

**F. CARETTO, A. LAERA, G. CASCIARO**

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali  
Divisione Tecnologie e Processi dei Materiali per la Sostenibilità  
Laboratorio Materiali Funzionali e Tecnologie  
per Applicazioni Sostenibili  
Centro Ricerche Brindisi

## **STUDIO DI UN MATERIALE CERAMICO INNOVATIVO DESTINATO ALLA PRODUZIONE DI FIBRE DI BASALTO**

RT/2017/22/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

F. CARETTO, A. LAERA, G. CASCIARO

Dipartimento Sostenibilità dei Sistemi Produttivi e Territoriali  
Divisione Tecnologie e Processi dei Materiali per la Sostenibilità  
Laboratorio Materiali Funzionali e Tecnologie  
per Applicazioni Sostenibili  
Centro Ricerche Brindisi

## STUDIO DI UN MATERIALE CERAMICO INNOVATIVO DESTINATO ALLA PRODUZIONE DI FIBRE DI BASALTO

RT/2017/22/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina <http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

# STUDIO DI UN MATERIALE CERAMICO INNOVATIVO DESTINATO ALLA PRODUZIONE DI FIBRE DI BASALTO

F. Caretto, A. Laera, G. Casciaro

## Riassunto

Un accurato studio comparativo, eseguito su diversi materiali ceramici, ha permesso di identificare un nuovo materiale ceramico, il  $\text{MoSi}_2$  drogato con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), come materiale adatto per la realizzazione di filiere specificatamente progettate per la produzione di fibre di basalto. Test di degradazione statica sono stati sviluppati ed eseguiti per dimostrare l'alta resistenza all'ossidazione, alle alte temperature, del compound  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  realizzato, rispetto ad altri materiali ceramici tradizionali quali: allumina, zirconia stabilizzata con magnesia or ittria,  $\text{MoSi}_2$  puro,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  puro e  $\text{MoSi}_2$  drogato con SiC. Il compound  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  risulta resistente alla corrosione ed inerte chimicamente rispetto ai componenti ossidanti presenti nel basalto fuso. Inoltre, filiere in  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  sono state prodotte mediante pressatura isostatica di polveri e successiva lavorazione meccanica. Le fibre di basalto prodotte con tali filiere mostrano un diametro costante e una morfologia superficiale regolare. Dopo la prova di filatura la filiera in  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  utilizzata, è stata recuperata intatta e senza difetti o fratture, a dimostrazione dell'efficienza del materiale ceramico individuato.

La sostituzione delle tradizionali filiere in platino-rodio con filiere in  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  potrebbe ridurre significativamente i costi di produzione delle fibre di basalto e incoraggiare l'uso di queste fibre naturali ed eco-compatibili. Questo rapporto tecnico si inquadra nelle attività di messa a punto di materiali FRP del progetto MATRECO "Materiali Avanzati per TRasporti ECOsostenibili" (PON01\_02239).

**Parole chiave:** Lega in Siliciuro di Molibdeno, Fibre di basalto, Materie prime, Filiera in ceramico.

## Abstract

*A carefully comparative study of several ceramics compounds allowed the identification of  $\text{MoSi}_2$  blended with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as a suitable material for the realization of bushing nozzles, specifically designed for basalt fibers production. Degradation static tests were developed and performed to demonstrate the high resistance to oxidation at operating temperature of  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  composites with respect to alumina, zirconia stabilized with magnesia or yttria, pure  $\text{MoSi}_2$ , pure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and  $\text{MoSi}_2$  englobing SiC. Moreover, the  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  composites resulted resistant to corrosion and chemical inert with respect to oxidizing components present in basalt melts. Bushings in  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  were obtained by using hot isostatic pressing and were processed through mechanical drilling. The basalt fibers produced with the  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  bushing showed a constant diameter and a regular surface morphology. The bushing was recovered intact without defects or fractures demonstrating the efficiency of the selected material. Replacing platinum-rhodium bushings with ceramic ones could greatly reduce costs of basaltic fibers production and could encourage the use of these eco-friendly, natural fibers as reinforcement in light weight polymer composites. This work was partially financed by the Ministero dell'Istruzione, Università e Ricerca (MIUR, Rome, Italy) within the project PON01\_02239 "MATRECO-Advanced materials for eco-friendly and sustainable transportation technologies" (within the frame of PON "Ricerca e Competitività 2007-2013).*

**Keywords:** Molybdenum disilicide alloy, Basalt rock fibers, Raw material, Ceramic bushing nozzles.



# INDICE

INTRODUZIONE	7
1. PROCEDURA PER LA PROVA DI DEGRADAZIONE STATICA	11
2. REPERIMENTO DEL BASALTO SUL TERRITORIO NAZIONALE	12
3. ANALISI DEI BASALTI	14
4. ANALISI DEI MATERIALI CERAMICI	18
5. ANALISI AL SEM	19
6. PROVE DI DEGRADAZIONE	29
7. RISULTATI SPERIMENTALI	30
7.1 Prove di degradazione su Nitruro di Silicio	31
7.2 Prove di degradazione su Zirconia stabilizzata con Magnesia	32
7.3 Prove di degradazione su Zirconia stabilizzata con Ittria	33
7.4 Prove di degradazione su Allumina	34
7.5 Prove di degradazione su Siliciuro di Molibdeno tal quale	35
7.6 Prove di degradazione su Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio (preparazione 1)	36
7.7 Prove di degradazione su Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio (preparazione 2)	37
7.8 Prove di degradazione su Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Nitruro di Silicio	38
8. COSTRUZIONE DI FILIERE IN SILICIURO DI MOLIBDENO DROGATO CON NITRURO DI SILICIO	39
9. FILATURA CON FILIERE IN SILICIURO DI MOLIBDENO DROGATO CON NITRURO DI SILICIO	40
Bibliografia	43



# STUDIO DI UN MATERIALE CERAMICO INNOVATIVO DESTINATO ALLA PRODUZIONE DI FIBRE DI BASALTO

## INTRODUZIONE

Il basalto è una roccia effusiva di origine vulcanica, risultato dalla fuoriuscita di magma dalla litosfera. La riduzione di pressione e il rapido raffreddamento a contatto con l'atmosfera terrestre hanno arrestato il processo di cristallizzazione, conferendo a questa pietra una struttura molto compatta con pasta microcristallina di colore scuro o nero con un contenuto di silice relativamente basso. Il colore scuro deriva dalle caratteristiche del magma ultrabasico da cui si è originato. Il basalto è formato principalmente da silicati di ferro e magnesio, plagioclasio calcico e pirosseni.

La grande disponibilità, il basso costo e l'uniformità nella composizione chimica, rendono questa roccia un'ottima materia prima per la produzione di fibre tecniche meglio note come *fibre di basalto*.<sup>1</sup>

Le principali caratteristiche delle fibre di basalto sono: l'ottimo rapporto proprietà meccaniche/peso, le particolari proprietà dielettriche, l'alta capacità di isolamento termico e acustico, l'assenza di reazioni tossiche con aria o acqua, la resistenza al calore, l'incombustibilità, la stabilità chimica e fisica, l'assenza di reazioni che possano danneggiare la salute o l'ambiente. Queste caratteristiche rendono la fibra di basalto adatta ad un'enorme molteplicità di applicazioni alcune delle quali hanno certamente aspetti di novità.

Infatti, troviamo la fibra di basalto come rinforzo nei materiali da costruzione, per migliorarne le proprietà acustiche, di resistenza al calore o di isolamento alle vibrazioni<sup>2</sup>, in tubi in materiale composito destinati al trasporto di gas o liquidi corrosivi, o in materiali da frizione<sup>3,4</sup>.

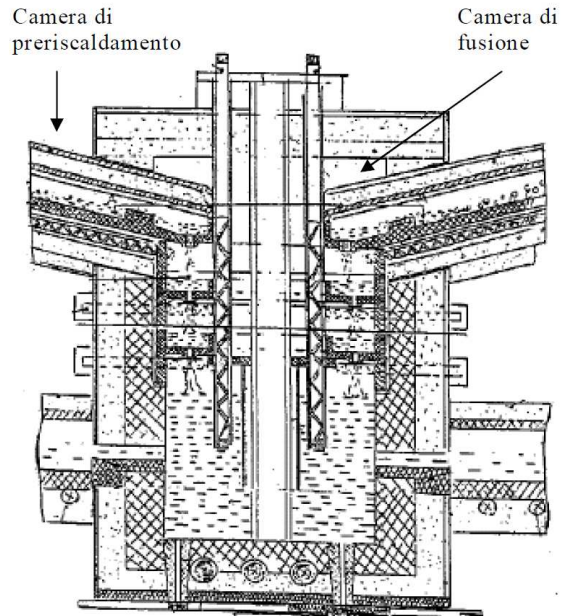
Le proprietà di isolamento elettrico della fibra di basalto vengono invece sfruttate nei circuiti stampati con essa realizzati<sup>5</sup>. Particolare interesse è dato all'impiego di queste fibre come rinforzo per materiali compositi a matrice polimerica<sup>6,7</sup>.

Il primo brevetto per la produzione delle fibre di basalto è stato depositato da Paul Dhe nel 1923<sup>8</sup> mentre il primo tentativo di produzione su scala industriale di queste fibre risale al 1956-61. Tentativo che non ebbe particolare successo per via del processo che risultò particolarmente energivoro.

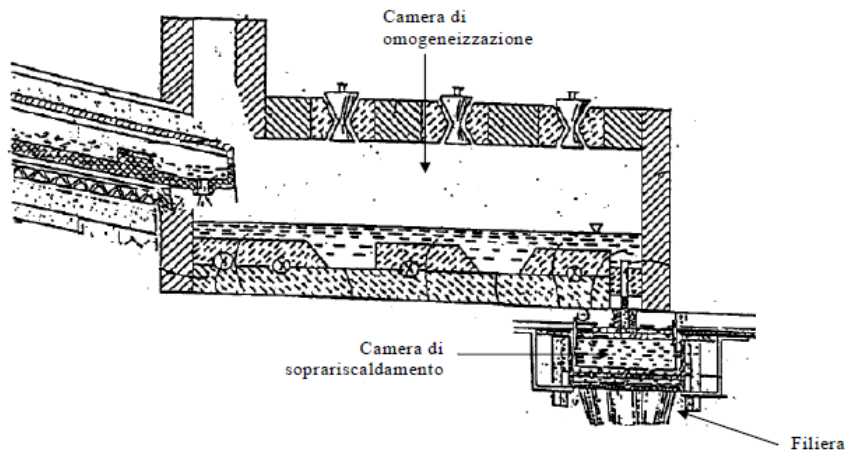
Considerazioni di carattere ambientale e di salubrità dell'ambiente di lavoro portano a considerare la fibra di basalto come un'alternativa alla di vetro, ma un'importante attività di ricerca e sviluppo è ancora necessaria sia per migliorare le caratteristiche meccaniche<sup>9</sup> e sia rendere più efficiente la tecnologia di filatura al fine di abbassare il costo di questa fibra e renderla economicamente competitiva rispetto alla fibra di vetro.

