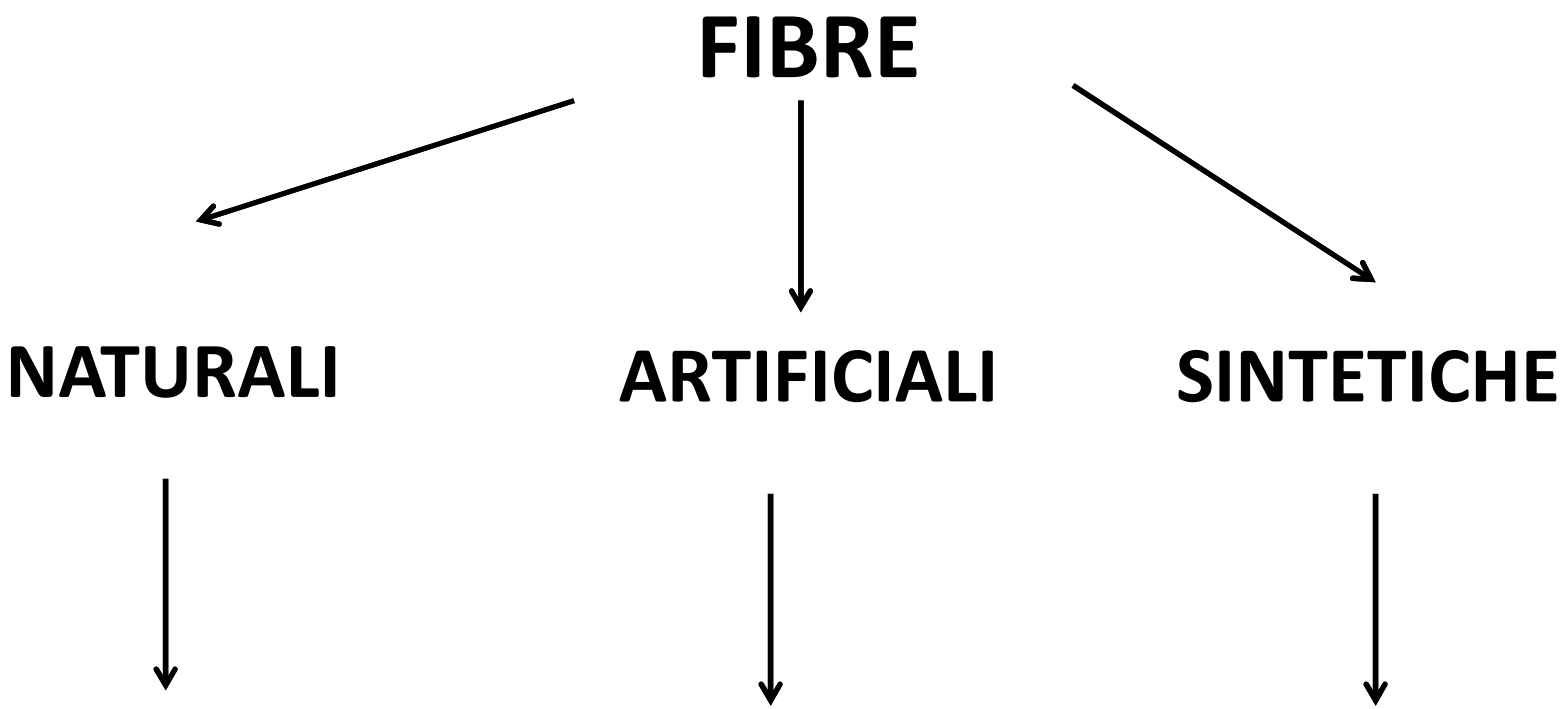
LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA Direttore Prof. I. Amboni
Via Europa, 15 - Bergamo
Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara
g.pagliara@pagliara.it

18. FIBRE INORGANICHE

PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA
Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA
Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133
Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00
C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168
www.pagliara.it - pagliara@pagliara.it - pagliaraprodottichimici@registerpec.it



Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE SINTETICHE ORGANICHE

Acriliche (Leacril) Aramidiche (Kevlar, Nomex) Poliuretaniche (Elastam)

Poliammidica (Nylon) Poliestere (Terital) Polipropilenica (Meraklon) ecc.

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE SINTETICHE INORGANICHE

METALLICHE

Boro
Acciaio
Rame
Oro
Argento

MINERALI

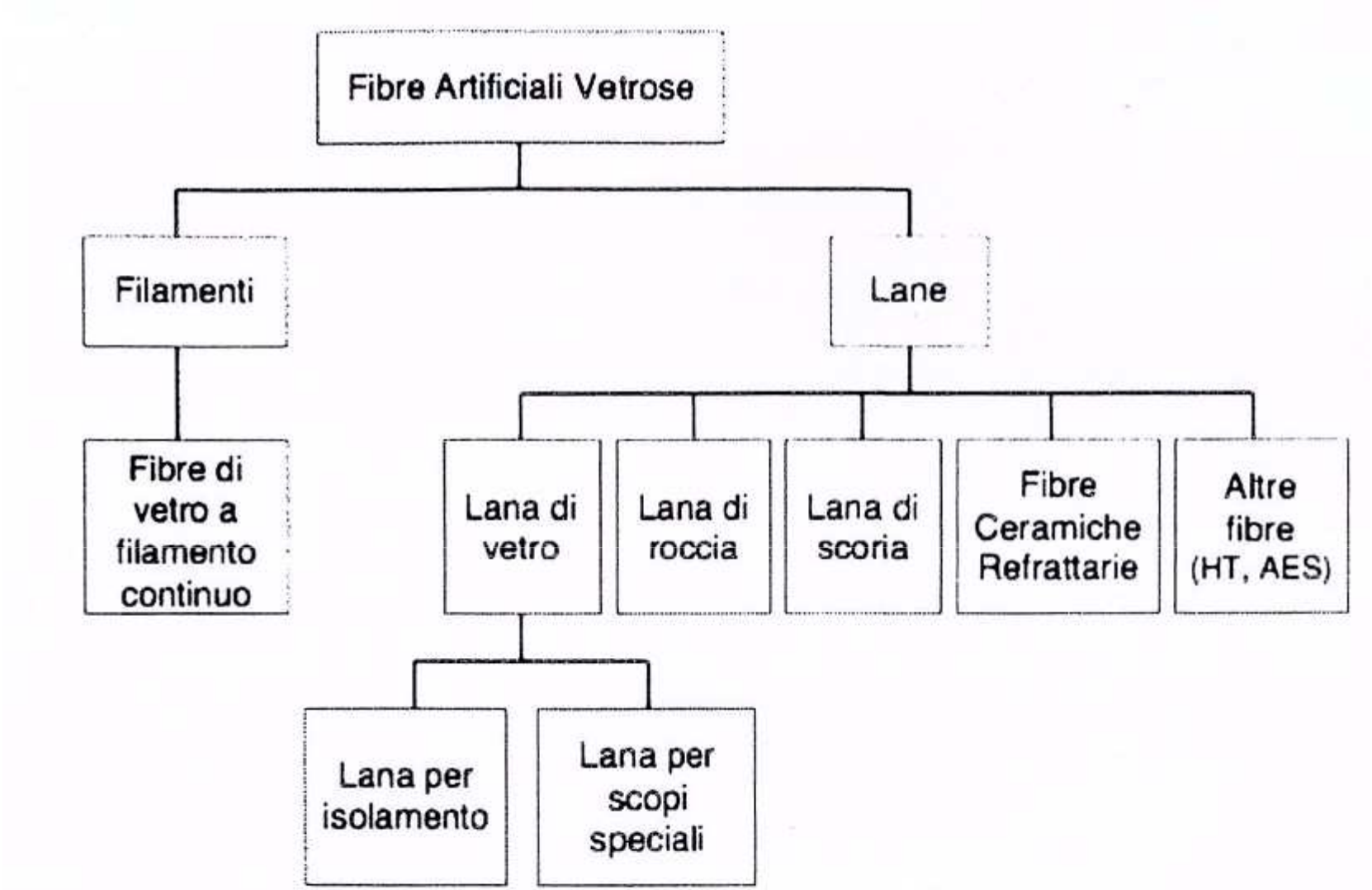
Vetro
Basalto (roccia)
Ceramiche (SiO_2, Al_2O_3, SiC, Argilla)
Carbonio
Boro

