticolo di PLA e impregnarlo completamente.

Per l'eliminazione dello scaffold si esegue un trattamento termico che prevede due fermate successive, come rappresentato in Fig. 4.21.

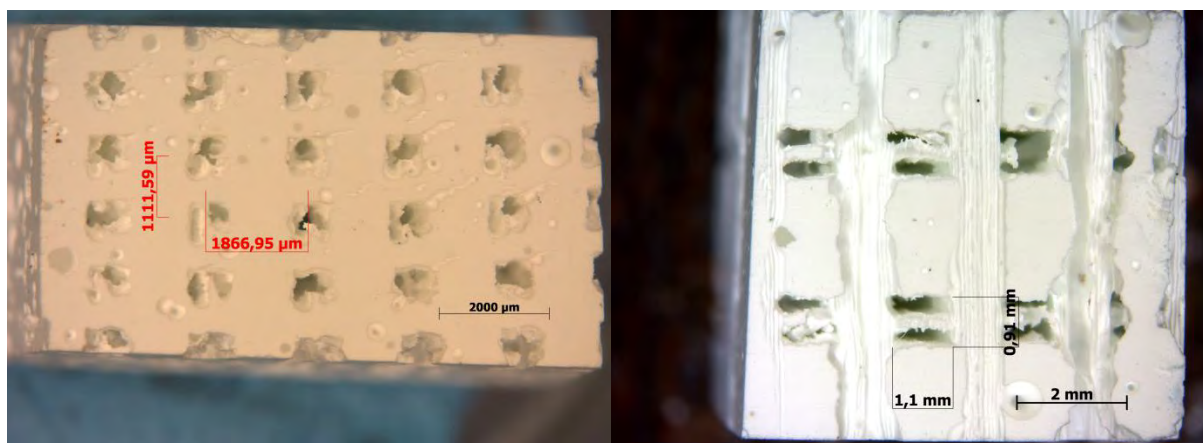


**Fig. 4.21: Ciclo termico tipico per silicone RTV 90700 +  $Y_2O_3$  su scaffold PLA.**

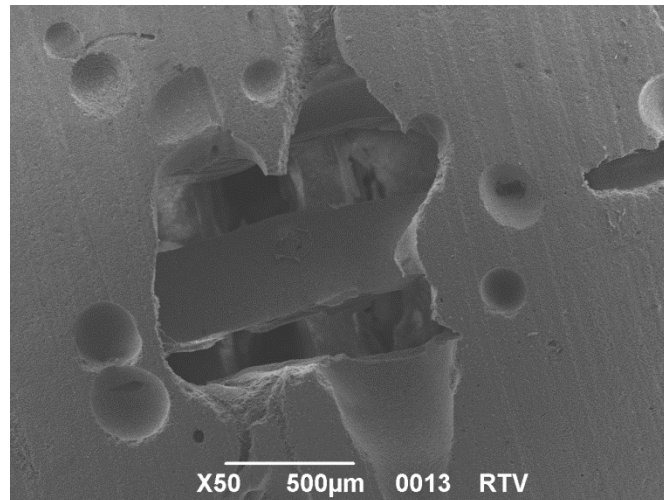
Il ceramico ottenuto non può più definirsi semplicemente poroso, in quanto la struttura creata è un vero e proprio reticolo 3D costituito da travicelle dense (a meno di qualche poro derivato dal solvente e da aria rimasti intrappolati).

Non conoscendo i ritiri volumetrici dopo conversione ceramica di una struttura con questa geometria, ci sono voluti più tentativi nella realizzazione dei reticoli da impregnare per ottenere un prodotto idoneo e regolare.

In Fig. 4.22 e Fig. 4.23 si riportano alcune immagini ricavate allo stereomicroscopio e al SEM.



**Fig. 4.22: Immagini allo stereomicroscopio del secondo reticolo ottenuto da RTV 90700+ $Y_2O_3$  nano. Si nota come i vuoti lasciati dallo scaffold degradato non siano molto grandi a causa del forte ritiro subito dopo ceramizzazione.**



**Fig. 4.23: Immagine al SEM a maggior ingrandimento del secondo reticolo prodotto da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano. In particolare si nota come si sia ottenuta una struttura priva di cricche.**

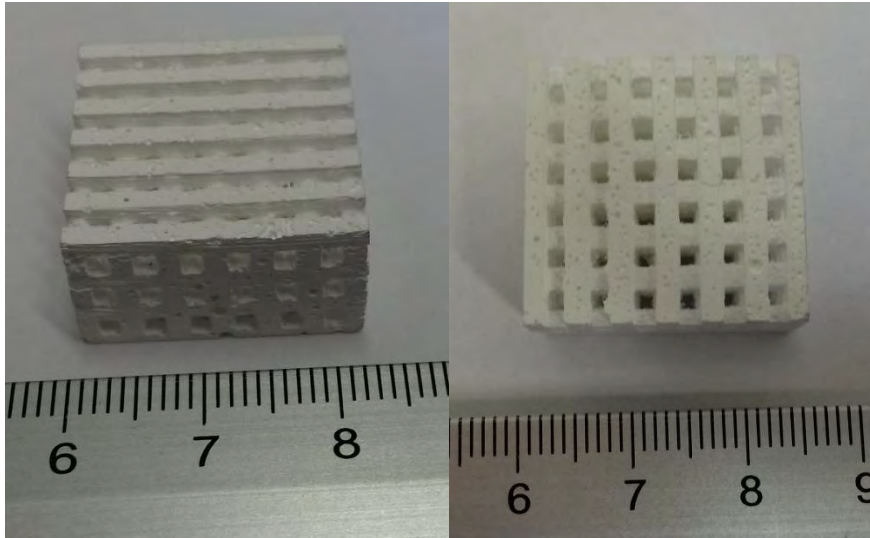
Questo è il secondo campione realizzato e presenta dei difetti intrinseci nella realizzazione del reticolo in polimero, ma viene riportato comunque essendo un buon esempio di come sia stato possibile ottenere un ceramico denso assolutamente privo di cricche, superando così le problematiche riscontrate con l'uso del silicone MK.

I risultati delle prove di caratterizzazione sono riportati in Tab. 4.13.

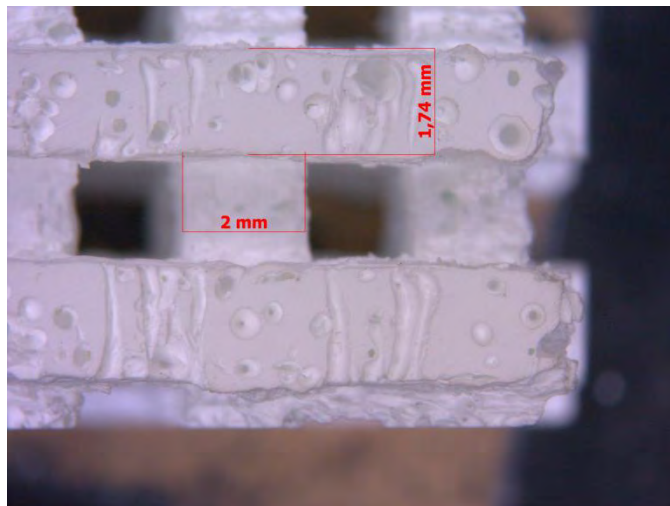
<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Densità vera [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>4.235 ± 0.004</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>1.561 ± 0.047</i>
<i>Porosità aperta [%]</i>	<i>61.2</i>
<i>Porosità chiusa [%]</i>	<i>Trascurabile</i>
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	<i>8.3 ± 1.7</i>

**Tab. 4.13: Proprietà reticolo prodotto da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano secondo tentativo.**

Con il terzo reticolo stampato si è ottenuto un ottimo risultato, come si evince dalla Fig. 4.24. Sono state aumentate le dimensioni dello scaffold sacrificale in PLA in modo da ottenere una struttura a celle più ampie.



**Fig. 4.24: Immagini allo stereomicroscopio del terzo reticolo prodotto da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si nota la buona regolarità strutturale e geometrica riprodotta con uno scaffold sacrificale più grande dei precedenti.**



**Fig. 4.25: Immagine allo stereomicroscopio del terzo reticolo prodotto da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Si riporta un ingrandimento di una porzione per rilevare le dimensioni degli struts che, in questo caso, presenta della porosità residua.**

In quest'ultima Fig. 4.25, si riportano le quote delle dimensioni delle travicelle ceramiche (struts) e si nota anche come sia presente una certa porosità residua, dovuta al troppo solvente rimasto inglobato nel preceramico al momento della reticolazione del silicone.

Questo è un inconveniente non del processo di formatura in sé, ma di quel singolo evento causato dalla fretta esecutiva nella operazione di colaggio.

In Tab. 4.14 si riportano le prove di caratterizzazione eseguite.

<i>Proprietà</i>	<i>Valore</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>1.112 ± 0.052</i>
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	<i>5.2 ± 1.1</i>

**Tab. 4.14: Proprietà reticolo RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano terzo tentativo.**

Per quanto riguarda il riferimento della densità vera, il valore calcolato non è stato riportato in quanto eseguito con il picnometro non nelle ottimali condizioni.

Ad ogni modo, si può notare il miglioramento ottenuto nella densità geometrica della schiuma, ridotta di circa il 30% anche a causa della non prevista porosità residua.

Se fino a questo punto le schiume prodotte sono di tipo macro-cellulare, la destinazione d'uso principale si deve limitare ad applicazioni strutturali per alte temperature.

Dal momento, però, che la presente tesi vuole investigare la possibilità di realizzare ceramici in grado di assolvere anche la funzione di filtri e supporti catalitici, al pari della mullite si dovrà modificare la geometria di questa particolare schiuma ottenuta.