Nell'ambito dell'attività di ricerca descritta in questo documento, è stata svolta un'analisi bibliografica inerente la tecnologia fusoria per la produzione di fibre continue di basalto. Quest'analisi ha evidenziato come la tecnologia di filatura del vetro non è direttamente mutuabile per il basalto, a causa del diverso comportamento del fuso alla temperatura: infatti, mentre il vetro fuso consente la trasmissione del calore, il basalto fuso è un "corpo nero". Tale differente comportamento rende necessario un riscaldamento più distribuito nei forni per il basalto, rispetto ai forni per il vetro.

L'analisi bibliografica <sup>10,11,12</sup>, ha permesso di identificare le cui componenti principali degli impianti di fusione e filatura che sono: camera di preriscaldamento, camera di fusione, camera di omogeneizzazione, camera di soprarisaldamento, camera di filatura (Figura 0.1; Figura 0.2).



**Figura 0.1:** Forno di filatura industriale a geometria cilindrica



**Figura 0.2:** Forno di filatura industriale a geometria rettangolare

- La camera di preriscaldamento: di solito è formata da un nastro trasportatore che porta il basalto all'interno del forno e, nello stesso tempo, lo riscalda con l'ausilio di gas metano in modo da allontanare l'acqua dal basalto.

- La camera di fusione: in tale camera il basalto deve essere riscaldato al di sopra della temperatura di fusione, ossia ad una temperatura compresa tra 1300 a 1500°C, dipendente dalla composizione chimica del basalto; il riscaldamento previsto è sia ad induzione, tramite la formazione di un arco voltaico generato da alcuni elettrodi, sia a resistenza per consentire al basalto di fondere anche sulle pareti del forno; a tal proposito bisogna considerare che, essendo il basalto solido poco conduttore, l'arco voltaico, nella fase iniziale dell'accensione del forno non si genera; infatti in tale fase si deve prima fondere il materiale con il riscaldamento a resistenza e poi si accende l'arco voltaico. In altri brevetti è utilizzato un sistema di riscaldamento a microonde, con notevole risparmio energetico. Le microonde però sono difficili da schermare, creano problemi al materiale refrattario. Per quanto riguarda il materiale refrattario contenuto in questa camera, deve resistere ad elevate temperature e alla corrosione del basalto: di solito si utilizza un materiale a base di zirconia stabilizzata, allumina, etc. Per fare in modo che la temperatura esterna della camera sia sufficientemente fredda, alcuni prevedono un raffreddamento ad aria calda tra il materiale refrattario e la parete (normalmente acciaio), altri utilizzano lana di vetro e altri prevedono un terzo strato, nella zona intermedia, di materiale a bassa densità. Sempre per questioni di sicurezza, sul fondo del forno vi deve essere un tappo che in caso di pericolo deve essere rimosso per favorire l'uscita del fuso.
- La camera di omogeneizzazione: consente di tener costante la composizione prima di formare le fibre, non consentendo la stagnazione del fuso. A tale scopo sono descritte due tecniche: o si creano degli scalini all'interno della camera o si utilizzano dei flussi di aria calda (bubbler) sul fondo della camera che hanno sia la funzione di generare dei moti all'interno del fuso. Per quanto riguarda il materiale refrattario e il tipo di riscaldamento vale lo stesso discorso fatto in precedenza.
- La camera di soprarisaldamento: all'interno del fuso possono essere presenti dei cristalli appartenenti ad ossidi aventi punti di fusione elevati; se questi ossidi non vengono fusi causano, al momento della filatura, la rottura della fibra e il danneggiamento della filiera. Pertanto in questa camera vi è la necessità di alzare la temperatura di circa 150 – 200°C.
- La camera di filatura: è la camera che contiene la filiera. In questa camera, per ottenere le fibre continue di basalto, la viscosità deve essere portata a circa 100 Poise abbassando la temperatura fino a 1350°C circa. Sotto la filiera, inoltre, c'è un particolare scambiatore di calore che contribuisce a raffreddare bruscamente le fibre a circa 900°C e uno spruzzatore di vapor d'acqua sulle fibre che ha lo scopo di far depositare dei gruppi polari (-OH) sulla fibra in modo che il successivo sizing sia più efficiente.

Costruttivamente, per forni a grande produttività si preferisce la forma cilindrica, che assicura, a parità di volume, una minore dispersione termica verso l'esterno. Tali forni sono realizzati con la camera di fusione esterna e la camera di omogeneizzazione, a temperatura maggiore interna. La geometria cilindrica è anche preferita quando si realizza un riscaldamento mediante arco voltaico: questo sistema di riscaldamento, infatti, ha un riscaldamento a simmetria cilindrica, rendendo quindi inutile una simmetria diversa.

*Per quanto riguarda la filiera, negli attuali processi industriali sono utilizzate filiere in lega Pt- Rh. Tali filiere possono essere utilizzate per 3-4 mesi, per poi dover essere sostituite. Durante l'uso, infatti, si assiste ad un fenomeno degradativo, dovuto alle reazioni tra gli ossidi di ferro e il platino, che portano ad un progressivo allargamento dei fori di filatura. Le dimensioni del filo prodotto dipendono dalla portata di fuso uscente dai fori della filiera (che hanno inizialmente diametro circa 1 mm) e dalla velocità di rotazione dell'avvolgitore, posto subito sotto la filiera.*

*All'aumentare del diametro del foro (a causa della reazione tra ferro e platino), entro certi limiti è possibile aumentare la velocità dell'avvolgitore, ma quando il foro raggiunge una dimensione limite, non è possibile procedere ad una ulteriore accelerazione e si deve quindi sostituire la filiera. Ad ogni ciclo, la perdita di lega è oscillante tra 1% e 3%, che deve essere reintegrato per procedere alla realizzazione di una nuova filiera.*

Focus di questo lavoro di ricerca, svolto da ENEA in collaborazione con la società Thermotech srl di Salerno, è stato individuare dei materiali ceramici, conduttori elettricamente, per la realizzazione di filiere alternative a quelle attualmente utilizzate e costituite di una lega Pt/Rh, in modo da ridurre i costi di produzione delle fibre di basalto e renderle economicamente competitive rispetto ad altre fibre tradizionali quali quelle di vetro.

## 1. PROCEDURA PER LA PROVA DI DEGRADAZIONE STATICA

Obiettivo della prova di degradazione statica è testare l'interazione con basalto fuso dei seguenti materiali:

- *Nitruro di Silicio;*
- *Zirconia stabilizzata con Magnesia;*
- *Zirconia stabilizzata con Ittria;*
- *Allumina;*
- *Siliciurio di molibdeno tal quale;*
- *Siliciurio di molibdeno drogato al 5% con Nitruro di Silicio;*
- *Siliciurio di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio tipologia di preparazione 1;*
- *Siliciurio di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio tipologia di preparazione 2;*

potenziali candidati per la realizzazione della filiera per la filatura del basalto.

La prova ne verifica il comportamento e ne valuta le eventuali variazioni dimensionali: una diminuzione delle dimensioni, infatti, è indice di una reazione chimico-fisica tra basalto e campione, mentre un aumento delle dimensioni è da interpretare come un'indicazione della permeabilità del materiale al fuso con conseguente ostruzione dei fori della filiera.

La procedura e le condizioni di prova per l'ossidazione sono le seguenti:

in un crogiolo di allumina da 100 ml si deposita un cubetto di materiale da analizzare e si aggiungono circa 200 grammi di basalto; tale crogiolo è posto in muffola alla temperatura di 1400°C per 67 h.

Le eventuali interazioni tra basalto e materiale sono valutate in prima istanza in modo macroscopico, osservando:

- a) riduzione di volume del pezzo (indice della degradazione);
- b) presenza di sferette sul fondo del crogiolo (indice di possibili reazioni avvenute);
- c) presenza di bolle all'interno del basalto (indice di possibili reazioni avvenute);

Inoltre, sono state effettuate analisi microscopiche mediante SEM, analizzando il materiale ceramico prima e dopo il contatto con il basalto fuso.

## 2. REPERIMENTO DEL BASALTO SUL TERRITORIO NAZIONALE

Una preliminare analisi di campioni di basalto provenienti da varie zone d'Italia, è stata effettuata al fine di individuare il basalto con cui effettuare le prove di degradazione.

Di seguito riportiamo in Tabella 2.1 i nomi dei vari basalti reperiti in commercio e la cava di provenienza; le immagini successive invece mettono in evidenza la pezzatura con cui il materiale di roccia viene commercializzato.

<b>Denominazione Campione</b>	<b>Provenienza</b>
Nenni	Nenni Ugo e Nello s.r.l. - Lazio
Imater	Imater cava materiali ferrosi - Lazio
Verona	Basalti Verona s.r.l. - Veneto
Icea	Icea s.r.l. - Sicilia
Graniglia	Perdas s.r.l. - Sardegna
Orvieto	Basalti Orvieto s.r.l. - Umbria
Vaccari	Vaccari Antonio Giulio s.p.a. - Veneto
Edil Cave	Edil cave-Piemonte

**Tabella 2.1:** Denominazione e provenienza basalto



**Figura 2.1:** Basalto IMATER



**Figura 2.2:** Basalto VERONA, GRANIGLIA, ICEA, ORVIETO



Figura 2.3: Basalto VACCARI, EDIL CAVE

### 3. ANALISI DEI BASALTI

I basalti reperiti sul territorio nazionale sono stati analizzati al fine di individuarne la composizione mediante analisi XRF.

La XRF è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi x che permette l'identificazione degli elementi chimici che sono presenti, o compongono, il campione esaminato. Tale tecnica permette quindi di stabilire la presenza di un determinato elemento ed, utilizzando un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, stabilire la concentrazione di esso nel campione. Ovviamente il passaggio da tecnica di analisi qualitativa a quella quantitativa non è automatico, questo può in effetti avvenire solo in particolari condizioni di lavoro.

Il principio utilizzato è assai semplice: impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone che appartiene ad uno dei gusci più esterni, che nella diseccitazione produce un fotone che ha una energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale.

Un sottile fascio di raggi x penetrando nel materiale, attraversando la porzione di superficie su cui incide, diminuisce progressivamente di intensità con una legge esponenziale in quanto la probabilità di interazione del singolo quanto di energia (il fotone) non cambia; ma progressivamente il numero dei fotoni diminuisce. In alcune interazioni viene prodotta una radiazione secondaria che può essere utilizzata sia per individuare il tipo di meccanismo di interazione occorso sia per riconoscere l'atomo. Nel caso di radiazione molto energetica, come è quella X, l'interazione avviene direttamente sul singolo elettrone, anzi in alcuni meccanismi sugli elettroni che appartengono ai gusci più interni dell'atomo. Questo è il caso utile per la produzione della radiazione di fluorescenza dei raggi X, che è quella di cui ci occupiamo, che origina dal

successivo processo di diseccitazione in cui vengono prodotti fotoni che hanno energie che sono caratteristiche del singolo elemento.