Pagliara
prodotti chimici spa

CARATTERISTICHE DELLE FIBRE CERAMICHE

- Non sono infiammabili
- Sono più resistenti e più rigide di quelle organiche
- Hanno più elevato punto di fusione e quindi resistono al calore fino a temperatura elevate
- Hanno maggiore inerzia chimica
- Si possono produrre monofili o pluribane
- La loro importanza tessile è ancora limitata mentre è grande l'impiego come rinforzo nei compositi (wickers, mat e feltri) e come isolanti termici (materassini e lane)
- Hanno lo svantaggio di una certa fragilità

Pagliara
prodotti chimici spa



- Classificazione delle Fibre Artificiali Vetrose (IARC 2001)

HT = High Temperature
AES = Alkaline Earth Silicate
IARC = International Agengy for Researc Cancer

Pagliara
prodotti chimici spa

	Filamento continuo	Lana di vetro per isolamento	Fibra di vetro per scopi speciali	Lana di roccia	Lana di scoria	FCR	AES	HTwool
SiO_2	52-75	55-70	54-69	43-50	38-52	47-54	50-82	33-43
Al_2O_3	0-30	0-7	3-15	6-15	5-16	35-51	< 2	18-24
CaO	0-25	5-13	0-21	10-25	20-43	< 1		
MgO	0-10	0-5	0-4,5	6-16	4-14	< 1		
MgO+CaO	0-35	5-18	0-25,5	16-41	24-57		18-43	23-33
BaO	0-1	0-3	0-5,5					
ZnO	0-5		0-4,5					
Na_2O		13-18	0-16	1-3,5	0-1	< 1		
K_2O		0-2,5	0-15	0,5-2	0,3-2	< 1		
Na_2O+K_2O	0-21	12-20,5			0,3-3		< 1	1-10
B_2O_3	0-24	0-12	4-11	< 1	< 1		< 1	
Fe_2O_3	0-5	0-5	0-0,4		0-5	0-1	< 1	
FeO				3-8				3-9
TiO_2	0-12	0-0,5	0-8	0,5-3,5	0,3-1	0-2		0,5-3
ZrO_2	0-18		0-4			0-17	0-6	
$Al_2O_3+TiO_2+ZrO_2$							< 6	
P_2O_5				< 1	0-0,5			
F_2	0-5	0-1,5	0-2					
S					0-2			
SO_3		0,5						
LiO_2	0-1,5	0,5						

- Composizione chimica dei diversi tipi di FAV espressa in percentuale di peso (IARC 2002); evidenziati gli ossidi alcalini ed alcalino/terrosi. si noti la loro abbondanza nelle lane minerali e la loro assenza nelle FCR (fibre ceramiche refrattarie).

FAV = Fibre Artificiali Vetrose
AES = Alkaline Earth Silikate
HTWool = High-Temperature Wool

Pagliara
prodotti chimici spa

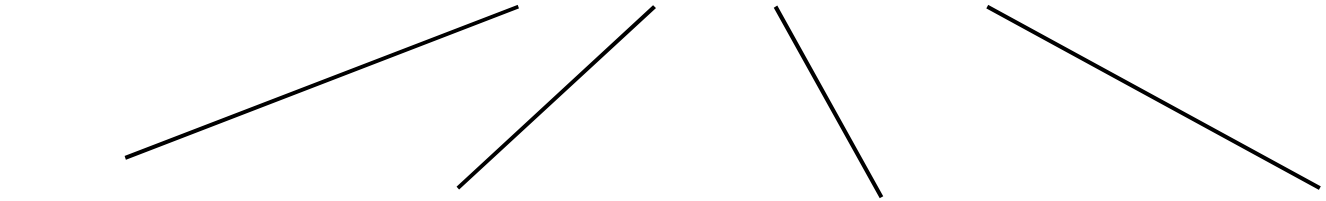
Da un punto di vista compositivo, i vetri rispetto alle ceramiche sono più alcalini. È fondamentale un equilibrio tra metalli alcalini e alcalini terrosi. Un eccesso di alcalini diminuisce la stabilità chimica ed alimenta la solubilità.

$Na_2O + K_2O + CaO + MgO + BaO$

- **> 18% = VETRO**
- **< 18% = CERAMICA**

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE DI VETRO
A FILAMENTO CONTINUO



FIBRE TESSILI

FIBRE DI RINFORZO PER COMPOSITI

FIBRE OTTICHE

FIBRE PER SCOPI SPECIALI

Pagliara
prodotti chimici spa

Fibra	Densità g/cm^3		Tenacità MPa		Modulo GPa	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Vetro	2,5	2,62	3400	4500	70	70
Carbonio	1,76	2,1	2000	7000	240	700
SiC	2,55	3,5	2000	3700	200	420
Al_2O_3	3,9	3,9	1200	1400	340	400

PER LE FIBRE:

TENACITÀ = RESISTENZA ALLA ROTTURA DEL FILATO RAPPORTATA AL TITOLO UNITARIO.
SI ESPRIME IN g/dTex o MPa.