Si procede così alle ultime due varianti proposte, che prendono come base l'ultimo ceramico appena visto: si tratta sostanzialmente di una modificazione delle travicelle che costituiscono la schiuma, passando da elementi densi (teoricamente, escludendo la porosità residua non voluta) a elementi a loro volta micro-porosi.

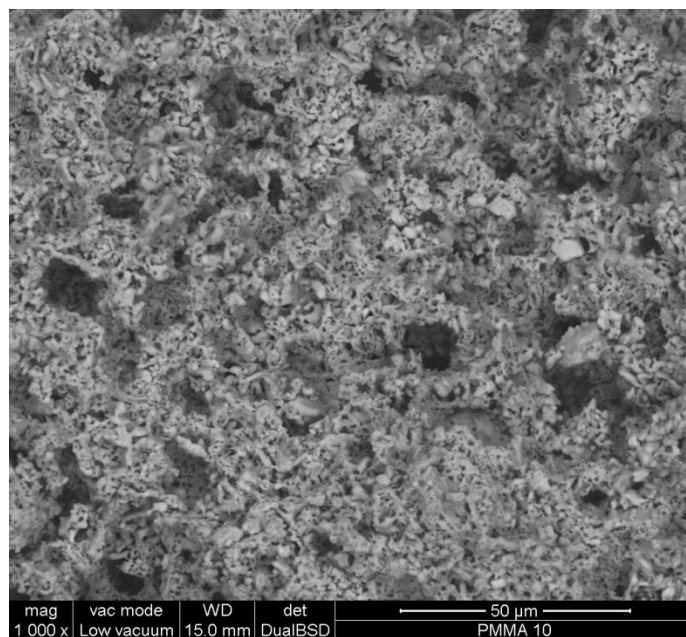
Per fare ciò si sono utilizzate ancora una volta le micro-perle di PMMA Acryperl e Altuglas, scegliendo due dimensioni abbastanza dissimili, 10 µm 50 µm.

La procedura sperimentale non si modifica se non per l'aggiunta di questi templates assieme al filler stesso durante la miscelazione.

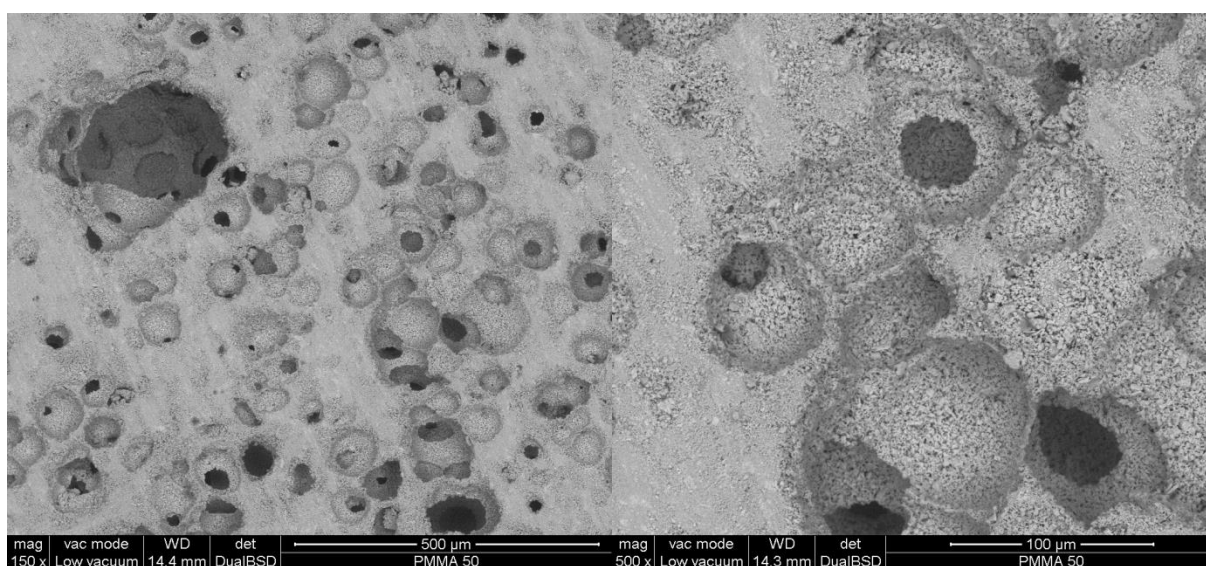
Per questi tentativi, essendo consci delle non ottime proprietà meccaniche finora raggiunte, ci si è indirizzati su un tenore del 16% in peso per gli elementi sacrificali, per non indebolire troppo la struttura finale.

Diversamente dai precedenti, questi campioni sono stati analizzati al microscopio a scansione elettronica per valutare appunto la distribuzione della micro-porosità nelle travicelle.

In Fig. 4.26 e Fig. 4.27 si riportano alcune immagini per le due diverse varianti.



**Fig. 4.26: Immagine SEM del reticolo ottenuto da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano con templates di PMMA 10 μm. I pori sono molto piccoli e difficilmente apprezzabili.**

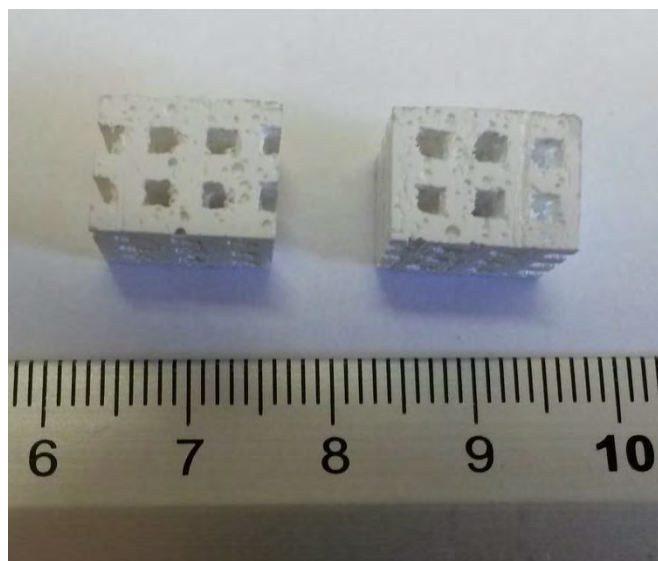


**Fig. 4.27: Immagine SEM del reticolo ottenuto da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano con templates di PMMA 50 μm. La dimensione dei pori è maggiore e la porosità risulta parzialmente interconnessa.**

Se macroscopicamente le due nuove schiume sono evidentemente uguali alla precedente (Fig. 4.28), queste immagini al SEM rivelano come la porosità sia ben presente nonostante il basso tenore di elementi sacrificali introdotti.

Bisogna precisare che queste prove hanno avuto lo scopo di investigare la possibilità di realizzare una schiuma ceramica con porosità gerarchica, intesa come una schiuma a morfologia macro-cellulare ma con elementi strutturali a loro volta micro-porosi.





**Fig. 4.28: Immagine dei reticoli prodotti da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano con templates di PMMA 10 μm, a sinistra, e 50 μm, a destra. Data la ridotta dimensione delle micro-perle non si distingue ad occhio nudo la porosità presente.**

Terminando questa prima parte di analisi dei ceramici porosi a base di di-silicato di yttrio, si riportano, in Tab. 4.15, le caratterizzazioni eseguite su questi ultimi due campioni.

	<i>16%wt PMMA 10 μm</i>	<i>16%wt PMMA 50 μm</i>
<i>Densità geometrica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>0.824 ± 0.07</i>	<i>0.942 ± 0.028</i>
<i>Resistenza a compressione [MPa]</i>	<i>1.9 ± 0.3</i>	<i>4.3 ± 0.4</i>

**Tab. 4.15: Proprietà reticoli prodotti da RTV 90700+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano, varianti con templates PMMA 10 μm e 50μm.**

Si nota, in particolare, come la densità geometrica nel complesso sia notevolmente diminuita rispetto al riferimento di partenza (circa del 25% e 15% rispettivamente per la variante a 10 μm e 50μm) e come la resistenza a compressione sia nettamente migliore nella variante con dimensione maggiore dei templates.

Si ricorda che questi sono stati due esperimenti a scopo investigativo, non essendo altro che l'inizio di una nuova direzione di lavoro, che si spera potrà essere seguita da qualcuno in futuro.

In particolare non è stato possibile caratterizzare gli ultimi reticoli dal punto di vista della porosità ottenuta perché il loro numero non era sufficiente ad avere buona attendibilità dei risultati, e il tempo a disposizione in laboratorio era giunto a scadenza. Comunque si sono evidenziate lo stesso le buone potenzialità di queste ultime strutture.

Questi sono tutti i risultati prodotti nell'insieme del lavoro di tesi, e nel prossimo paragrafo si analizzerà la struttura ottenuta. Si rimanda alla sezione delle conclusioni finali per un riassunto di tutti i prodotti analizzati finora.



#### 4.2.2 Analisi della struttura cristallina

In questo paragrafo si valuterà nel dettaglio la struttura ceramica ottenuta, che negli obiettivi iniziali della tesi doveva essere la forma  $\gamma$  del di-silicato di yttrio ( $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$ ).

Al contrario della mullite, dove è stato introdotto un opportuno modificatore della struttura cristallina e valutata la sua evoluzione, in questo caso ci si limiterà a descrivere la struttura ottenuta dopo i trattamenti di conversione ceramica attuati.