**Figura 3.1:** XRF

I campioni sono stati sottoposti a macinazione, e preparati in pasticche mediante l'uso di una pressa, come legante è stata usata la cellulosa; questo supporto non incide sulla misura, essendo la macchina calibrata appositamente. Per convenzione, il software fornisce i risultati sotto forma di ossido.

I risultati delle composizioni ottenute sono riportati nella: Figura 3.2

	Nenni	ICEA	Vaccari	IMATER	Graniglia	Orvieto	Verona	Edil Cave
	percentuale in peso							
Na <sub>2</sub> O	0,34	0,56	0,6	0,15	3	2,7	2,85	3
MgO	3,7	4,49	3,08	3,54	3,2	4	10,87	2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,03	18,76	18,5	16	18,6	17,2	12,81	19
SiO <sub>2</sub>	42,33	47,54	48,14	44	48,5	46,5	43,29	47,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,74	0,54	0,62	0,7	0,2	0,6	0,98	0,3
K <sub>2</sub> O	7,87	1,54	6,49	8,37	6,5	7,8	0,71	8,7
CaO	10,01	10,39	7,98	8,58	7,8	8,9	10,61	7,3
TiO <sub>2</sub>	1,1	1,9	1,13	1,17	1	1	-	1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,27	0,24	0,23	0,2	0,23	0,22	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,01	14,23	10,11	12,12	8,7	10	13,8	10
SrO	0,2	0,11	0,14	0,11	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	0,01	0,47	-	0,44
Perdita a fuoco	4,35	0,09	2,84	5,24	2,65	0,43	2,91	0
Ossidi alcalini totali	21,92	16,98	18,15	20,64	20,5	23,4	25,04	21,8

**Figura 3.2:** Composizione in % di ossido dei basalti reperiti in commercio

E' stata inoltre effettuata una misura della temperatura di fusione dei basalti mediante l'utilizzo di un microscopio ottico riscaldante.



**Figura 3.3:** Microscopio ottico riscaldante

I campioni di basalto da testare sono stati sottoposti a preventiva macinazione, allo scopo di facilitare la realizzazione dei provini per il microscopio.

Per ciascun campione di basalto sono state effettuate almeno tre misure, le medie dei risultati sono riportate nella Figura 3.4:

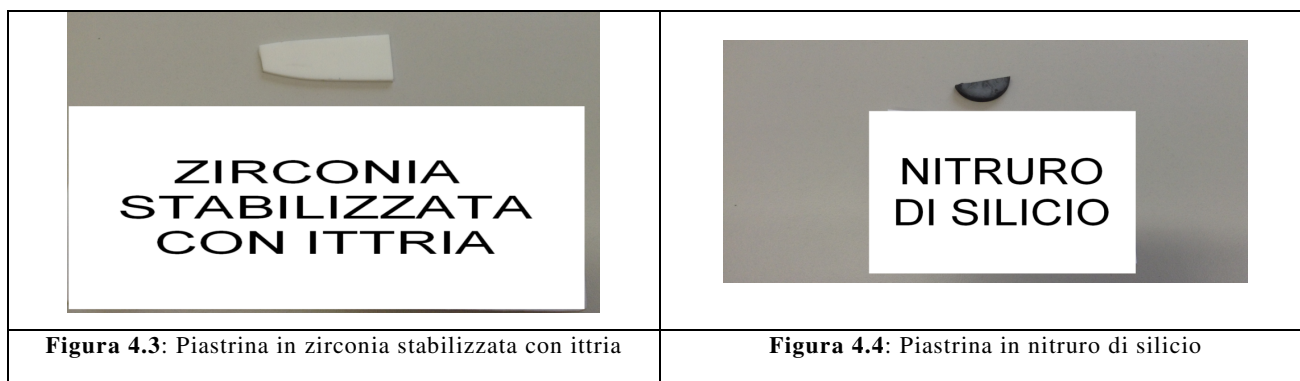
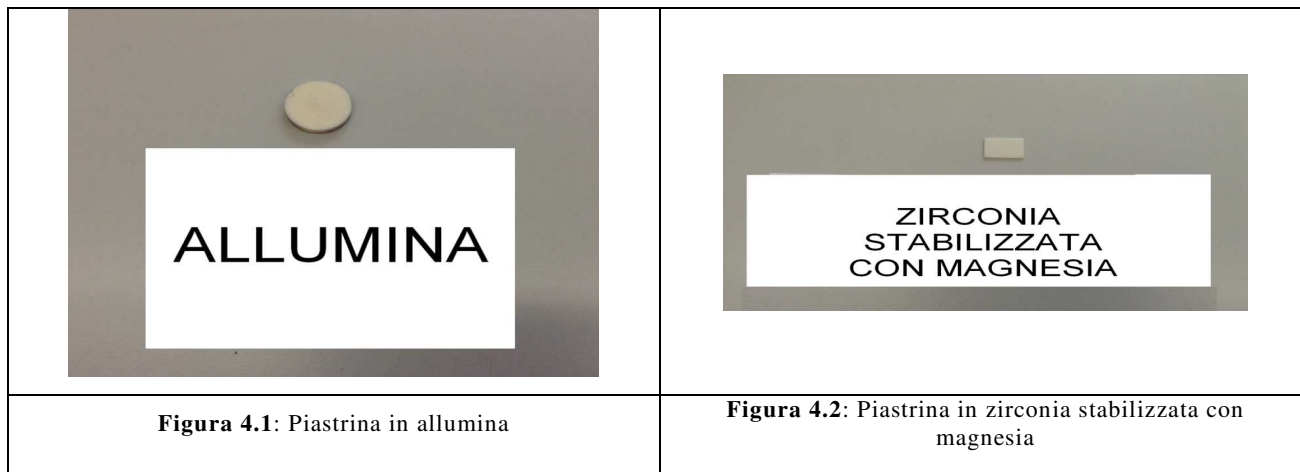
<b>Basalto</b>	<b>Temperatura di fusione (°C)</b>
Nenni	1245
ICEA	1235
Vaccari	1235
IMATER	1290
Graniglia	1320
Orvieto	1305
Verona	1220
Edil Cave	1300

**Figura 3.4:** Risultati misure temperatura di fusione roccia basaltica

Analizzando i dati ottenuti (sia di composizione che di fusione), il basalto scelto per la nostra sperimentazione è il basalto ICEA, in quanto hanno il più basso tenore di ossidi alcalini e quindi il più indicato per la produzione di fibre di basalto (quanto più è bassa la percentuale di ossido tanto più sono alte le proprietà meccaniche del filato).

#### 4. ANALISI DEI MATERIALI CERAMICI

Si riportano di seguito le immagini dei campioni che verranno sottoposti a prove di degradazione statica:





## 5. ANALISI AL SEM

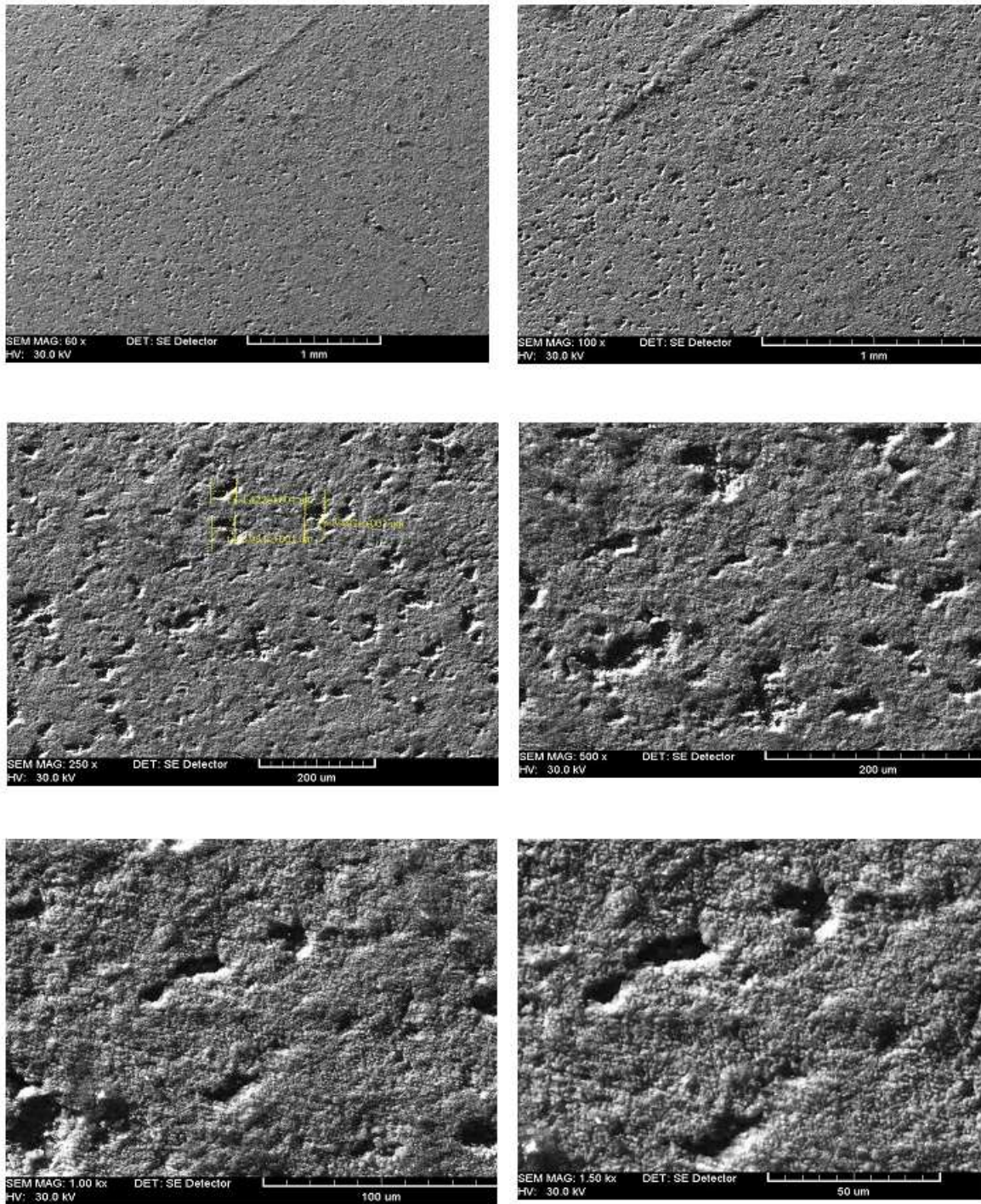
Sui campioni in oggetto è stata inoltre effettuata un'analisi mediante microscopio a scansione elettronica (SEM).