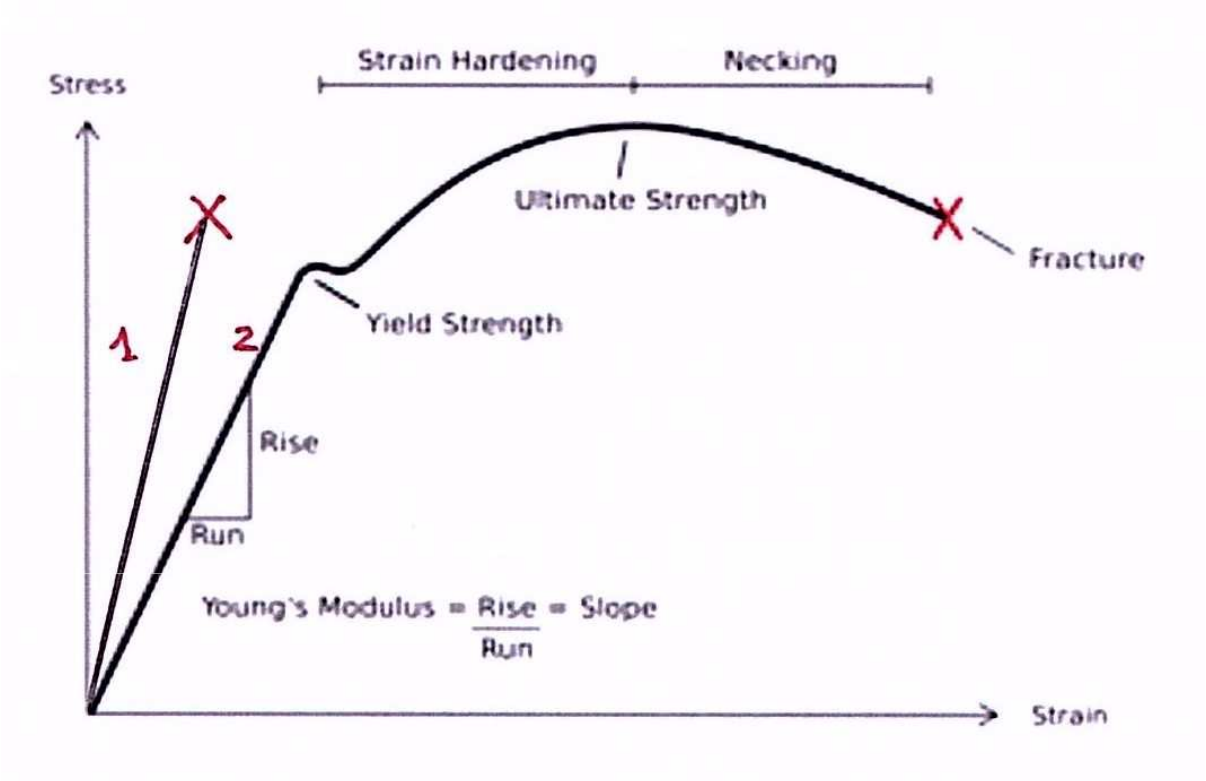
MODULO = SFORZO GPa RAPPORTATO ALLA DEFORMAZIONE $^{\Delta L}/_{L}$.

Pagliara
prodotti chimici spa

CONFRONTO CARATTERISTICHE

	Carico Statico						Carico Dinamico		Resistenza Termica	Densità
	Tenacità			Modulo			Impatto	Fatica		
	Traz.	Flessione	Compress.	Traz.	Flessione	Compress.				
Vetro	+	=	+	-	-	-	+	-	=	-
Aramidiche	=	-	-	=	=	=	=	=	-	+
Carbonio	+	+	=	+	+	+	-	+	+	=

Pagliara
prodotti chimici spa



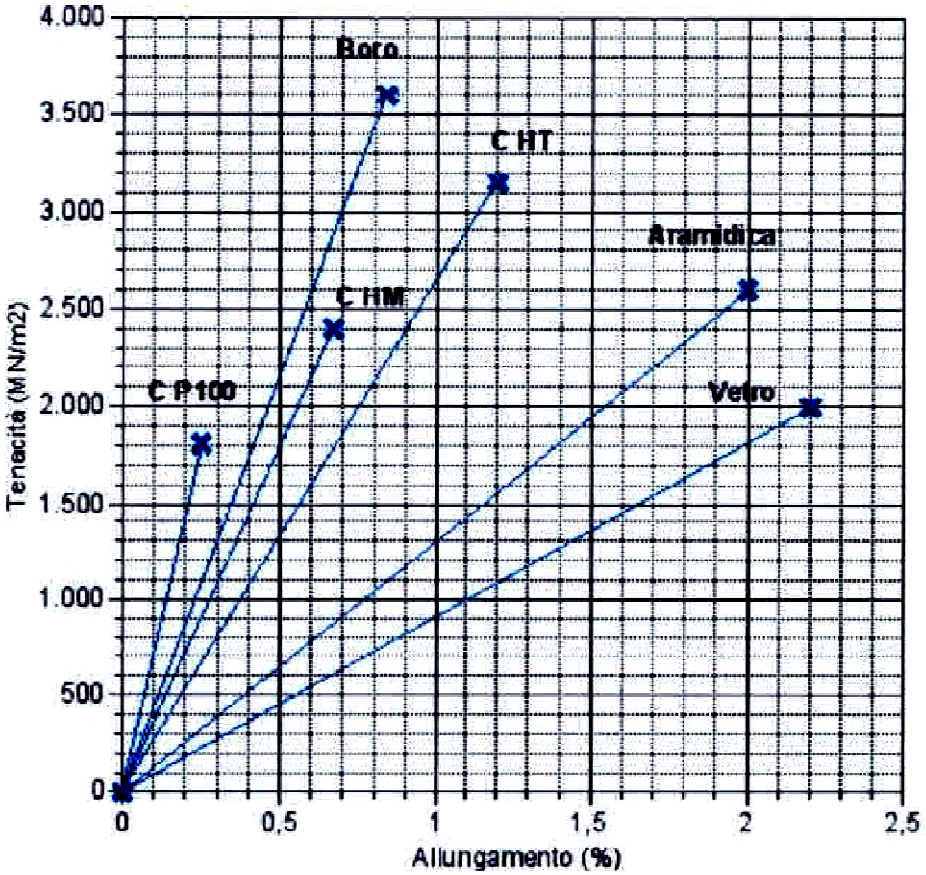
1 = Fibre inorganiche e aramidiche
2 = Fibre organiche e metalliche

Pagliara
prodotti chimici spa

CONFRONTO VALORI

	Vetro	Aramidiche	Carbonio
Densità (g/cm^3)	2,5	1,45	1,8 (2,1)
Resistenza (MPa)	2000-4000	3000	3000-5000
Modulo (GPa)	50-80	70-130	200-500
Allungamento (%)	4+5	2+4	0,5 + 1,5