Per i motivi che saranno discussi a breve, nella realtà pratica si sono riscontrati dei risultati abbastanza diversi dal previsto, nel senso che il particolare polimorfismo cercato è stato ottenuto solo in parte dei campioni, e in compresenza con altre strutture.

Prima di entrare nel dettaglio delle possibili cause di questo fatto, si riporta lo spettro XRD ottenuto dal primo ceramico prodotto nel lavoro di tesi, in Fig. 4.29, derivato da silicone MK caricato con l'usuale polvere nanometrica di yttria.

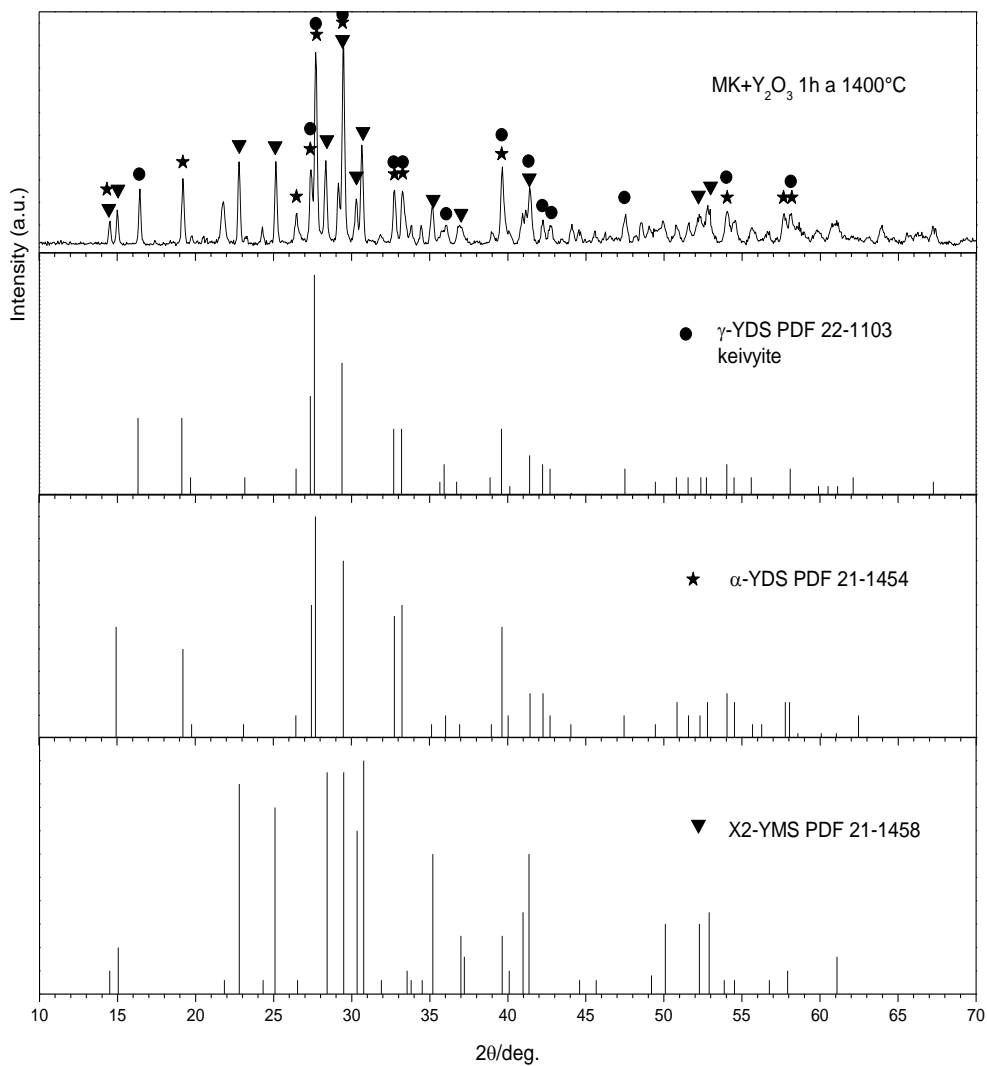


Fig. 4.29: Spettro XRD della prima ricetta per Y-DS, con MK+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano e mantenimento 1 h a 1400 °C.

Anche se il campione non ha dimostrato alcuna integrità strutturale, la conversione ceramica è ugualmente avvenuta e ha permesso comunque l'analisi ai raggi X.

Come si nota dal confronto, lo spettro presenta un insieme di tre silicati diversi riconosciuti nei PDF 21-1454, PDF 22-1103 e PDF 21-1458 del database: si tratta, rispettivamente, di due di-silicati e di un mono-silicato.

In particolare, il PDF 21-1454 è la forma  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$  e il PDF 22-1103 rappresenta proprio il polimorfismo cercato, cioè la forma  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  (Keivvyite), mentre il PDF 21-1458 è la forma X2 del mono-silicato (stabile ad alta temperatura).

Bisogna ricordare che questo primo campione è stato ottenuto con un trattamento termico di primo tentativo, che consisteva in un mantenimento alla temperatura di 1400 °C per 1 h, deciso basandosi sui precedenti lavori in letteratura.<sup>[18]</sup>

L'analisi della densità vera al picnometro rivela un valore di  $3.686 \pm 0.003 \text{ g/cm}^3$ , piuttosto basso se si pensa ai valori di densità tipici del mono e di-silicato di yttrio che sono, rispettivamente,  $4.34 \text{ g/cm}^3$  e  $4.06 \text{ g/cm}^3$  mediamente.

Dal momento che non sono presenti reagenti residui, intesi come  $Y_2O_3$  e  $SiO_2$  (nella forma di cristobalite), la ragione di questo valore probabilmente è da attribuire alla scarsa densificazione raggiunta durante il trattamento termico.

Nonostante la teoria affermi che la dimensione nanometrica del filler debba favorire le reazioni cinetiche, se si considera il caso specifico dei silicati, questi sono caratterizzati da una scarsa interdizione ionica e dalla assenza di fase liquida durante il processo di conversione del preceramico e nella interazione col filler.

La scarsa interdizione, se da un lato limita la crescita dei grani, dall'altro ha un impatto negativo sulla densità. Le zone dense si presentano quindi generalmente attorniate da pori sub-micronici derivanti dall'evoluzione di gas durante la trasformazione ceramica, così come da un'incompleta sinterizzazione.<sup>[21]</sup>

L'analisi al picnometro, non essendo in grado di rilevare pori così piccoli, restituisce dei valori che sono interpretabili solo in questa maniera.

Per questi motivi, assieme alla volontà di trasformare il rimanente mono-silicato in di-silicato, si decide di aumentare il tempo di trattamento a 1400 °C fino a 4 h.

I risultati si riportano sotto forma di un secondo spettro XRD, in Fig. 4.30.

La situazione cambia lievemente, in quanto lo spettro è interamente riconosciuto dalla forma  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  (PDF 22-1103) e la X2- $Y_2SiO_5$  ma con un riferimento diverso da prima (PDF 36-1476).

Analogamente al precedente caso, sembra che le trasformazioni di fase avvengano difficilmente: è noto, infatti, che i meccanismi interdifusivi all'interno dei silicati di yttrio

sono estremamente lenti, e un aumento di tre volte del tempo di mantenimento a 1400 °C non ha prodotto i risultati sperati.

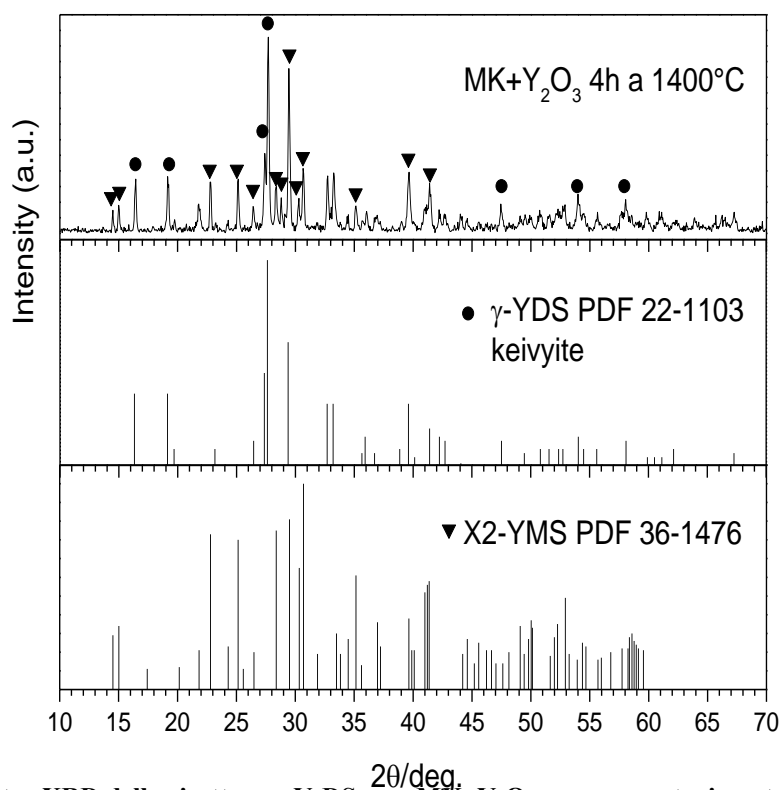


Fig. 4.30: Spettro XRD della ricetta per Y-DS, con MK+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano e mantenimento 4 h a 1400 °C.

La composizione intermedia tra Y-MS e Y-DS può derivare dalla decomposizione imprevista e incontrollabile del silicone durante la conversione, con la conseguente variazione dei rapporti yttria/silicone; si discuterà questo aspetto nel dettaglio più avanti.