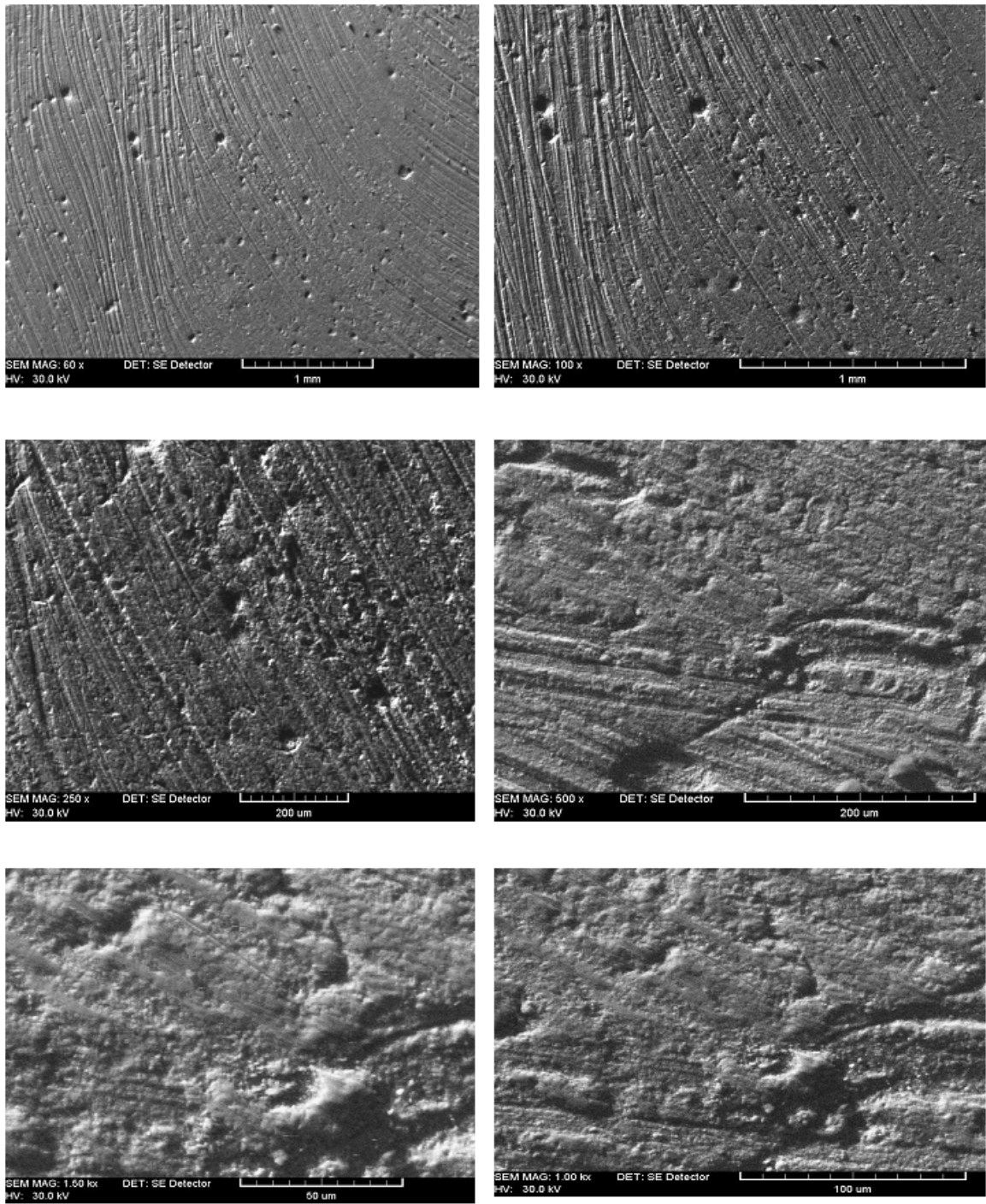
**Figura 5.1:** Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Su ciascuno dei campioni sottoposti ad analisi sono stati effettuati ingrandimenti a 100x, 250x, 500x, 1000x, 1500x. Tali immagini saranno nel corso dell'attività confrontate con i campioni sottoposti a prova di degradazione statica.

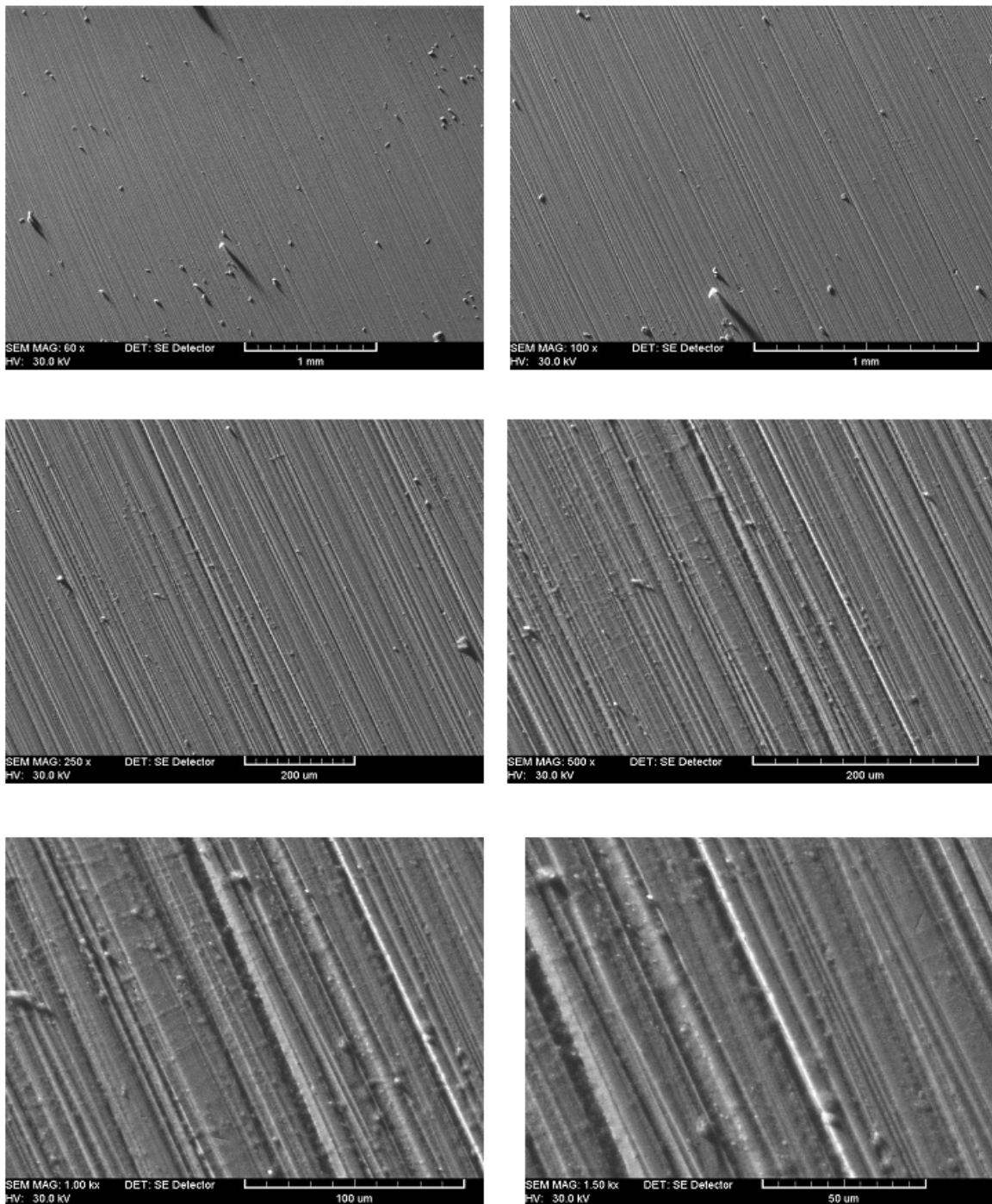
Di seguito si riportano le immagini ai vari ingrandimenti per ciascun campione