Pagliara
prodotti chimici spa



Carico/allungamento per alcune fibre inorganiche

C = Carbon

HT = High Tensil (stirate)
HM = High Modulus
} da PAN

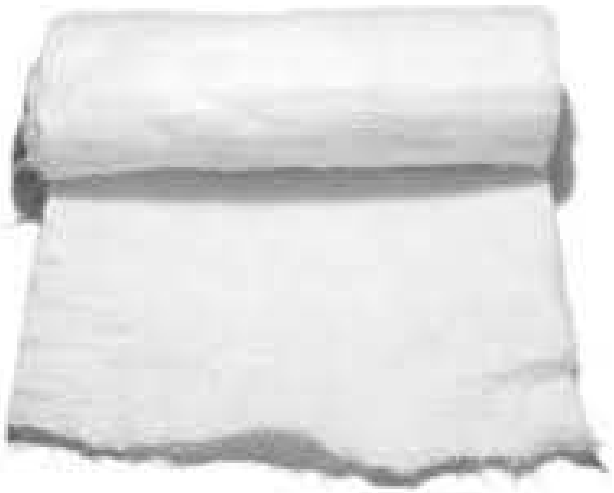
P = PITCH
} da PITCH

Pagliara
prodotti chimici spa

ROVING IN FIBRA DI VETRO

STUOIE - TESSUTO

TNT- TESSUTO NON TESSUTO



FELTRO

MAT

Pagliara
prodotti chimici spa

Pagliara
prodotti chimici spa

Glass fibers

- A variety of different chemical composition is commercially available:
  - **E glass**: (**E**lectrical) good electrical insulator, strength reasonable Modulus
  - **C glass**: (**C**orrosion) good resistance to chemical corrosion
  - **S glass**: (**S**ilica) high silica content, able to withstand higher temperatures than others

Compound	E	C	S
SiO_2	55,2	65	65
Al_2O_3	8	4	25
CaO	18,7	14	
MgO	4,6	3	10
Na_2O	0,2	8,5	0,3
B_2O_3	7,3	5	

Pagliara
prodotti chimici spa

. Typical chemical compositional ranges of representative continuous glass filament expressed as oxide (wt%)

	E-glass (high electrical resistivity)	ECR-glass (high electrical resistivity, corrosion resistant)	C-glass (acid resistant)	D-glass (low dielectric constant)	R-glass (high strength)	AR-glass (alkali resistant)	S-glass (high strength, high-temperature resistant)
SiO_2	52–56	54–62	64–68	72–75	55–65	55–75	64–66
Al_2O_3	12–16	9–15	3–5	0–1	15–30	0–5	24–25
CaO	16–25	17–25	11–15	0–1	9–25	1–10	0–0.1
MgO	0–5	0–4	2–4		3–8		9–10
BaO			0–1				
ZnO		2–5					
$Na_2O + K_2O$	0–2	0–2	7–10	0–4	0–1	11–21	0–0.2
Li_2O						0–1.5	
B_2O_3	5–10		4–6	21–24		0–8	
Fe_2O_3[a]	0–0.8	0–0.8	0–0.8	0–0.3		0–5	0–0.1
TiO_2	0–1.5	0–4				0–12	
ZrO_2						1–18	
F_2	0–1				0–0.3	0–5	

From Hartman *et al.* (1996)
[a] Total iron expressed as Fe_2O_3

Pagliara
prodotti chimici spa

- *Caratteristiche del vetro tessile*

caratteristica	*Vetro E (monobava)*	*Vetro S (monobava)*	*Vetro multibava*
peso specifico (g/cm^3)	2,55	2,49	2,5
tenacità (g/ds) condizionato	15,3	19,9	9,6
tenacità (g/ds) bagnato	15,3	19,9	6,7
allung. a rott. (%) condiz.	4,8	5,3	3,1
allung. a rott. (%) bagnato	4,8	5,3	2,2
ripresa elastica (%) da allungamento (%)	100	100	100
indice resistenza deformazione (g/ds)	320	382	310
lavoro deformazione media (g cm/ds cm)	0,37	0,53	0,15
ripresa umidità (%) (a 20 °C, 65% u. r.)	0	0	0
ripresa umidità (%) (a 20 °C, 95% u. r.)	0,3	0,3	0,3
zona di rammollimento (°C)	730	850	730

Da *Textile Wld.*, 1965, *115*, giugno.

Pagliara
prodotti chimici spa

PRODUZIONE FIBRE MINERALI

FUSIONE DIRETTA: Il fuso (di vetro, basalto, quarzo, allumina, ceramica, etc.) leggermente raffreddato ma ancora fluido, viene estruso attraverso trafile di Pt-Rh con o senza soffiaggio o stiratura. Le fibre vengono rivestite di polimeri (SIZING) per evitare che si fondano tra loro.

A seconda del metodo si produce:

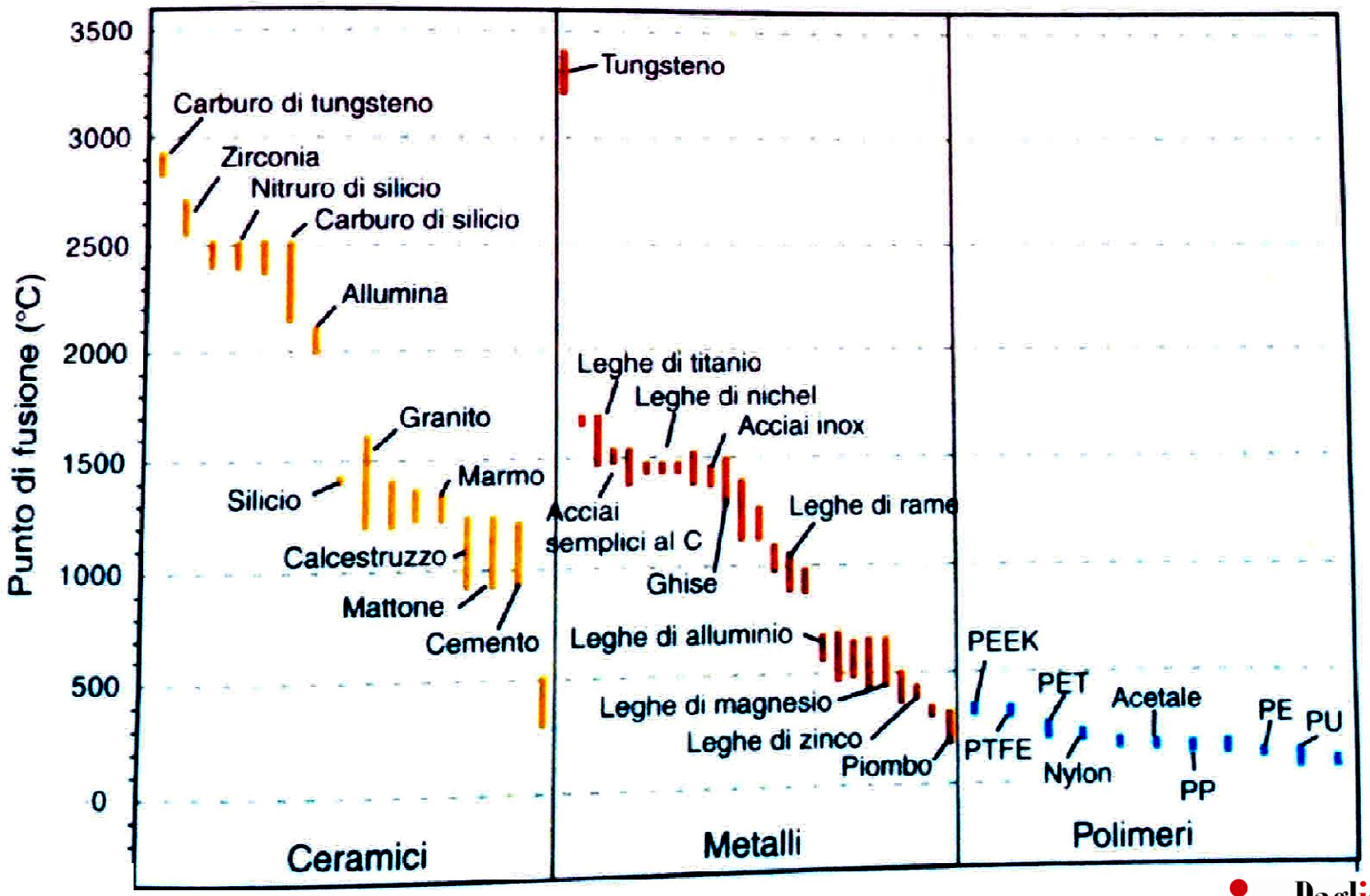
- Lana (di vetro etc.) per isolamento termico, elettrico, acustico, sotto forma di fiocco e materassini.