Si decide quindi di variare il precursore polimerico siliconico e valutare la struttura ceramica conseguente. Questo cambiamento avviene contemporaneamente alla scelta di investigare la produzione di schiume da silicone RTV 90700 caricato con yttria infiltrato nel reticolo 3D in PLA, quindi l'analisi della struttura ottenuta era in ogni caso necessaria.

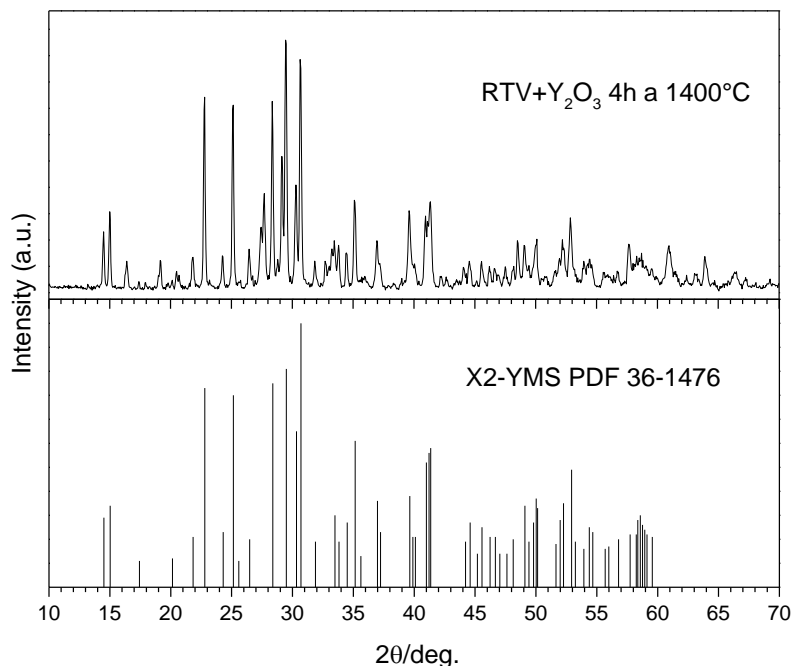
In Fig. 4.31 si riporta lo spettro XRD di questa nuova ricetta.

Si vede chiaramente come ora la fase principale sia riconosciuta nella forma ad alta temperatura del mono-silicato (X<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) con riferimento PDF 36-1476; si nota una minima corrispondenza attribuibile ancora alla forma α-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, PDF 21-1454, e alla keiviyite PDF 22-1103, ma si possono ritenere trascurabili.

In questo caso sembra che il silicone abbia fornito meno silice da far reagire con l'yttria; a tal proposito, bisogna dire che non si può escludere totalmente anche la presenza di yttria non

reagita, dal momento che il riferimento PDF 73-1334 corrisponde nei suoi picchi principali (è legittimo, però, il dubbio di una coincidenza non veritiera).

Bisogna precisare inoltre che non risulta silice residua in alcuna forma, di conseguenza sarebbe alquanto improbabile una sua perdita così alta, ricordando che la quantità introdotta era calcolata per ottenere un di-silicato.



**Fig. 4.31: Spettro XRD della ricetta per Y-DS, con RTV+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano e mantenimento 4 h a 1400 °C.**

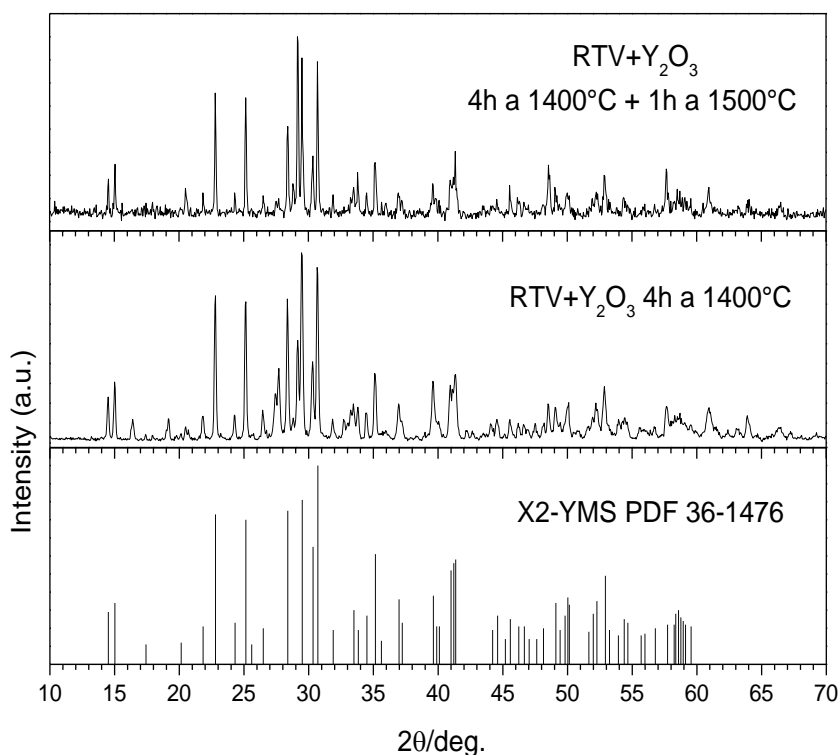
Ipotizzando anche per la polvere di yttria una minor reattività del previsto, presumibilmente per una qualità diversa da quella usata dai precedenti studi<sup>[18]</sup>, il comportamento più inaspettato è però quello dei silicani accoppiati a questo filler specifico.

Infatti, se con l'allumina la resina ceramica e la struttura conseguita sono rispettate egregiamente nella produzione di mullite, quando i silicani sono caricati con yttria intervengono dei meccanismi differenti durante la conversione del ceramico, tali da far diminuire la resa in silice. Questa interazione caratteristica del filler yttria con il silicone porta a una prematura decomposizione del silicone stesso, con formazione di prodotti gassosi del silicio che inficiano la resina ceramica.

A questo punto della trattazione, non si può non confermare il comportamento anomalo dei silicani in presenza di questo particolare filler: sebbene la composizione delle ricette sia corretta e mirata a produrre la stechiometria Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, nella realtà esecutiva si riscontra sempre un'apparente mancanza di matrice silicatica reagita con il filler; d'altro canto, però, non c'è evidenza di alcuna forma di SiO<sub>2</sub> residua e non reagita, sia come cristobalite o come amorfo.

Fino a questo punto, oltre a variare il polimero fornitore di silice e la cinetica del processo, non è stato messo in dubbio l'aspetto termodinamico delle trasformazioni tra i silicati di yttrio: per confutare ogni dubbio sulla reale possibilità di ottenere di-silicati con questi precisi reagenti (polimero siliconico con filler di yttria nanometrica), si decide di effettuare un secondo trattamento termico su un campione di RTV 90700 caricato  $Y_2O_3$ , precedentemente trattato a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  per 4 h, e portarlo a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  per mantenerlo 1 h.

Lo spettro XRD risultante si riporta in Fig. 4.32.



**Fig. 4.32: Spettro XRD del campione RTV+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano mantenuto 4 h a 1400°C + 1 h a 1500°C.**

Si vede chiaramente come la fase principale presente sia, ancora una volta, la forma monosilicato X2, PDF 36-1476; gli spettri sono identici nei picchi significativi.

Anche un considerevole aumento della temperatura di trattamento ha portato agli stessi risultati, segno chiaro che il problema non risiede nella procedura esecutiva ma piuttosto nei reagenti di partenza e la loro interazione.

Un aumento maggiore nella temperatura di trattamento andrebbe peraltro in conflitto con uno dei punti cardine della tecnologia PDCs, cioè l'ottenimento di ceramici cristallini a temperature relativamente basse, oltre al fatto che non risolverebbe comunque i problemi riscontrati a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ricordando le analisi precedentemente fatte sulle motivazioni più probabili di questo comportamento, per quello che riguarda gli obiettivi del presente lavoro di tesi si ritengono i risultati conseguiti ugualmente buoni.

Oltretutto, con l'iniziale precursore MK si è riusciti ad ottenere una buona parte di di-silicato all'interno del ceramico e, a parte questo, anche il mono-silicato è ritenuto comunque un ceramico refrattario molto performante, ugualmente adatto agli scopi prefissati all'inizio della tesi.

In ultima analisi, bisogna ricordare che gli studi sui silicati di yttrio sono di recente investigazione, soprattutto quelli a partire da precursori polimerici e facenti riferimento alla tecnologia dei PDCs, quindi ancora molto deve essere ben chiarito sulle dinamiche delle trasformazioni che avvengono.

Con queste ultime considerazioni termina questo capitolo relativo alla discussione dei risultati. Nel prossimo capitolo cinque saranno descritti brevemente tutti i metodi di caratterizzazione di cui ci si è avvalsi per l'ottenimento dei dati numerici presentati finora, ne verranno spiegati i principi di funzionamento e le relazioni matematiche usate nello specifico.

# Capitolo 5

## Metodi di caratterizzazione

### 5.1 Misure di densità e porosità

Su ogni campione prodotto sono state condotte misure di densità e porosità, sia per valutare l'attendibilità dei risultati (servendosi dei dati in letteratura) ma anche per constatare gli eventuali progressi conseguiti.

Per quanto riguarda le misure di densità, sono stati utilizzati due strumenti diversi:

- Picnometro ad elio, *AccuPyc 1330, Micromeritics*;
- Bilancia analitica, *Sartorius GmbH (110 g, 0.1 mg)*.

Con entrambi gli strumenti si possono ricavare entrambe le misure di densità e porosità: nella pratica esecutiva si è preferito valutare la porosità delle schiume soltanto attraverso la bilancia elettronica, munita dell'apposita attrezzatura per le misure sfruttando il *metodo di Archimede*, secondo la normativa ASTM C373-88, "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products".