**Figura 5.2:** Immagini al SEM campione Allumina



**Figura 5.3:** Immagini al SEM campione Zirconia stabilizzata con Magnesia



**Figura 5.4:** Immagini al SEM campione Zirconia stabilizzata con Ittria

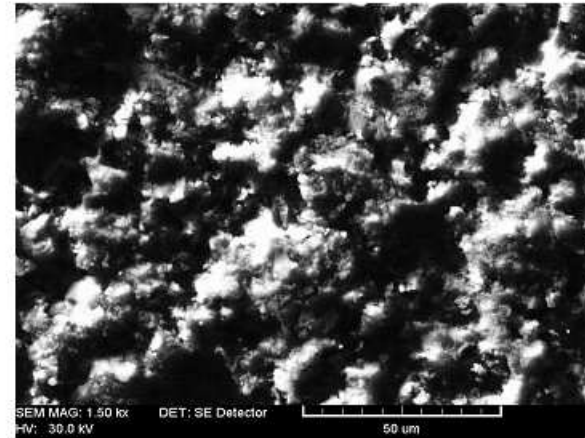
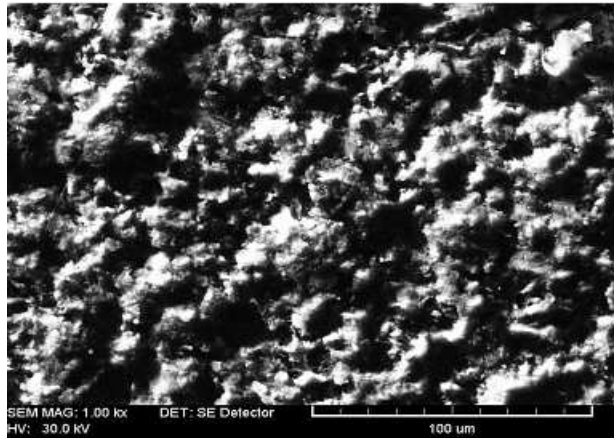
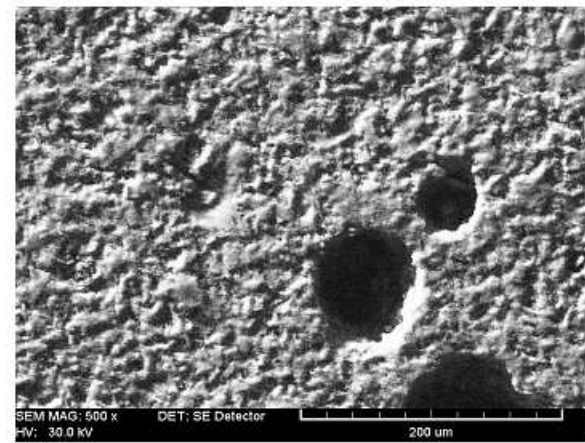
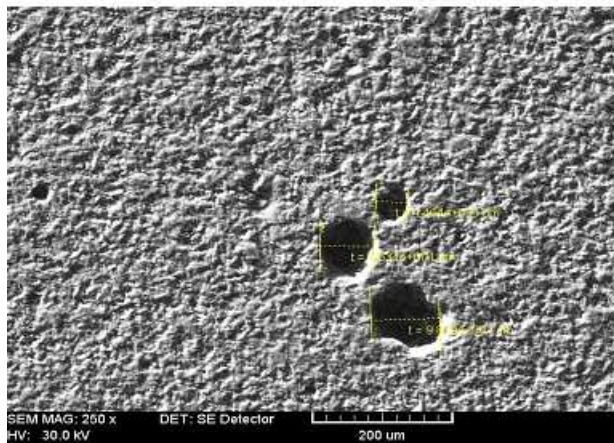
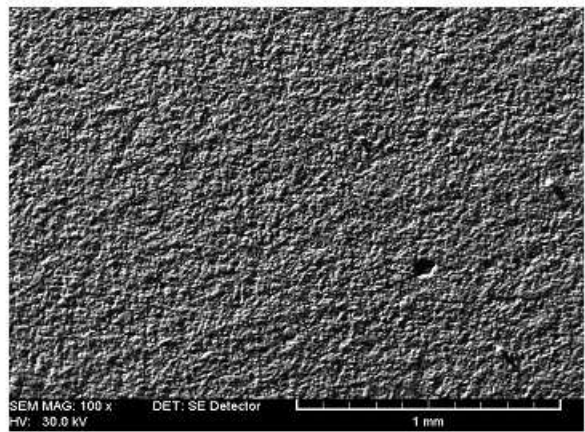
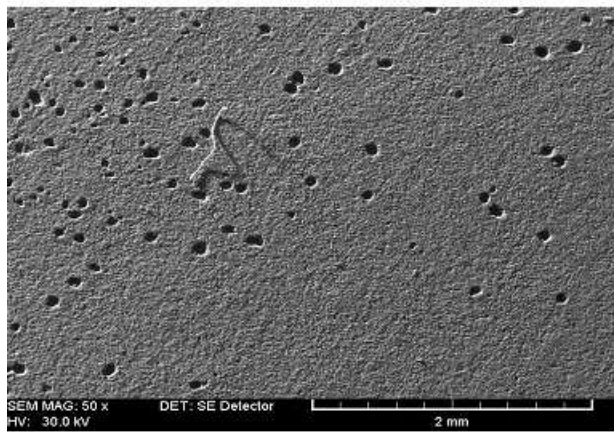
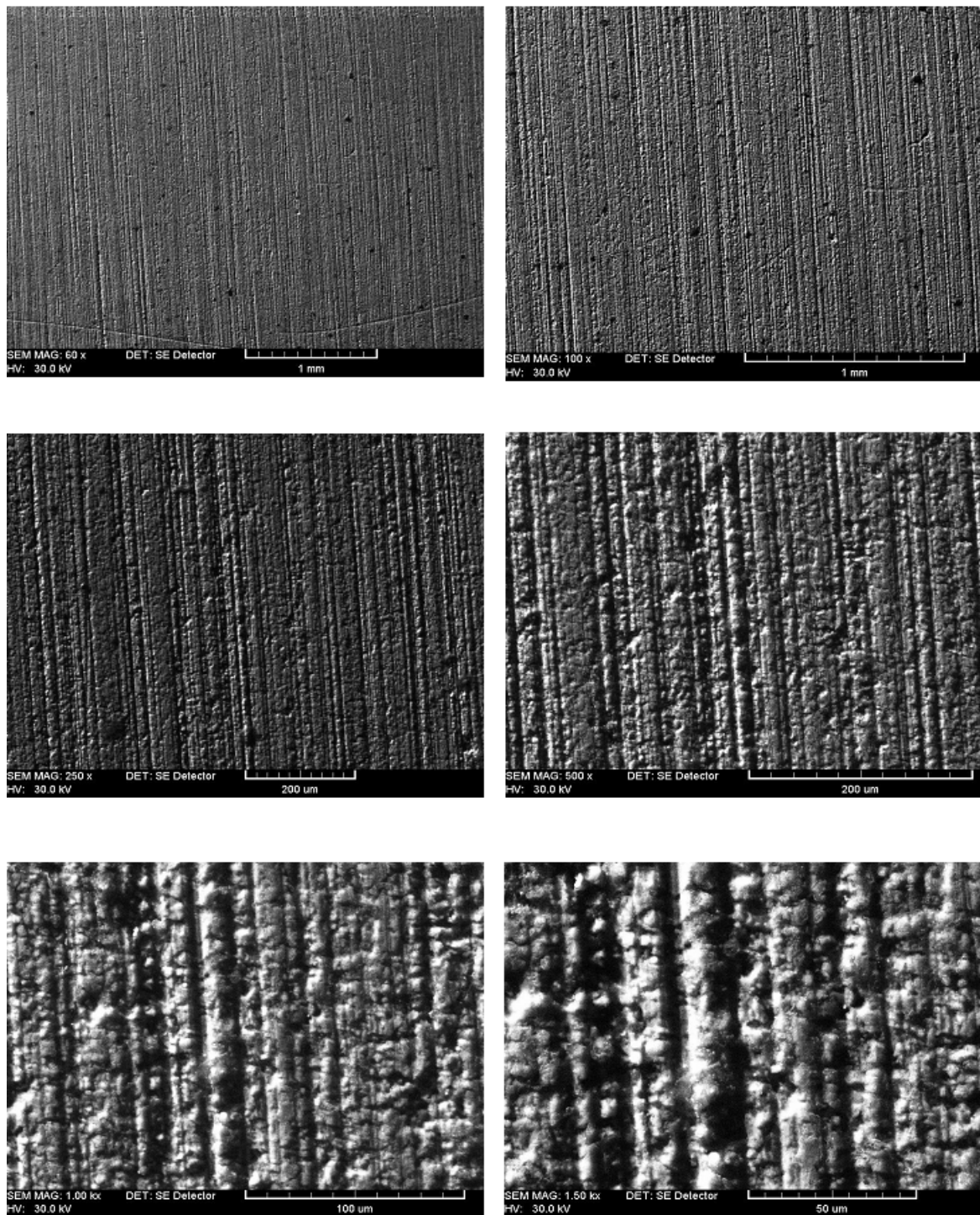
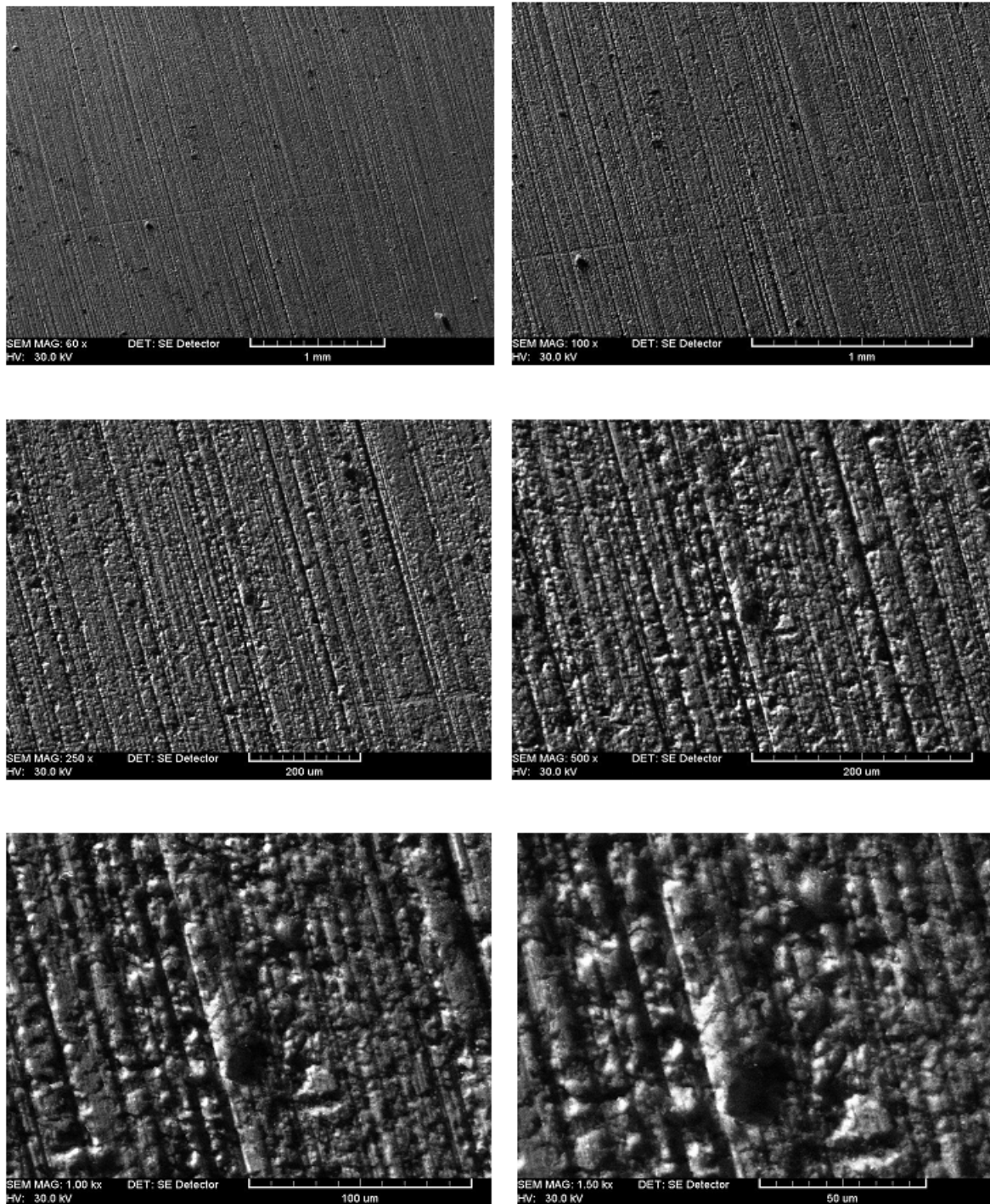