-Filato di vetro per tessitura di tela per uso tecnico ma anche di tendaggi e tessuti per uso domestico con il vantaggio della non infiammabilità.

-Fibra di rinforzo per compositi di materie plastiche termoplastiche e termoindurenti (vetroresina). In questo caso il SIZING serve anche per migliorare l'aderenza alla matrice polimerica.

Pagliara
prodotti chimici spa

La temperatura di fusione



Pagliara
prodotti chimici spa

Tecniche di formatura: le fibre di vetro

- Le fibre di vetro possono essere lunghe e continue o corte

- Le fibre corte si ottengono colando il fuso in uno spinner perforato rotante ad alta velocità (2.000-3.000rpm). Le fibre sono rivestite da resine e formate in "mat"

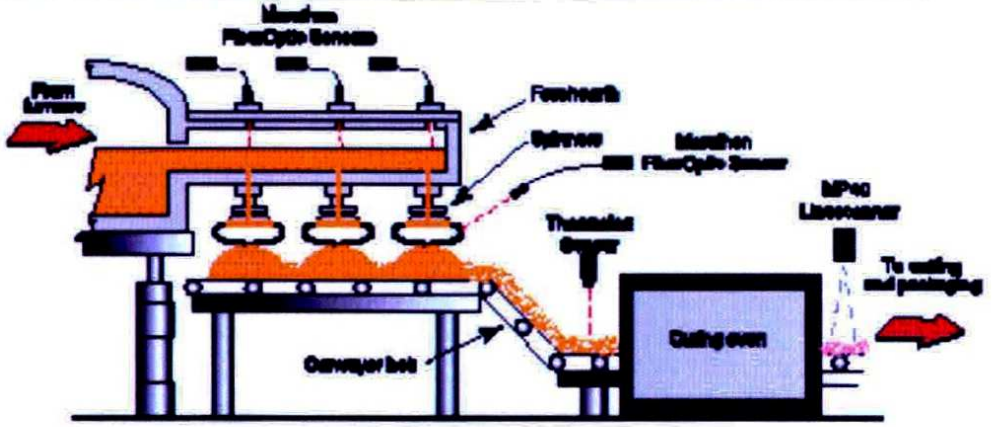
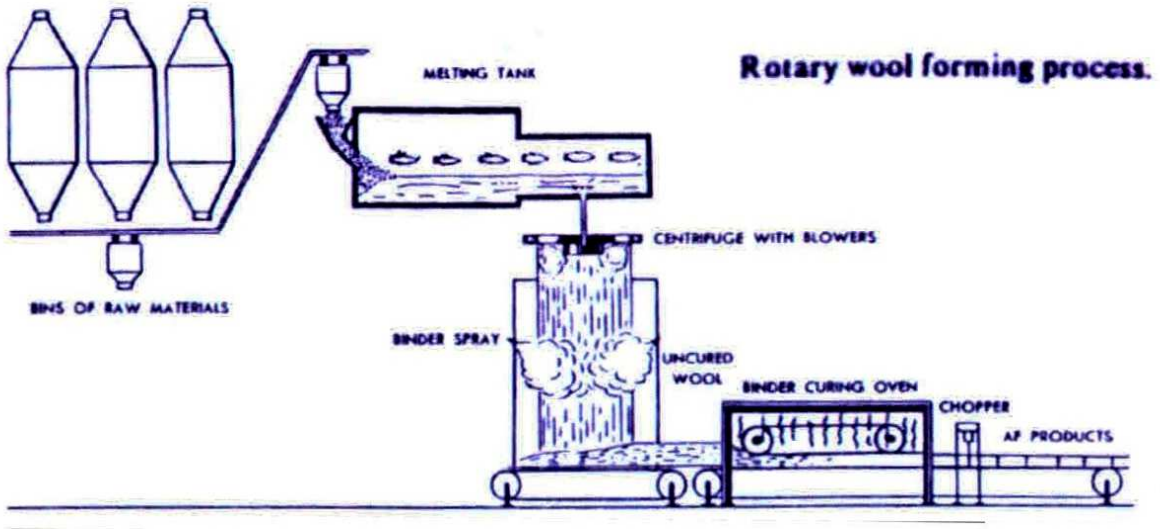


Figure 4: Glass Fiber Production (Crown Wool Process)



Pagliara
prodotti chimici spa

LANA DI ROCCIA

La roccia in questione è il basalto costituito quindi da ANORTITE+ALBITE+QUARZO+MAGNESITE, oltre eventualmente ossidi di ferro, di alluminio e altri minerali occasionali. L'impianto di produzione della lana di roccia è praticamente identico a quello della lana di vetro con la sola differenza della superiore temperatura di fusione che per la roccia è di 1400-1500°C mentre per il vetro era di 1200-1300°C.

Come per la lana di vetro, l'impiego principale della lana di roccia è come isolante termico, isolante acustico per rivestimento fonoassorbente con il vantaggio rispetto ai materiali plastici (schiume poliuretaniche, polistirolo espanso) e quelli naturali organici (sughero) di essere incombustibile.