#### 5.1.1 Densità geometrica

Definita come  $\rho_g$ , è la densità di più immediata e semplice valutazione. Chiamata anche densità di bulk, è valutata come rapporto tra la massa e il volume esterno del campione, includendo quindi sia porosità chiusa che aperta.

Con gli usuali riferimenti letterali,  $m$  per la massa e  $V_{est}$  per il volume esterno, si ottiene:

$$\rho_g = m / V_{est} \qquad \text{Eq. 5.1}$$

Risulta chiaro come la porosità influenzi enormemente questa misura di densità.

#### 5.1.2 Densità e porosità picnometrica

Questa densità viene misurata con l'ausilio del già citato picnometro, strumento che sfrutta il gas elio fluente in due camere separate e di volume noto per ricavare il valore del volume di materiale misurato.

Il dispositivo è quello riportato in Fig. 5.1.



Fig. 5.1: Picnometro *AccuPyc* usato per le misure di densità.

Attraverso misure di diverse forme dello stesso campione, è possibile ricavare due tipi di densità:

- Densità apparente,  $\rho_a$ , calcolata non considerando la porosità aperta e quindi valutando solo il volume occupato dal materiale stesso e dalla porosità chiusa;
- Densità vera (*true*),  $\rho_t$ , calcolata considerando solo il volume effettivamente occupato dal materiale, senza quindi alcun tipo di porosità.

La densità apparente si ottiene inserendo nello strumento i campioni porosi integri, di qualsiasi geometria. In questo modo gli atomi di elio, essendo di piccole dimensioni, riescono a diffondere e penetrare nei pori aperti presenti nel campione.

Per misurare la densità vera si necessita invece di un trattamento di macinazione del campione a polvere fine, in modo da eliminare ogni traccia di porosità chiusa. Gli atomi di elio sono in grado di diffondere in tutti gli spazi liberi possibili, occupando anche il volume che prima era associato alla porosità chiusa.

Conoscendo ora i tre valori di densità,  $\rho_g$ ,  $\rho_a$  e  $\rho_t$ , è possibile ricavare i valori di porosità aperta, chiusa e totale del campione analizzato:

$$P_{\text{open}} = (\rho_a - \rho_g) / \rho_a \quad \text{Eq. 5.2}$$

$$P_{\text{tot}} = (\rho_t - \rho_g) / \rho_t \quad \text{Eq. 5.3}$$



$$P_{\text{close}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{open}}$$

Eq. 5.4

### 5.1.3 Densità e porosità con il metodo di Archimede

Attraverso l'uso di una bilancia elettronica, con risoluzione al decimillesimo di grammo, e con l'apposita strumentazione secondo la già citata norma ASTM C 373-88, si riesce ad effettuare misure di densità e porosità semplicemente sfruttando il noto principio di Archimede: “un corpo immerso in un liquido riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso di liquido spostato”.

Il liquido utilizzato è acqua distillata che, avendo densità di  $1 \text{ g/cm}^3$ , restituisce valori in massa e quindi in volume numericamente uguale, semplificando notevolmente le conversioni. La bilancia attrezzata per la prova di Archimede è visibile in Fig. 5.2.



Fig. 5.2: Attrezzatura per misure di densità secondo il metodo di Archimede.

Seguendo le indicazioni procedurali fornite dalla suddetta norma ASTM, si eseguono tre pesate dello stesso campione in condizioni diverse:

- Peso del campione impregnato d'acqua e immerso nella stessa, **S**;
- Peso del campione saturo d'acqua e privato dell'acqua in eccesso, **M**;
- Peso del campione essiccato, **D**.

Dalla combinazione di questi tre pesi si riescono a ricavare tutti i valori di volume, densità e porosità come segue:

$$V_{est} = M - S \quad \text{Eq. 5.5}$$

$$\rho_g = D/V \quad \text{Eq. 5.6}$$

$$\rho_a = D/(D - S) \quad \text{Eq. 5.7}$$

$$\rho_{app} = (M - D)/V \quad \text{Eq. 5.8}$$

## 5.2 Stereomicroscopio

Lo stereomicroscopio è uno strumento che utilizza due percorsi ottici separati e diversamente allineati per fornire ai due oculari delle immagini diversamente angolate. In questo modo si produce una visione stereoscopica dell'oggetto in esame, servendosi della luce proveniente da una serie di led e riflessa dal campione stesso: il gioco di luci e ombre che ne deriva esalta il carattere tridimensionale dell'oggetto osservato.

Il dispositivo, nella forma più moderna, è interfacciato a un pc che attraverso l'apposito programma riesce ad ottimizzare graficamente le immagini istantanee, scattare foto e gestire tutte le opzioni grafiche necessarie.

L'uso dello stereomicroscopio è stato utile per la visualizzazione nel dettaglio della morfologia dei campioni porosi, anche se con ingrandimenti non elevati, e per una valutazione qualitativa dell'aspetto dei macro-pori nelle schiume.

Per una visualizzazione più precisa della porosità dei campioni, anche micrometrica, si è fatto uso invece del microscopio a scansione elettronica.

## 5.3 Prove di compressione

### 5.3.1 Aspetti generali

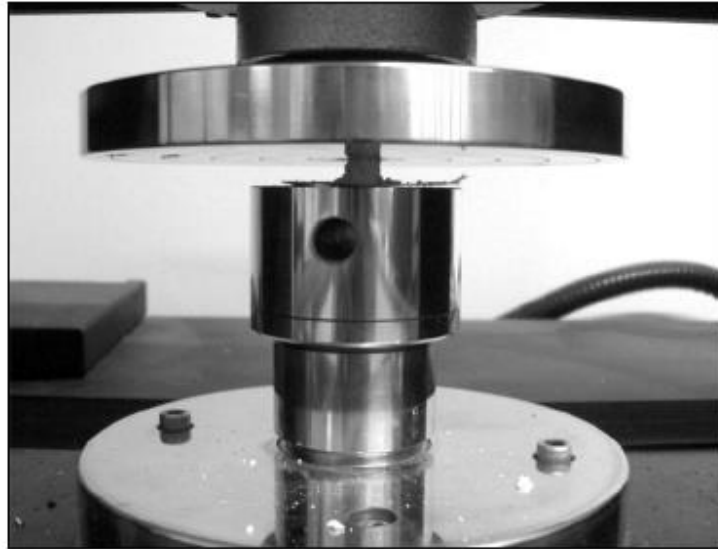
Per la valutazione delle caratteristiche meccaniche dei campioni realizzati, si è utilizzato una macchina modello *Instron 1121 UTM* per prove di compressione/trazione, visibile in Fig. 5.3.



Fig. 5.3: Macchina per prove di compressione Instron 1121 UTM.

Si tratta di una macchina dotata di una cella di carico da 10000 N, interfacciata ad un computer in modo da poter vedere a video l'evoluzione istantanea della prova e poter salvare i dati per le elaborazioni future.

Nella configurazione per la prova di compressione, l'unica prova effettuata sui campioni prodotti, la macchina si equipaggia con due piatti di acciaio, uno semovibile e l'altro fisso dove si dispone il campione, come si osserva nel dettaglio di Fig. 5.4



**Fig. 5.4:** Dettaglio della macchina per prove di compressione.

Il piatto semovibile, collegato ad una traversa mobile, può compiere spostamenti in senso verticale con velocità regolabile da 0.5 mm/min – 1000 mm/min: per la prova in esame è stato scelto un valore di velocità di abbassamento pari a  $v = 1$  mm/min, come da precedenti caratterizzazioni in letteratura.

La cella di carico misura istantaneamente la forza resistente offerta dal campione, e il relativo programma sul pc la riporta graficamente in funzione della coordinata temporale.

Conoscendo i parametri geometrici del campione analizzato, cioè area  $A$  e altezza  $h$ , la velocità di abbassamento e il tempo totale registrato, si ricavano i valori del carico a compressione e la deformazione a rottura,  $\sigma_{comp}$  e  $\varepsilon$ .

$$\zeta_{comp} = F / A \quad \text{Eq. 5.9}$$

$$\varepsilon = (h - h_0) / h_0 = (v * t) / h_0 \quad \text{Eq. 5.10}$$

### **5.3.2 Modello di Gibson-Ashby**

Per una comprensione più chiara del comportamento meccanico dei campioni prodotti in questo lavoro di tesi, si considera la rappresentazione proposta dagli autori Gibson e Ashby per quanto riguarda la deformazione e cedimento delle schiume cellulari.

Tale modello prevede un'idealizzazione delle schiume a celle aperte come uno sviluppo spaziale continuo di unità cellulari separate da travi, anch'esse formate da materiale solido ancora da materiale poroso.

Le reazioni di queste strutture, secondo la sollecitazione impressa e della natura del materiale, possono essere di flessione, carico di punta, rottura fragile o snervamento.

Nel caso di schiume a celle chiuse il modello resta valido, con la differenza che le celle adiacenti in questo caso sono separate da pareti e non più da travi, e all'interno possono esserci gas e/o materiale solido. Una rappresentazione dei due modelli è fornita dalla Fig. 5.5.