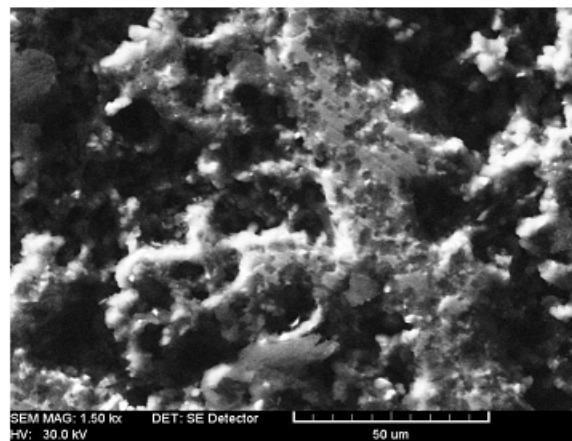
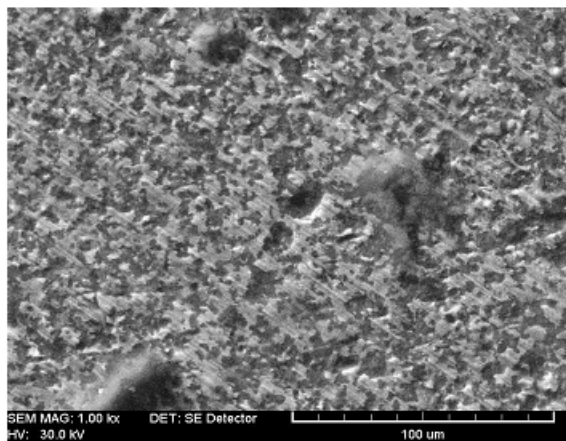
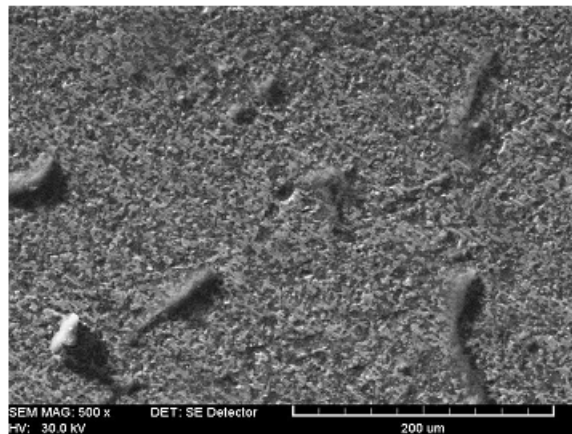
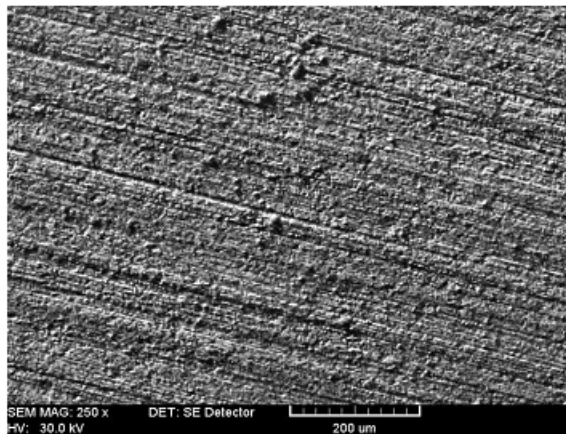
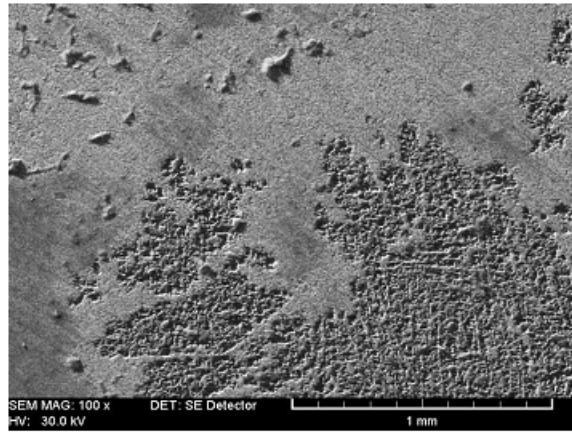
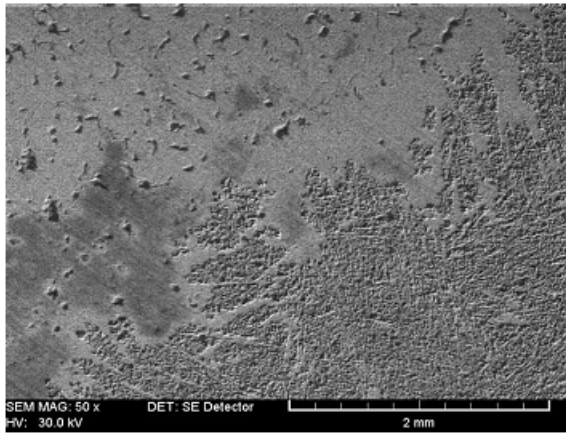
Figura 5.5: Immagini al SEM campione Nitruro di Silicio



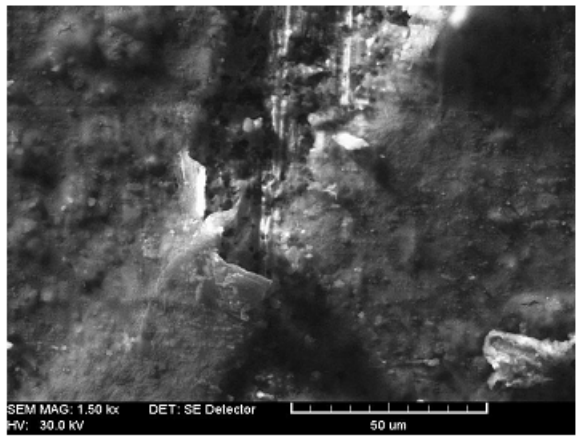
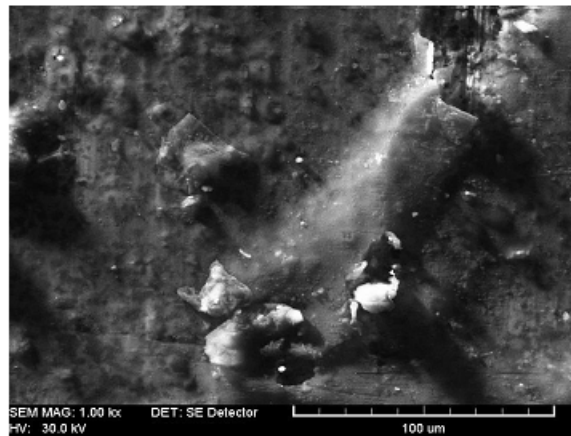
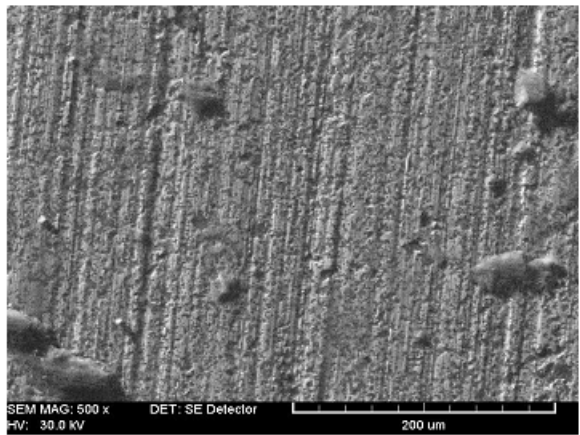
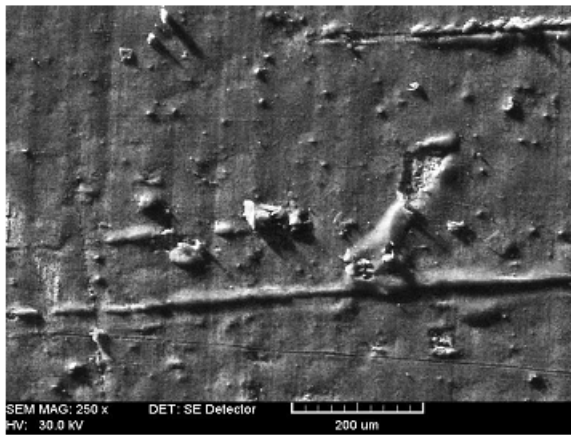
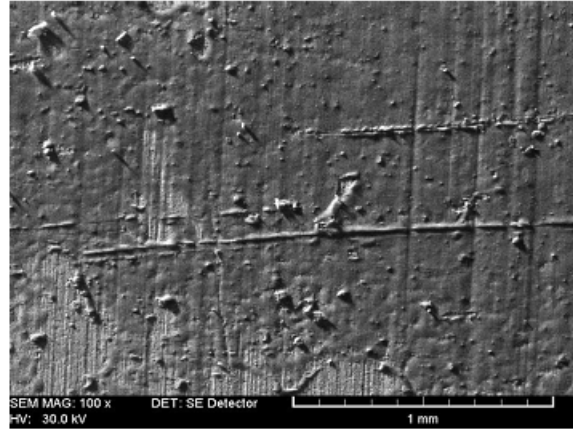
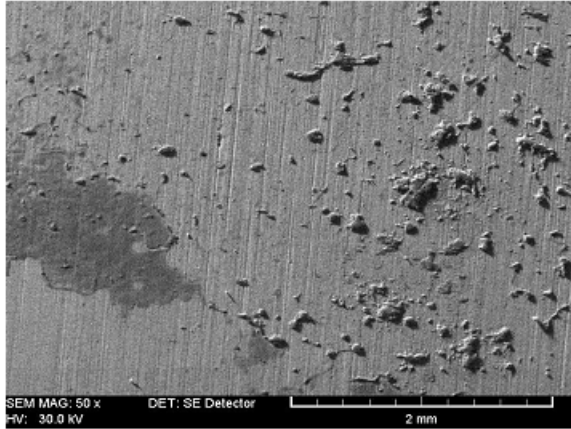
**Figura 5.6:** Immagini al SEM campione Siliciuro di molibdeno tal quale



**Figura 5.7:** Immagini al SEM Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Nitruro di Silicio



**Figura 5.8:** Immagini al SEM Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio tipologia di preparazione 1



**Figura 5.9:** Immagini al SEM Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio tipologia di preparazione 2

L'analisi al SEM mostra la diversità superficiale di ciascun campione. In particolare notiamo:

- a) la ben nota porosità dell'allumina;
- b) i campioni di  $\text{MoSi}_2$  tal quale e  $\text{MoSi}_2$  drogato con Nitruro di Silicio presentano una finitura superficiale molto simile e molto costante;
- c) i campioni dei due  $\text{MoSi}_2$  stabilizzati con SiC tipologia 1 e 2 presentano forti discontinuità superficiali visibili soprattutto a bassi ingrandimenti (50-100 x);
- d) il Nitruro di Silicio presenta fori sulla superficie che vanno dai 3 ai 10 micron.

## 6. PROVE DI DEGRADAZIONE

La capacità corrosiva di un bagno fuso di basalto ICEA è stata valutata relativamente a diversi materiali ceramici.

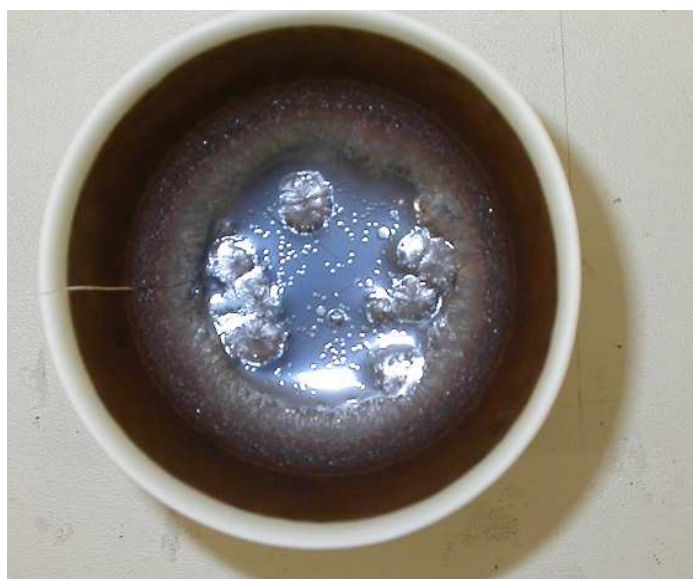


**Figura 6.1:** Muffola ad alta temperatura

In un crogiolo di Allumina è stata introdotta una quantità di basalto ICEA in forma granulare pari a 200 g ed in essa sono stati immersi i campioni sopra denominati a, b, e c. Il crogiolo di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenente il basalto ed il sistema dei campioni è stato portato a  $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$  con una velocità di  $300\text{ }^\circ\text{C/h}$ , mantenuto a tale temperatura per 67 h ed infine raffreddato fino a temperatura ambiente.