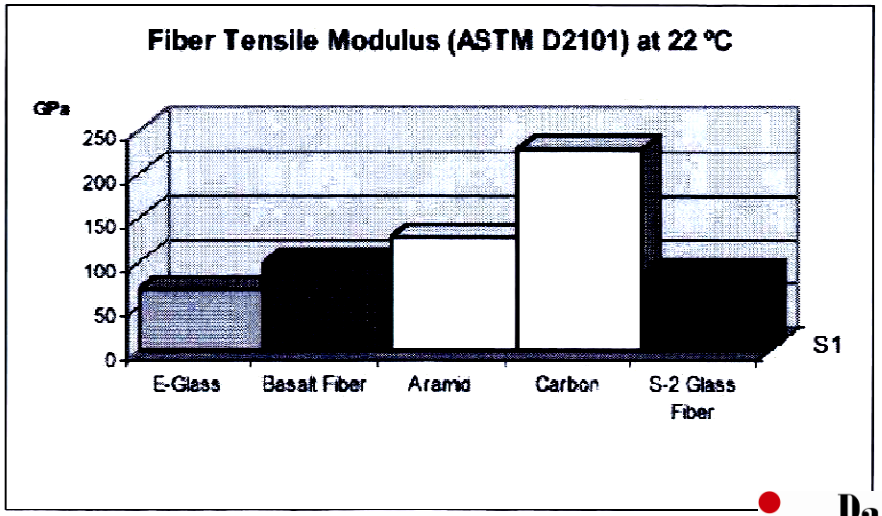
Rispetto alla lana di vetro, grazie alla sua più alta temperatura di fusione risulta impiegabile a temperature più elevate come materiale isolante subrefrattario.

Pagliara
prodotti chimici spa

Le fibre di basalto

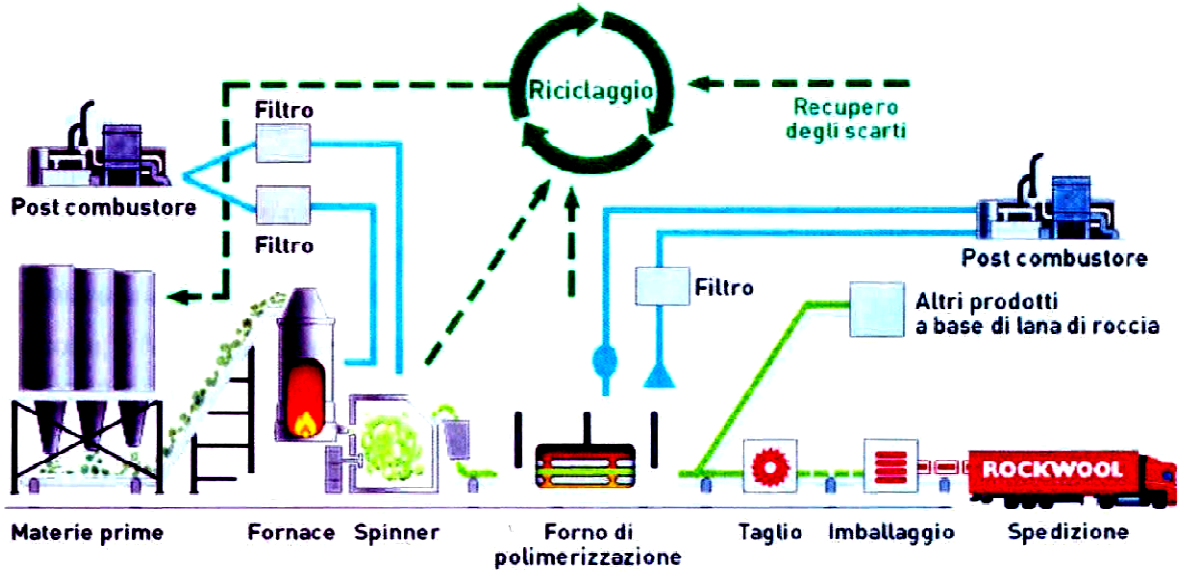
Il basalto è una roccia derivata dalla solidificazione della lava vulcanica con un punto di fusione di circa 1400°C,

Componenti chimici	Fibra di Basalto (% in peso)	Fibra di Vetro-E (% in peso)
SiO_2	51.6-57.5	52-56
Al_2O_3	16.9-18.2	12-16
Fe_2O_3	4.0-9.5	≤ 0.3
CaO	5.2-7.8	16-25
MgO	1.3-3.7	0-5
Na_2O	2.5-6.4	0.8
TiO_2	1.1	-
K_2O	0.8-4.5	0.2-0.8
B_2O_3	-	5-10
F	-	0.3



Pagliara
prodotti chimici spa

PROCESSO PRODUTTIVO LANA DI ROCCIA



Il processo produttivo utilizzato da ROCKWOOL è molto simile all'azione naturale dei vulcani. Le materie prime e il coke, dopo essere state pesate e dosate nelle giuste proporzioni, vengono convogliate automaticamente nel cubilotto tramite un nastro trasportatore.

Qui si assiste alla fusione della roccia vulcanica, che si trasforma in roccia fusa (melt), la quale viene trasformata in fibre e spruzzata di resina ed olio, per rendere il materiale stabile e idrorepellente. La falda di lana di roccia viene quindi distribuita tramite un pendolo su un tappeto che viene in seguito fatto passare in un forno di polimerizzazione (a una temperatura di circa 200°) al fine di consentire l'indurimento del legante e stabilizzare il materiale per la lavorazione finale in una grande varietà di prodotti. Il materiale viene quindi tagliato a misura ed imballato.

Una serie di apparecchiature ambientali (filtri, preriscaldatori, postbruciatori e altri sistemi di depurazione e raccolta) fanno di questo "vulcano artificiale" un processo controllato e responsabile dal punto di vista ambientale.

Pagliara
prodotti chimici spa

Confronto tra fibre di basalto e altri rinforzi

Properties	SI Units	Basalt Filaments	Fiberglass	Silica Filament
Thermal				
Maximum application temperature	(°C)	982°	650°	1100°
Sustained operating temperature	(°C)	820°	480°	1000°
Minimum operating temperature	(°C)	-260°	-60	-170°
Thermal conductivity	(W/m K)	0.031-0.038	0.034-0.04	0.035-0.04
Melting temperature	(°C)	1450°	1120°	1550°
Virtification conductivity	(°C)	1050°	600°	1300°-1670°
Glow loss	(%)	1.91	0.32	1.75
Thermal expansion coefficient	(ppm/ °C)	8.0°	5.4°	0.05°
Physical/Mechanical				
Density	(g/cm3)	2.75	2.6	2.15
Filament diameter	(microns)	9-23	9-13	9-15
Tensile strength	(M Pa)	4840	3450	4750
Compression	(psi)	550,000	440,000	510,000
Elastic modulus	(G Pa)	89	77	66
Linear expansion coefficient	(x10 /K)	5.5	5	0.5
Elongation at break	(%)	3.15	4.7	1.2
Absorbtion of humidity (65%RAH)	(%)	<0.1	<0.1	<0.1
Stability at tension (20 C°)	(%)	100	100	100
Stability at tension (200 C°)	(%)	95	92	94
Stability at tension (400 C°)	(%)	82	52	80

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE CERAMICHE

Si usano come rinforzo nei compositi per applicazioni particolari come l'aerospaziale o per compositi utilizzati ad altissima temperatura, freni compresi.
I materiali impiegati sono BORO, CARBURO DI SILICIO, ALLUMINA, ZIRCONIA oltre che CARBURO DI BORO, NITRURO DI SILICIO E NITRURO DI BORO.
Naturalmente il problema produttivo è la elevatissima temperatura di fusione.
Pertanto si sono sviluppati metodi di produzione con processo SOL-GEL o per deposizione di vapori (PVD, CVD) su filo di tungsteno o di carbonio.