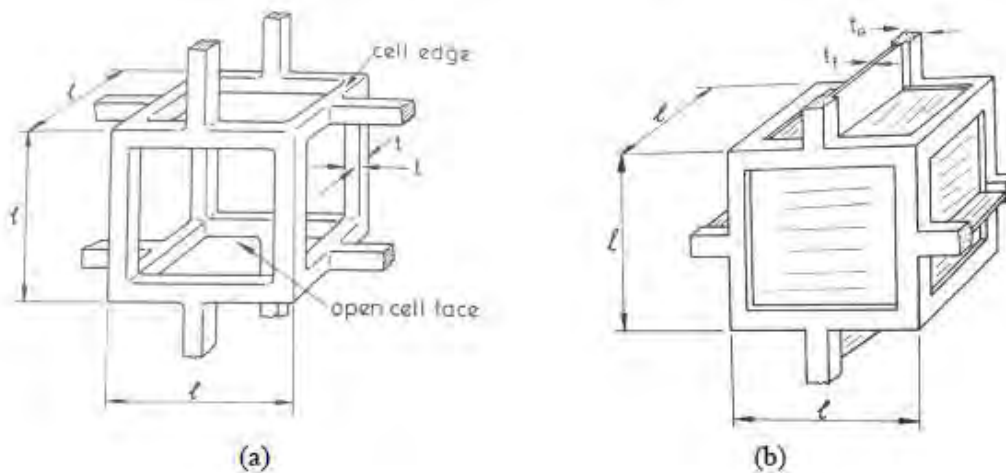


Fig. 5.5: Rappresentazione del modello di Gibson-Ashby per materiali cellulari. (a) Celle aperte e (b) celle chiuse.

Gli stessi autori hanno prodotto un modello anche per le curve sforzo-deformazione di queste strutture, riferite a materiali fragili quali sono le schiume ceramiche.

Queste curve, di cui si ha un esempio in Fig. 5.6, presentano un andamento caratteristico suddiviso in tre componenti distinte:

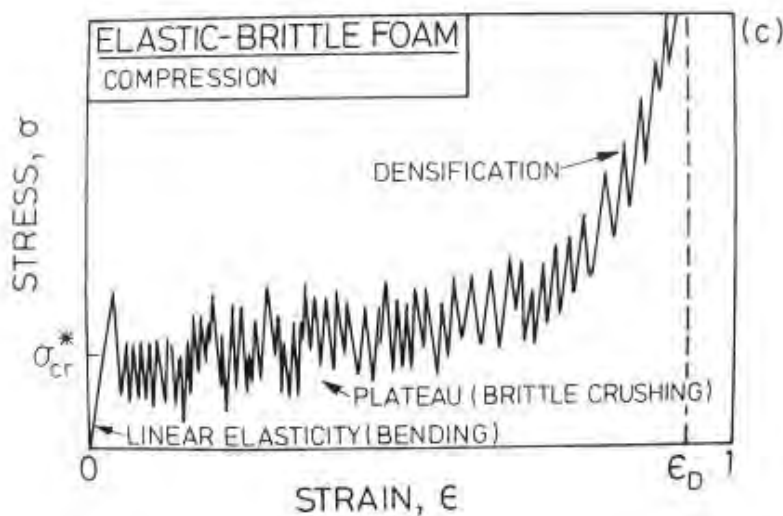


Fig. 5.6: Grafico  $\sigma$ - $\epsilon$  idealizzato per schiume ceramiche sottoposte a compressione.

- Tratto *lineare-elastico*: a bassi sforzi, il comportamento delle schiume è controllato dalle pareti delle celle. Se la porosità è aperta, le travi si flettono senza rompersi, altrimenti avviene anche uno stiramento delle pareti che separano celle adiacenti;
- Tratto costante, *plateau*: regione a sforzo pressoché costante associata al collasso delle celle a seguito di fenomeni di frattura fragile.
- *Densificazione*: avviene nel tratto finale della prova di compressione, dove si verifica un improvviso e rapido aumento dello sforzo poiché tutte le celle sono collassate, con le pareti e i tratti di collegamento tra esse che sono in contatto. Lo sforzo misurato non è più allora quello della schiuma, ma è la resistenza dei residui di materiale solido impaccato.

Le prime due fasi dell'evoluzione di una schiuma ceramica sottoposta a compressione sono state rappresentate da Gibson e Ashby come in Fig. 5.7, dove si vede la flessione iniziale delle travi e i fenomeni di frattura fragile caratteristici del plateau.

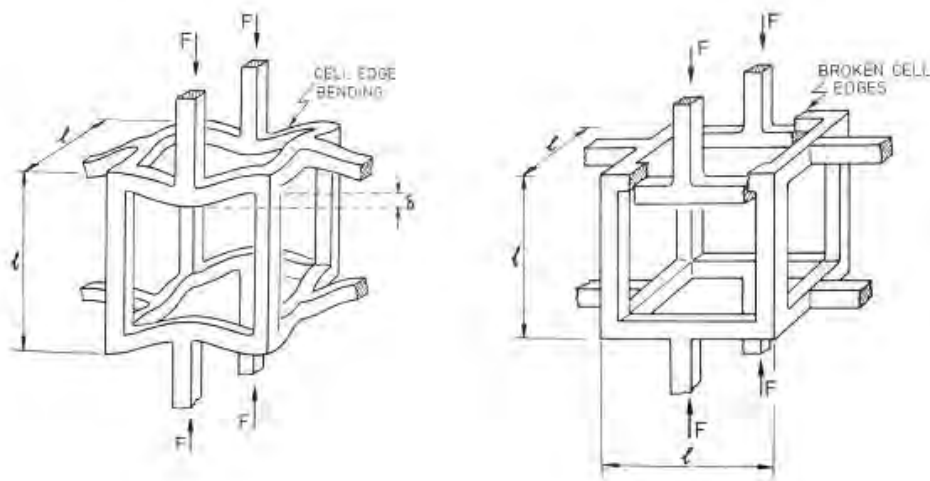


Fig. 5.7: Modello di cedimento di schiume ceramiche proposto da Gibson e Ashby.

## 5.4 Analisi termiche differenziali e termo-gravimetriche

Per avere un quadro completo dell'evoluzione del sistema polimero/filler durante il trattamento termico, si ricorre a indagini di tipo termico su un campione rappresentativo del sistema scelto: basta qualche centigrammo di polveri per ottenere informazioni qualitative e quantitative che molto spesso sono fondamentali per capire il comportamento del precursore preceramico durante il riscaldamento.

### 5.4.1 Analisi DTA

Nell'analisi termica differenziale (DTA), si misura la differenza  $\Delta T$  tra la temperatura del campione in esame e la temperatura di un materiale di riferimento, al variare della temperatura del sistema, mentre vengono riscaldati entrambi.

La DTA fornisce informazioni qualitative sui processi chimico-fisici che hanno luogo nel campione: in particolare questa analisi rende evidenti le trasformazioni esotermiche ed endotermiche che avvengono alle varie temperature, confermando o confutando le aspettative sul comportamento del sistema previste dalla teoria. Ad esempio, fenomeni come la fusione o la transizione vetrosa sono processi che richiedono energia e quindi saranno endotermici; fenomeni come la cristallizzazione sono processi esotermici e presenteranno il picco in senso opposto ai precedenti.

Un esempio di grafico DTA esemplificativo è quello in Fig. 5.8.

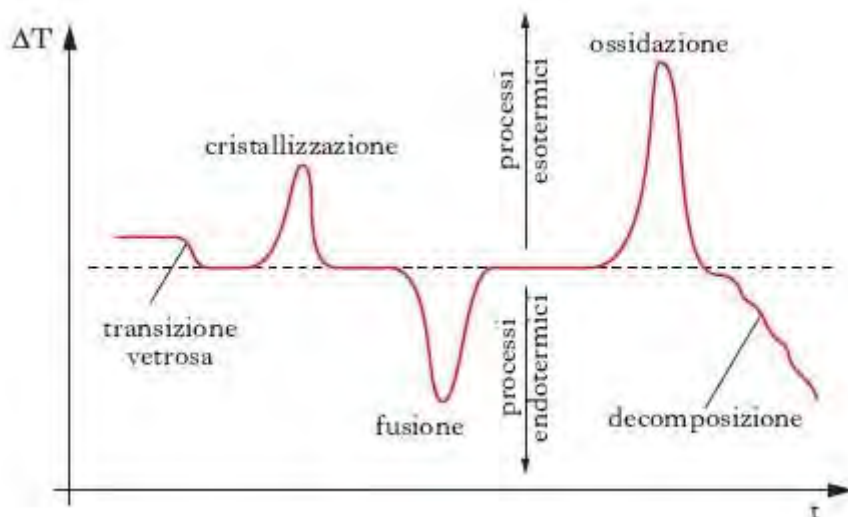


Fig. 5.8: Esempio di curva DTA.

### 5.4.2 Analisi TGA

L'analisi termo-gravimetrica (TGA) consiste nella misura continua della massa del campione durante il suo riscaldamento. Questa analisi permette di valutare la stabilità termica del campione analizzato e la temperatura alla quale avvengono eventuali decomposizioni: il limite della misura è ovviamente quello di poter analizzare solo trasformazioni che coinvolgono variazioni nella massa del campione.

Risulta allora conveniente accoppiare nello stesso riscaldamento le due analisi appena descritte, in modo da rendere complementari i risultati delle due misure in un utile diagramma, come riporta la Fig. 5.9.