## 7. RISULTATI SPERIMENTALI

Al termine del test i campioni, inglobati nella massa di basalto solidificatasi durante il raffreddamento del sistema, sono stati tagliati al fine di permettere, attraverso l'analisi della sezione, l'investigazione della natura dell'interazione con il basalto.



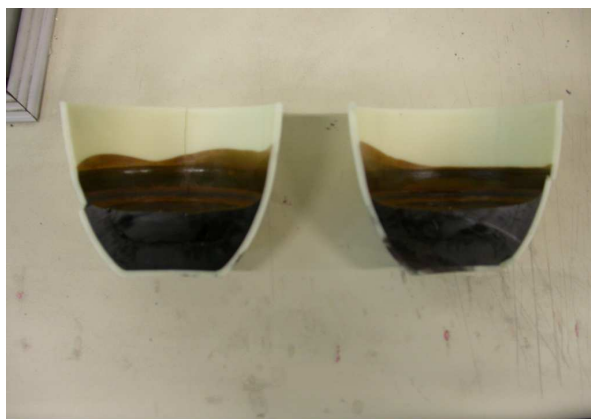
**Figura 7.1:** Crogiolo contenente basalto fuso

### 7.1 Prove di degradazione su Nitruro di Silicio

Come si può vedere dalle immagini seguenti il pezzo di nitruro di silicio si è completamente sciolto nel basalto ICEA, il doppietto elettronico presente sull'azoto del Nitruro di Silicio è estremamente reattivo, quindi reagisce con gli ossidi presenti all'interno del basalto portando alla distruzione del composto ceramico.



**Figura 7.2:** Crogiolo contenente basalto fuso+nitruro di Si



**Figura 7.3:** Crogiolo in sezione



**Figura 7.4:** Ingrandimento crogiolo in sezione

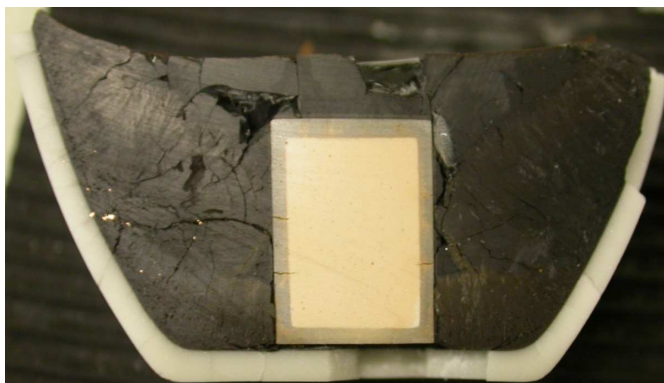
## 7.2 Prove di degradazione su Zirconia stabilizzata con Magnesia

I campioni di  $ZrO_2$  hanno evidenziato un comportamento diverso: il basalto, anziché distruggere la struttura, è penetrato nel campione di zirconia, aumentandone le dimensioni.

Nella zirconia stabilizzata con magnesia come si evidenzia dalle figure, si è avuta una diffusione superficiale del basalto a differenza di quello che avviene nel campione stabilizzato con Ittria dove il basalto penetra fin quasi al centro del campione.



**Figura 7.5:** Crogiolo in sezione

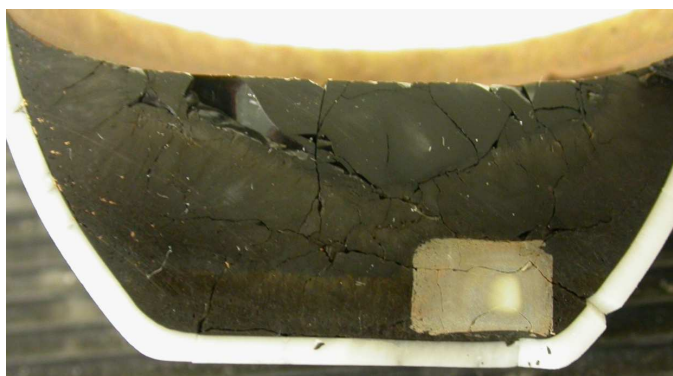


**Figura 7.6:** Ingrandimento crogiolo in sezione

### 7.3 Prove di degradazione su Zirconia stabilizzata con Ittria

Come accennato precedentemente nel campione di Zirconia stabilizzata con Ittria il basalto ICEA penetra fin quasi al centro del campione.

Da queste prime analisi sembra che la zirconia sia da escludere come materiale per la realizzazione delle filiere: la penetrazione del basalto e la conseguente dilatazione volumetrica indurrebbe la chiusura dei fori, e quindi l'impossibilità a filare.



**Figura 7.7:** Crogiolo in sezione



**Figura 7.8:** Ingrandimento sezione del crogiolo

#### **7.4 Prove di degradazione su Allumina**

L'Allumina non subisce nessun tipo di degradazione a contatto con il basalto fuso. In fase di raffreddamento del campione i diversi coefficienti di dilatazione termica fra basalto ed allumina provocano delle cricche all'interno del ceramico. L'allumina inoltre è un materiale che ha una capacità di conduzione termica molto bassa ciò implica che nell'usarlo come filiera si debbano usare sistemi di riscaldamento della stessa che sono differenti da quelli abitualmente usati.



**Figura 7.9:** Ingrandimento crogiolo in sezione

### 7.5 Prove di degradazione su Siliciuro di Molibdeno tal quale

La prova di degradazione statica sul materiale ha dato ottimi risultati. Il Siliciuro di Molibdeno non subisce nessun attacco chimico dovuto all'interazione con il basalto fuso. Inoltre, a differenza di quanto detto con l'allumina, il Siliciuro di Molibdeno è un ottimo conduttore, tanto da essere usato come materiale per la produzione di resistenze per forni a muffola, è quindi facilmente riscaldabile con i metodi standard di riscaldamento delle filiere. Il Siliciuro di Molibdeno è sicuramente, dalle prove effettuate fino ad ora, il candidato principe nella sostituzione delle filiere in PT/Rh. Si nota anche in questo caso, nelle figure sotto riportate, che in fase di raffreddamento si è generata una cricca all'interno della barretta di siliciuro, che dimostra la fragilità del materiale. Sono state effettuate delle prove drogando il materiale sia con Carburo di Silicio, sia con Nitruro di Silicio cercando di rendere il materiale più resistente.

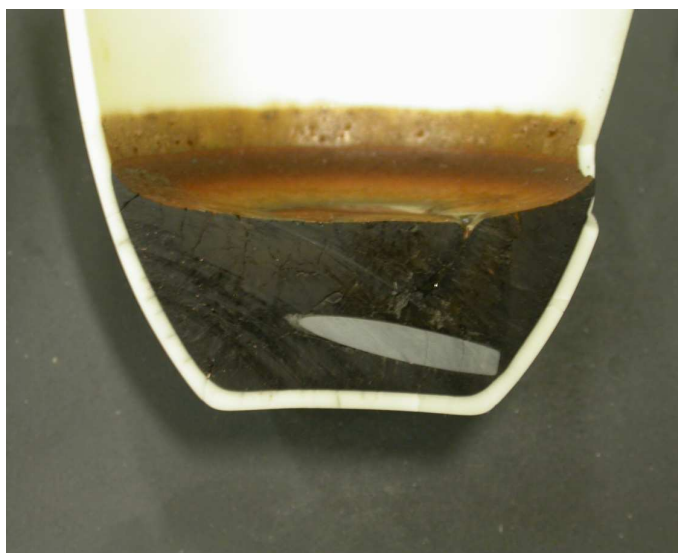


Figura 7.10: Ingrandimento crogiolo in sezione

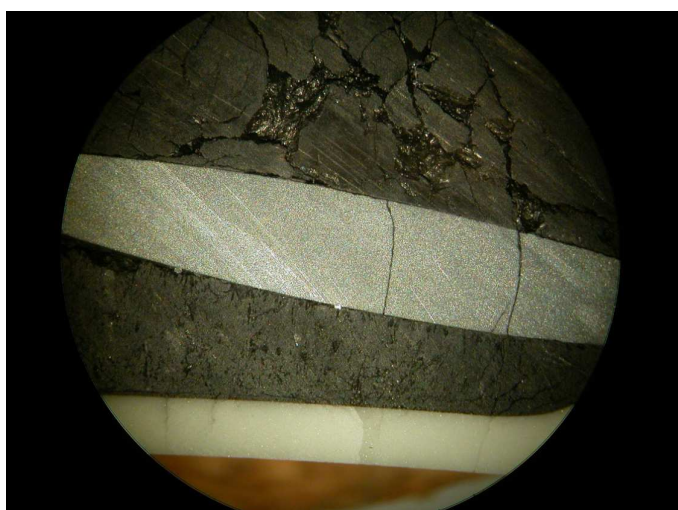
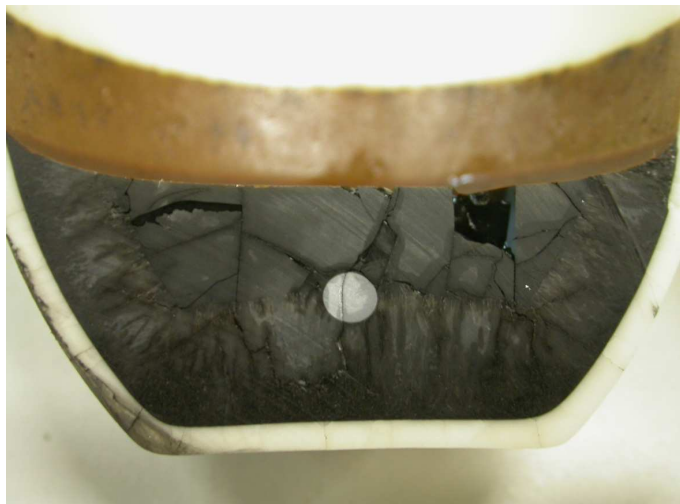


Figura 7.11: Ingrandimento al microscopio ottico

**7.6 Prove di degradazione su Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio (preparazione 1)**

Come nel caso precedente, il Siliciuro di Molibdeno si comporta in maniera eccellente nella prova di degradazione con il fuso basaltico. Ma benché sia stato rinforzato con Carburo di Silicio, si nota ancora una volta una cricca su pezzo di Siliciuro



**Figura 7.12:** Ingrandimento crogiolo in sezione

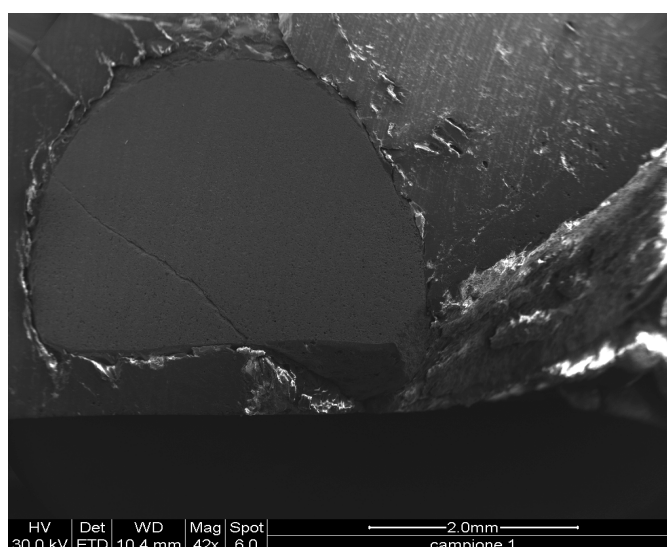
### 7.7 Prove di degradazione su Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Carburo di Silicio (preparazione 2)

Anche in questo caso come nei precedenti si nota una cricca sul campione, cricca che viene evidenziata anche nella micrografia SEM sotto riportato.