Pagliara
prodotti chimici spa

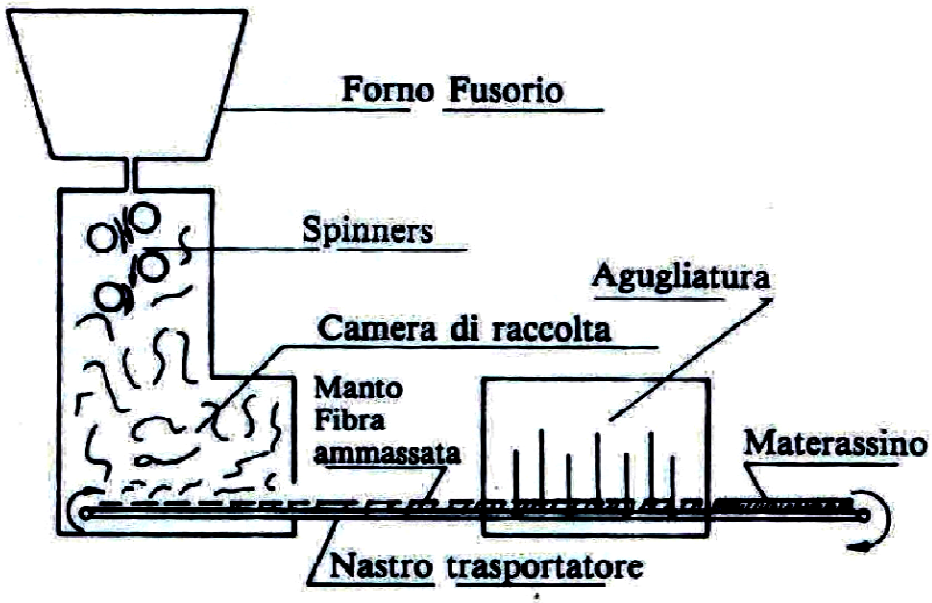
PRODUZIONE MATERASSINI

Materassini

Vengono confezionati ammassando immediatamente dopo la formazione i filamenti di fibra.

Si distinguono ovviamente dalla temperatura limite d'impiego in funzione dell'analisi chimica costituente la fibra e quindi dalla densità e dallo spessore del materassino.

Riportiamo lo schema della produzione normale.



(da R. Ganz e W. Krönert, 1982)

· Schema di processo per produzione di materassini in fibra ceramic (Metodo Spinning).

Pagliara
prodotti chimici spa

PRODOTTI TESSILI IN FIBRA CERAMICA “TESPE”

Pagliara
prodotti chimici spa

Tessili in Fibra Ceramica

Corde – Trecce – Calze (/it/prodotti/tessili-tecnici/prodotti-tessili-in-fibra-ceramica/corde-trecce-calze)

Filotti Ritorti, Corde Tricotee, Calze e Guaine Isolanti, Dielettriche…

Pagliara
prodotti chimici spa

Componenti base di **FIBRA CERAMICA - 1100 °C** "TESPE"

SiO_2	50-60%
Al_2O_3	30-50%
NaOH	0,1%
Fe_2O_3	0,04%
Leachable Chlorides	-10 ppm

Pagliara
prodotti chimici spa

Componenti base dei prodotti tessili in Fibra Ceramica

Fibra Ceramica Refrattaria	circa 80%
Fibra Organica di Supporto	circa 20%
Rinforzo con Filo di Vetro o di Acciaio	

Caratteristiche dei prodotti tessili in Fibra Ceramica

Buona stabilità alle alte temperature

Eccellente resistenza agli shock termici

Buona stabilità dimensionale

Bassa densità

Buona resistenza meccanica

Bassa conduttività termica

Incombustibile dopo decomp. delle fibre organiche

Buona resistenza chimica

Buona resistenza all'abrasione

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE CERAMICHE REFRATTARIE (FCR)

Si usano come isolanti termici per temperature di oltre 1000°C con punte fino a oltre 2000°C con tipi speciali.
Vengono prodotte per lo più in forma di fiocco e di materassini o lastre e, più raramente, di fili per cordami e tessuti.
Per composizione si distinguono i seguenti tipi.

- **FIBRE DI CERAMICA SILICE ALLUMINOSA**
  - **STANDARD (Al_2O_3~45%) per T < 1260°C**
  - **HIGHDUTY (Al_2O_3~60%) per T di 1400 – 1450°C**
  - **ALTO ALLUMINOSE (Al_2O_3~95%) per T < 1600°C**
  - **SILICE PURA (SiO_2~100%) per vetrerie**

- **FIBRE DI OSSIDO DI ZIRCONIO**

- **FIBRE DI OSSIDO DI ALLUMINIO**

- **FIBRE DI CARBURO DI SILICIO**

Pagliara
prodotti chimici spa

PRODUZIONE DELLE FCR

A) **METODO DA FUSO**
per estrusione da filiera centrifuga ed eventuale soffiaggio con gas e vapore ad alta velocità.

b) **METODO A FREDDO SOL-GEL DA PRECURSORI IDROLIZZABILI**
Per filatura di soluzioni colloidali con particelle inferiori a 0,1 µm con conseguente cristallizzazione del filato. Si sono così ottenute fibre di composti refrattari che fondono a T elevatissime o che si decompongono a T di fusione e per es.: SiC, Al_2O_3, $Al_2O_3 \bullet ZrO_2$, $Al_2O_3 \bullet SiO_2$, $Al_2O_3 \bullet B_2O \bullet SiO_2$, $Al_2O_3 \bullet SiO_2 + 2\% B_2O_3$, $ZrO_2 \bullet SiO_2$, $SiO_2 \bullet 2Al_2O_3 + 2\% B_2O_3$, TiO_2.

c) **DA DEGRADAZIONE TERMICA DI FILATO ORGANICO (per es. PAN) fino a carbonizzazione e gratificazione a fibra di carbonio.**

c) **METODO CVD su fibra di Carbonio, Boro, Tungsteno.**

Pagliara
prodotti chimici spa

Principali settori d'impiego delle FAV (MMVF)