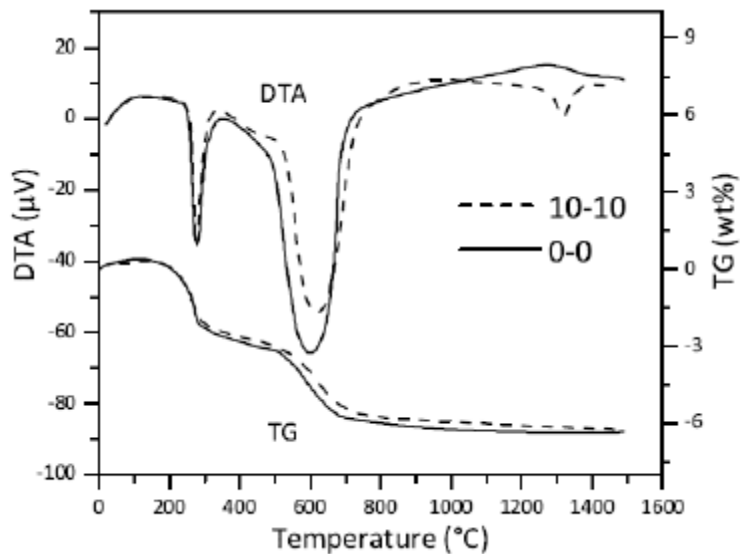


Fig. 5.9: Analisi TGA e DTA accoppiate.

## 5.5 Diffrazione a raggi X

La diffrazione di raggi X è una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione di materiali cristallini: sfrutta l'interazione tra radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, quali sono i raggi X, e il reticolo atomico del materiale in esame.

I raggi X sono onde elettromagnetiche caratterizzate da lunghezza d'onda molto piccola, da 0.5Å a 2.5Å. Sono prodotti da un tubo radiogeno sottovuoto, all'interno del quale si trova un filamento di tungsteno che emette elettroni per effetto termoionico in seguito al passaggio di corrente.

Questi elettroni vengono accelerati da una d.d.p. verso l'anodo bersaglio, e all'impatto con il reticolo cristallino generano dunque i raggi X.

La diffrazione è l'interferenza che subisce la radiazione elettromagnetica che diffonde da un oggetto posto sul suo cammino. Il fenomeno nasce dalla somma coerente delle onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi appartenenti alla stessa famiglia di piani reticolari, come rappresentato in Fig. 5.10.

Si ha interferenza costruttiva, cioè un rafforzamento dell'intensità dei raggi riflessi in una direzione, quando la differenza di cammino libero tra i raggi ( $2d \cdot \sin\theta$ ) è un multiplo intero ( $n$ ) della lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della radiazione monocromatica incidente, verificando così la legge di Bragg:

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

$$\text{Eq. 5.11}$$



dove  $d$  e  $\theta$  rappresentano, rispettivamente, la spaziatura tra i piani cristallografici e l'angolo di incidenza della radiazione monocromatica.

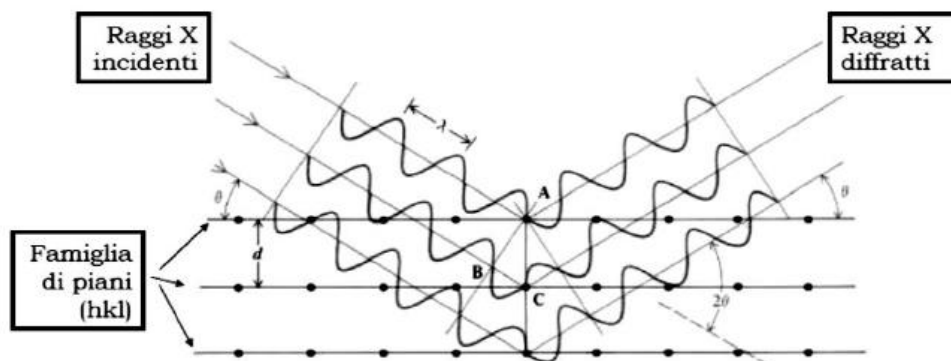


Fig. 5.10: Schematizzazione della diffrazione di raggi X da parte di un reticolo cristallino.

Per effettuare l'analisi sulle polveri, dopo trattamento termico queste devono essere macinate finemente e distribuite su un porta-campioni in alluminio, facendo attenzione a ottenere un deposito privo di rilievi e irregolarità: se così non fosse, i raggi X risulterebbero riflessi secondo un angolo impreciso portando alla formazione di diffrattogrammi falsati.

Nelle caratterizzazioni effettuate su tutti i campioni prodotti, sono state eseguite misure con i seguenti parametri: intervallo  $2\theta$  tra  $10^\circ$  e  $70^\circ$ , incremento di  $0.05^\circ$  e sosta per due secondi.

I diffrattogrammi sono ottenuti quindi rappresentando l'intensità dei raggi riflessi rispetto all'angolo di rifrazione  $2\theta$ , e si presenta come una successione di picchi più o meno pronunciati: dalla posizione di ciascun picco è possibile risalire alla fase cristallina corrispondente, dalla intensità si possono ricavare informazioni sulla quantità della fase e sulla larghezza dei picchi si possono stimare le dimensioni dei cristalli.

Gli spettri XRD riportati in questo lavoro di tesi sono stati prodotti mediante il diffrattometro *Bruker AXS D8*, con una radiazione  $\text{Cu-K}\alpha$  e configurazione  $\theta$ - $2\theta$ .

Per l'identificazione delle fasi cristalline si è utilizzato invece il software "*Match! Phase identification from powder diffraction*" e il database "*ICDD PDF-2, powder diffraction file*".

## 5.6 Microscopia a scansione elettronica

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) è un'apparecchiatura che sfrutta l'emissione, sotto vuoto, di un fascio di elettroni verso un campione per produrre un'immagine tridimensionale dello stesso.

Dal bombardamento del campione vengono emesse numerose particelle diverse, fra le quali anche gli elettroni secondari: questi elettroni vengono individuati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici.

Il fascio elettronico non è fisso, ma viene fatto scorrere su una porzione di superficie rettangolare del campione analizzato, riga per riga e in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene inviato quindi a uno schermo dove viene eseguita una scansione analogica: il risultato è un'immagine in bianco e nero della porzione di campione analizzata.

In Fig. 5.11 è riportata una schematizzazione di un microscopio a scansione elettronica.

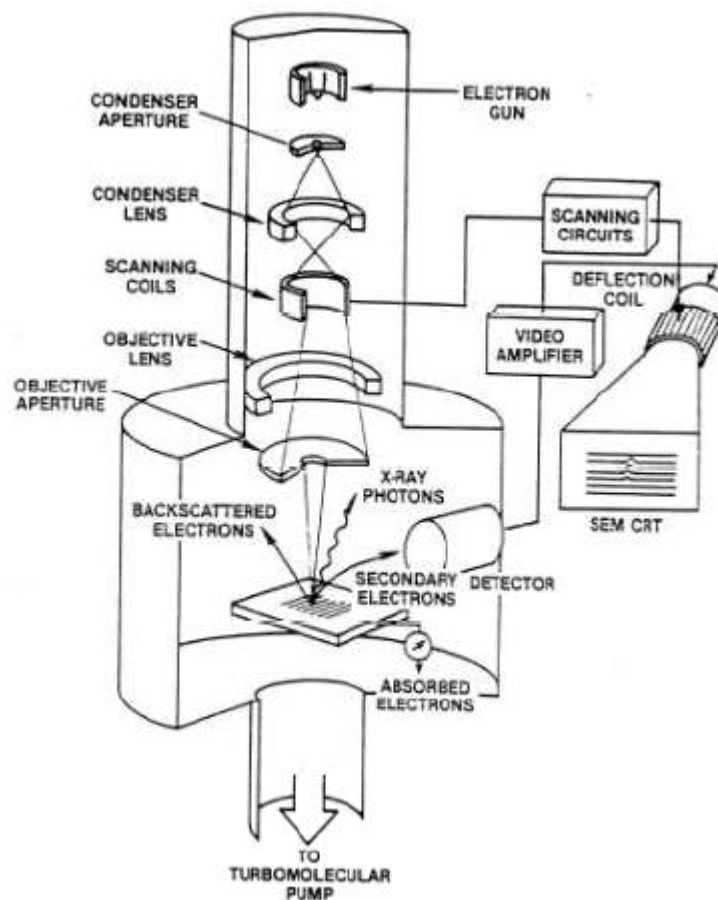


Fig. 5.11: Rappresentazione schematica di un SEM.

Nelle analisi fatte su alcuni campioni prodotti in questo lavoro di tesi, ci si è avvalsi dello strumento modello *JEOL JSM-6300F*.

Prima di sottoporre i campioni all'analisi, questi sono stati rivestiti con un sottile strato d'oro al fine di renderli conduttivi, per prevenire la formazione di regioni cariche a causa dell'assorbimento di elettroni ed evitando così deflessioni del fascio incidente e distorsioni delle immagini prodotte.

L'uso di questa tecnica d'indagine, data l'altissima possibilità d'ingrandimento delle immagini, ha facilitato lo studio della morfologia dei campioni prodotti, in quanto è stato possibile valutare la qualità della porosità prodotta, effettuare una stima sulla stessa e valutare lo stato microstrutturale dei campioni, inteso come presenza di fratture o irregolarità varie. Per quanto riguarda i campioni di mullite, in particolare, l'uso delle immagini al SEM ha permesso di valutare anche l'evoluzione morfologica degli aghi di mullite, confermando o smentendo le aspettative fatte a priori al momento della preparazione delle ricette.



# Conclusioni

L'obiettivo prefissato per questo lavoro di tesi è stato la produzione di ceramici leggeri per alte temperature. Oltre alle applicazioni puramente strutturali, le destinazioni d'uso previste sono state in particolare quelle della filtrazione e dei supporti catalitici sempre con caratteristiche refrattarie.

In particolare, si sono scelti due materiali tra i più interessanti nell'ambito dei refrattari, cioè i silicati di alluminio (mullite) e di yttrio.

La metodologia produttiva seguita è stata quella facente capo alla tecnologia dei PDCs (Polymer Derived Ceramics), che consiste nell'uso di precursori polimerici di tipo siliconico per fornire la matrice silicatica necessaria, i quali verranno a interagire con dei fillers ossidi mediante opportuno trattamento termico per restituire un ceramico cristallino vero e proprio.