Dalle ultime due prove effettuate sembra che l'aggiunta di Carburo di Silicio al Siliciuro di Molibdeno, in entrambe le tipologie di preparazione non sembra dare nessun apporto sull'aumento di resistenza del materiale.



**Figura 7.13:** Ingrandimento crogiolo in sezione



**Figura 7.14:** SEM crogiolo in sezione

### **7.8 Prove di degradazione su Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Nitruro di Silicio**

L'aggiunta di Nitruro di Silicio come agente tenacizzante sembra dare i suoi frutti, infatti il campione di siliciuro di molibdeno resta integro anche in fase di raffreddamento.

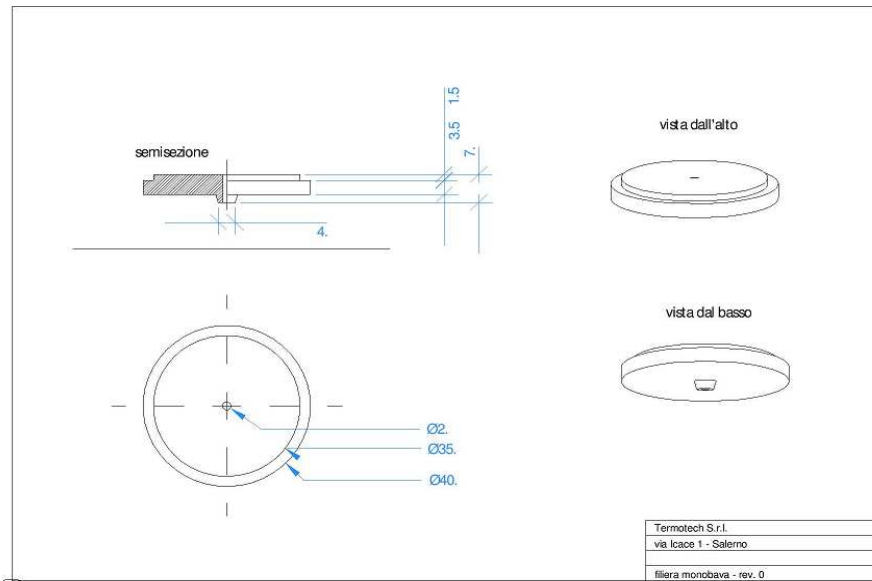
Il Siliciuro di molibdeno drogato al 5% con Nitruro di Silicio è quindi il materiale individuato per la realizzazione delle filiere. E' un materiale buon conduttore, come il Pt/Rh, ma con un costo notevolmente più basso. E' ben noto che sul costo finale della fibra di basalto una buona parte è dovuta al costo della filiera, riducendo di molto quest'ultimo, si dovrebbe ridurre anche il costo della fibra stessa.



**Figura 7.15:** Ingrandimento crogiolo in sezione

## 8. COSTRUZIONE DI FILIERE IN SILICIURO DI MOLIBDENO DROGATO CON NITRURO DI SILICIO

Sono state realizzate due filiere in Siliciuro di Molibdeno drogato con Nitrato di Silicio, mediante la tecnica dell'hot isostatic pressing. I pezzi così realizzati sono stati lavorati mediante la tecnica dell'elettrofusione.



**Figura 8.1:** Disegno filiera



**Figura 8.2:** Immagini filiere

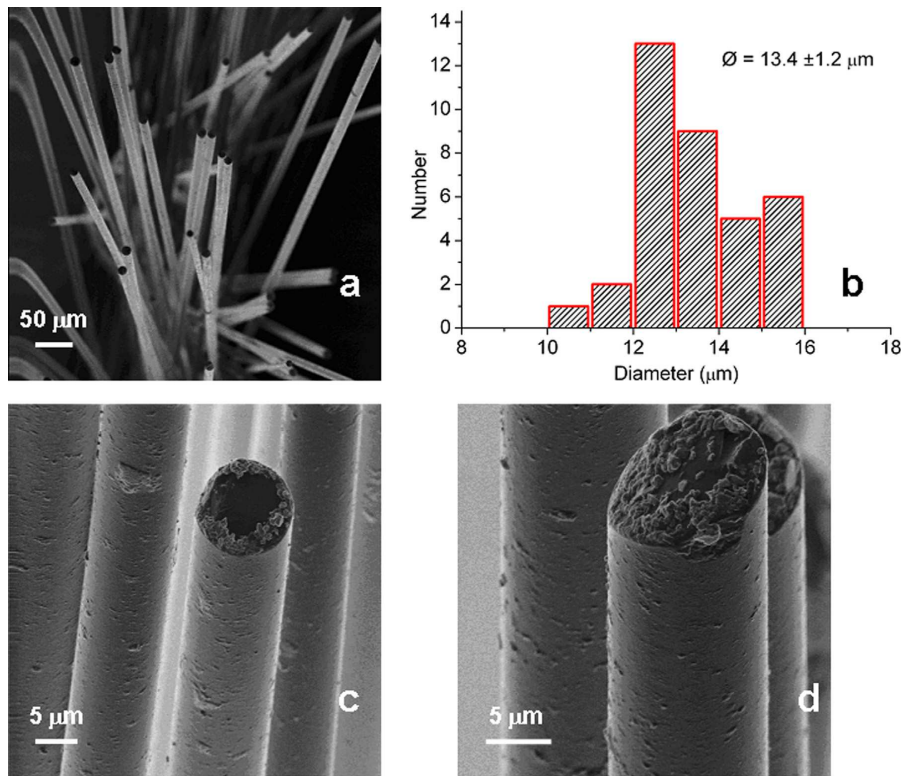
## 9. FILATURA CON FILIERE IN SILICIURO DI MOLIBDENO DROGATO CON NITRURO DI SILICIO

Con la nuova filiera è stata effettuata una prova di filatura al fine di verificarne il corretto funzionamento. La filiera è stata cementata ad un tubo di allumina, ed inserito all'interno di un suscettore in carburo di silicio riscaldato per induzione. La rampa di riscaldamento utilizzata è si seguito riportato:

Tempo (h)	Potenza (%)	T impostata (°C)	T letta (°C)	Note
09.00	10	700		
10.00	15	1000	700	
11.15	20	1200	999	Caricato 200 g basalto ICEA
12.30	30	1200	1166	
12.50	40	1400	1216	
13.50	40	1500	1400	
14.00	50	1500	1432	
14.30	50	1550	1500	
15.00	50	1580	1550	
15.10	60	1620	1580	
15.30			1620	Prima goccia T filiera 1170°C
15.35	60	1650	1630	Inizio filatura
16.35	70	1700	1700	
17.00	40	1200		Rampa di raffreddamento

**Tabella 9.1:** Rampa riscaldamento forno micropilota

Le fibre prodotte sono state studiate mediante microscopio a ioni elio (HeIM), per valutarne l'omogeneità del diametro e la morfologia della superficie.



**Figura 9.1:** HeIM immagini a differente ingrandimento delle fibre di basalto prodotte con la filiera in MoSi<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e misura del diametro medio.

In Figura 9.1b è riportato l'istogramma con la distribuzione del diametro delle fibre di basalto prodotte, su 36 misure effettuate. Il diametro medio risulta pari a 13,4μm con una deviazione standard di 1,2μm.

Nelle Figura 9.1c e Figura 9.1d la morfologia della superficie appare regolare, omogenea e priva di difetti significativi.

Nessun tipologia di problema si è riscontrato in fase di filatura. La nuova filiera fila con continuità garantendo un ottimo controllo sulla dimensione del filo. Dopo circa un'ora, la filatura è stata interrotta, si è provveduto a staccare ed analizzare la filiera che non mostra segni di degradazione a dimostrazione dell'efficienza del nuovo materiale realizzato.



**Tabella 9.2.** Filatura



**Tabella 9.3:** Fibra di basalto

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> G.L. Sheldon, Forming fibres from basalt rock, *Platin.Met.Rev.*21(1)(1977) 18–24.
- <sup>2</sup> V.P. Kumbhar, Anoverview: basalt rock fibers –new construction material, *Acta Eng. Int.* 2 (1)( 2014) 11–18.
- <sup>3</sup> Q. Liu, M.T. Shaw, R.S. Parnas, A.M. McDonnel, Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for application in transportation, *Polym. Compos.* 27 (1) (2006) 41–48.
- <sup>4</sup> N.N. Morozov, V .S.Bakunov, E.N.Morozov, L.G.Aslanova, P.A.Granovskii, V. V. Prokshin, A.A. Zemlyanitsyn, Science for ceramic production, *Glass Ceram.* 58 (3–4) (2001) 100–104.
- <sup>5</sup> S.H. Park, Y.M. Lee, K.H. Kim, S.M. Kang, Printed Circuit Board Reinforcement Structure and Integrated Circuit Package Using the Same, U.S. Patent US 1457216A, 2008.
- <sup>6</sup> T. Czigan, J. Vad, K. Poloskei, Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites, *Period. Polytech. Ser. Mech. Eng.* 49 (1) (2005) 3–14.
- <sup>7</sup> H. Kim, Thermal characteristics of basalt fiber reinforced epoxy-benzoxazine composites, *Fibers Polym.* 13 (6) (2012) 762–768.
- <sup>8</sup> P. Dhe, Molding Machine, U.S. Patent US 1457216A, 1923.
- <sup>9</sup> A. Greco, A. Maffezzoli, G. Casciaro, F. Caretto, Mechanical properties of basalt fibers and their adhesion to polypropylene matrices, *Compos.:PartB* 67 (2014) 233-238.
- <sup>10</sup> P. Jakes, M. Burda: Apparatus and process for production of mineral of glass fibres , WO 2005/009911;
- <sup>11</sup> V.B. Brik: Multifunctional apparatus for manufacturing mineral basalt fibers; US 6,647,747 (2003);
- <sup>12</sup> F. O'Brien – Bernin; J.W. Hinze: Apparatus for producing glass fibers; US 5,312,470 (1994).

ENEA  
Servizio Promozione e Comunicazione  
[www.enea.it](http://www.enea.it)

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati  
giugno 2017