La scelta di tale tecnologia produttiva è motivata dai notevoli vantaggi ad essa associati, riconosciuti nella semplicità ed economicità dei metodi di formatura, proprio perché si utilizzano le tecniche riservate ai polimeri, unitamente alle basse temperature di trattamento termico richieste, in relazione ai metodi di produzione concorrenti.

Nello specifico, per la produzione di questi silicati, la temperatura di conversione ceramica adottata è stata di 1400 °C, inferiore rispetto a quella usualmente richiesta per esempio dalla tecnica Sol-Gel, principale concorrente.

Per assolvere la richiesta di essere leggeri, poi, la forma sviluppata è stata quella porosa o di vera e propria schiuma cellulare, mediante l'utilizzo di varie tecniche di schiumaggio.

I precursori polimerici utilizzati sono stati dei polisilossani e polisilsesquiosani, comunemente siliconi, i quali dopo aggiunta del filler specifico ( $\gamma$ -allumina micrometrica per la mullite e yttria nanometrica per gli yttrio silicati) erano destinati ai trattamenti di formatura e schiumaggio specifici.

Per quanto riguarda la mullite, sono state investigate tre ricette diverse, spaziando dal silicone liquido H62C, a quello bicomponente RTV 90700 e infine a quello in polvere MK: le tecniche di schiumaggio adottate sono state quelle dell'agente espandente, degli elementi sacrificali e quella dello stampaggio indiretto mediante impregnazione di una struttura 3D di polimero anch'esso sacrificale.

Le difficoltà incontrate hanno riguardato solo l'utilizzo dei siliconi liquidi H62C e RTV 90700, in quanto risultati incompatibili per la produzione di schiume con le tecniche di schiumaggio previste.

La soluzione migliore, invece, è stata quella con il silicone MK: la metodologia produttiva ha previsto la realizzazione di pastiglie pressate a caldo ottenute dalle polveri di silicone caricato allumina appositamente miscelati assieme, alle quali sono state aggiunte delle micro-perle di

PMMA sacrificale in modo da ottenere una porosità residua una volta eliminate con opportuno trattamento termico.

Per quanto riguarda gli yttrio silicati, i precursori utilizzati sono stati gli stessi visti per la mullite ma, a differenza di questa, i risultati migliori si sono ottenuti con il precursore bicomponente RTV 90700 miscelato con yttria e formato mediante la tecnica dello stampaggio indiretto: dopo infiltrazione di un reticolo realizzato da stampa 3D di polimero (PLA), la reticolazione del silicone permette il mantenimento della forma in negativo del reticolo dopo la sua degradazione mediante trattamento termico opportuno.

La forma dei prodotti ottenuti sono è differente tra i due ceramici prodotti, in quanto la mullite si presenta sotto forma di schiuma a porosità interconnessa con dimensione dei pori di  $\sim 100 \mu\text{m}$ , mentre gli yttrio silicati si presentano più propriamente sotto l'aspetto di un reticolo 3D formato da macro-celle cubiche di lato  $\sim 2 \text{ mm}$ .

Oltre alla produzione di ceramici leggeri, gli obiettivi del lavoro di tesi prevedevano la possibilità di realizzare ceramici idonei alla filtrazione e al supporto catalitico ancora ad elevate temperature.

Per ottenere ciò, si sono investigate tecniche di schiumaggio ibride tra quelle viste finora, con l'obiettivo di produrre strutture caratterizzate da una porosità gerarchica, utile a questi scopi.

Trattando per prima la mullite, la modificazione della morfologia strutturale è stata ottenuta variando proprio la struttura cristallina del ceramico, piuttosto che la forma dei pori impressi.

Per far ciò si è sfruttata la proprietà del boro, introdotto come tetraborato di sodio, capace di produrre una struttura cristallina aciculare, modificando appunto la crescita dei cristalli di mullite. L'effetto "mullitizzante" del boro permette di ottenere una microstruttura che meglio si adatta al filtraggio o alla deposizione di strati catalitici, aumentando la superficie specifica d'insieme.

Per quanto riguarda gli yttrio silicati, invece, la produzione di porosità gerarchica ha visto l'impiego delle due tecniche di schiumaggio sacrificali che fin dall'inizio aveva condotto ai migliori risultati: l'impregnazione dello scaffold 3D in PLA con una miscela preceramica a sua volta addizionata di micro-perle sacrificali in PMMA. In seguito all'eliminazione dello scaffold e delle micro-perle si ottiene una struttura macro-cellulare i cui elementi costruttivi sono a loro volta dotati di microporosità: variando la dimensione e geometria di scaffold e micro-perle si riesce ad ottenere allora una grande varietà nella schiuma finale.

Durante i mesi di lavoro, si sono incontrate varie problematiche inerenti alle metodologie produttive o alla composizione del ceramico finale: se per il primo tipo di problema si sono trovate più o meno agevolmente delle soluzioni, per il secondo sono stati necessari molti studi a riguardo, in particolare per i silicati di yttrio.

In effetti, l'obiettivo iniziale di produrre un ben preciso polimorfismo del di-silicato di yttrio si è scontrato con la difficoltà pratica di ottenere proprio quella struttura da sola, in quanto si sono verificati degli imprevisti nel comportamento dei precursori silicici.

Precisamente, l'evolvere dei silicici caricati con il filler yttria nanometrico, durante la conversione ceramica, ha condotto a una degradazione imprevista e incontrollabile del silicico stesso a causa di interazioni caratteristiche con il filler.

A differenza dell'allumina, nel caso dell'yttria si sono evidenziate difficoltà a raggiungere la stechiometria del ceramico finale a causa di una variazione dei rapporti yttria/silicico dovuti proprio a questa degradazione anomala verificatasi.

Nonostante questo, alla fine si è ottenuta una composizione intermedia tra Y-MS e Y-DS, di comunque buone caratteristiche refrattarie, unitamente alla morfologia tipica della porosità vista in precedenza.

Data la relativamente recente investigazione su questo particolare tipo di silicati, si possono ritenere ugualmente soddisfacenti i risultati conseguiti.

Per quanto riguarda i possibili sviluppi futuri del lavoro svolto in questo progetto di tesi, sicuramente dovranno essere analizzate nel dettaglio le dinamiche di interazione tra i vari silicati di yttrio ottenuti con questa specifica tecnologia produttiva dei PDCs. Oltre a questo, si potrà continuare l'investigazione su ulteriori tecniche di schiumaggio applicabili a questa materia





# Bibliografia

1. F. W. Ainger and J. M. Herbert, „The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids”; pp. 168–82 in *Special Ceramics*, Edited by P. Popper. Academic press, New York, 1960.
2. P. G. Chantrell and P. Popper, „Inorganic Polymers and Ceramics”; pp. 87–103 in *Special Ceramics*, Edited by P. Popper. Academic Press, New York, 1965.
3. W. Verbeek, „Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride”; Ger. Offen., 2218960 (Bayer AG), November 8, U.S. Patent No. 3853567, 1973.
4. 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).
5. G. Parcianello, “Advanced ceramics from preceramic polymers and nano-sized fillers”, Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Padova (2012).
6. R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski, “Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - A Review”, *J. Cer. Soc. Jpn.*, 114 [6] 425-444 (2006).
7. 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).
8. P. Greil and M. Seibold, „Modelling of Dimensional Changes During Polymer- Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication,” *J. Mater. Sci.*, 27, 1053–60 (1992).
9. 276P. Greil, „Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 835–48 (1995).
10. P. Greil, „Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1905–14 (1998).

11. F. Griggio, E. Bernardo, P. Colombo, and G. L. Messing, „Kinetic Studies of Mullite Synthesis from Alumina Nanoparticles and a Preceramic Polymer,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2529–33 (2008).
12. P. Greil, “Polymer Derived Engineering Ceramics”, *Adv. Eng. Mater.*, 2 [6] 339-348 (2000).
13. 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).
14. P. Colombo, E. Bernardo, “Macro- and micro-cellular porous ceramics from preceramic Polymers”, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 2353–2359.
15. E. Bernardo, P. Colombo, I. Cacciotti, A. Bianco, R. Bedini, R. Pecci, K. Pardun, L. Treccani, K. Rezwani, “Porous wollastonite–hydroxyapatite bioceramics from a preceramic polymer and micro- or nano-sized fillers”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 399–408.
16. H. Schneider, S. Komarneni, “Mullite” WILEY-VCH 2005.
17. E. Bernardo, P. Colombo, E. Pippel, J. Woltersdorf, “Novel Mullite Synthesis Based on Alumina Nanoparticles and a Preceramic Polymer”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [5] 1577–1583 (2006).
18. E. Bernardo, G. Parciannello, P. Colombo, “Novel synthesis and applications of yttrium silicates from a silicone resin containing oxide nano-particle fillers”, *Ceramics International*, 38 (2012) 5469–5474.
19. S. Wagner, O. Fabrichnaya, H. Lukas, F. Aldinger, “Yttrium Silicate Coatings on Chemical Vapor Deposition-SiC-Precoated C/C–SiC: Thermodynamic Assessment and High-Temperature Investigation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [2] 424–430 (2005).
20. Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, “Low-temperature synthesis and sintering of  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, *J. Mater. Res.*, Vol. 21, No. 6, Jun 2006.

21. E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parciannello, E. Storti, P. Colombo, “Advanced Ceramics from Preceramic Polymers Modified at the Nano-Scale”, *Materials* 2014, 7, 1927-1956; doi:10.3390/ma7031927.