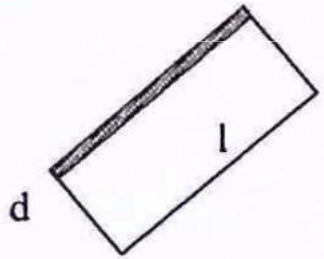
LANE MINERALI	FIBRE CERAMICHE	FILAMENTI CONTINUI	FIBRE PER SCOPI SPECIALI
Edilizia (isolamento termoacustico)	Industria ceramica (forni)	Tessile	Filtri ad alta efficienza
Industria (isolamento impianti di processo)	Fonderie – trattamento primario metalli	Plastici rinforzati	Isolamento aerospaziale
Industria (settore del caldo e del freddo)	Industria petrolchimica (cracking), centrali termoelettriche	Se policristallini, produzione tessili fino a 1600°C	
Applicazioni speciali (barriere acustiche, cabine, schermi)	Industria aeronautica	**Fibre ottiche**	
Vetroresina	Processi chimici generali	Vetroresina	Processi chimici generali
Trasporti (isolamento termoacustico)	Per isolare processi ad alte temperature (fino a 1600°C)		
	Costruzioni navali In tutti i processi con caldaie/forni		

MMVF = Man-Made Vitreous Fiber
FAV = Fibre Artificiali Vetrose

Pagliara
prodotti chimici spa

DEFINIZIONE FIBRA
RESPIRABILE

PARTICELLA ALLUNGATA CON RAPPORTO
LUNGHEZZA/DIAMETRO ≥ 3:1



l/d>3

d< 3 µm

l > 5 µm

Pagliara
prodotti chimici spa

Tipo di fibre	Diametro nominale (micron)	Metodo produttivo
Filamento continuo	6 – 24	Trafilatura
Lane isolanti (vetro, roccia, scoria)	2 – 9	Centrifugazione - Centrifugazione/Soffiatura
Fibre refrattarie (ceramiche e altre)	1,2 – 3	Soffiatura/filatura
Fibre speciali (microfibre di vetro)	0,1 – 3	Attenuazione di fiamma

- Classificazione delle FAV (OMS, 1988).

OMS = Organizzazione Mondiale Sanità

Pagliara
prodotti chimici spa

Recentemente è stato diagnosticato un rischio di cancerogenità per le fibre artificali vetrose refrattarie.
In particolare la OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) ha definito come respirabili tutte quelle particelle con diametro inferiore a 3 µm e rapporto dimensionale L/D superiore a 3 con L massimo 5 µm.
Dipende invece dalla composizione chimica e minerologica la biopersistenza, la biotolleranza e la biopatogenicità.
In conclusione per le FAV il regolamento CLP raffigura la classificazione esposta nella successiva slide.

Pagliara
prodotti chimici spa

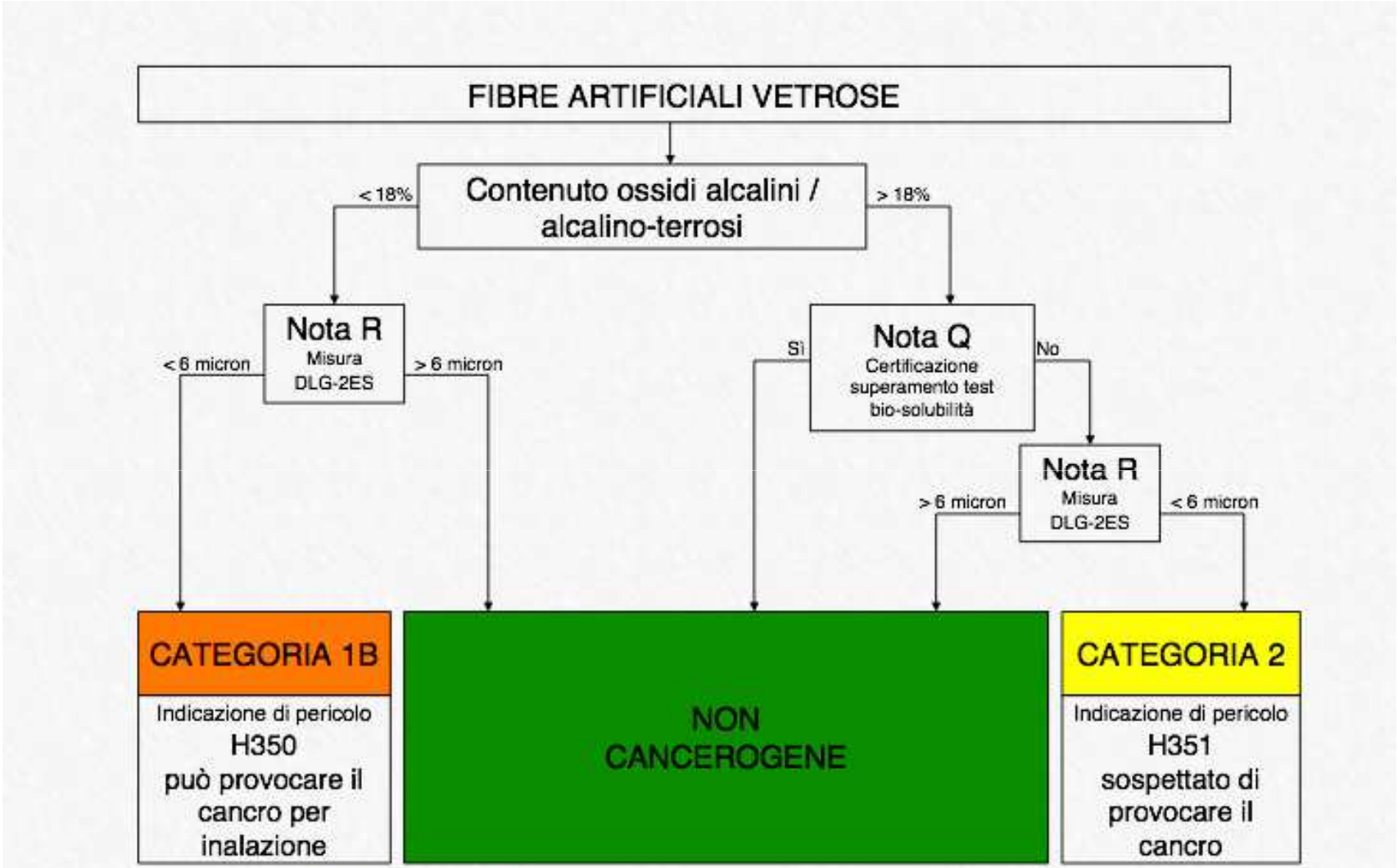


Figura 2 - Flowchart per la classificazione di cancerogenicità delle FAV ai sensi del regolamento CLP

Pagliara
prodotti chimici spa

	Descrizione	Etichettatura
Categoria 1A	sostanze note per gli effetti cancerogeni sugli esseri umani	Pericolo
Categoria 1B	sostanze con un presunto potenziale cancerogeno sugli esseri umani	Pericolo
Categoria 2	sostanze da considerare con sospetto per i possibili effetti cancerogeni sugli esseri umani	Attenzione

Tabella 3 - Classificazione di cancerogenicità e relativa etichettatura secondo il regolamento CLP

Classificazione Fibre minerali vetrose artificiali: confronto tra vecchia classificazione e CLP

Tipo di fibra vetrosa artific	simbolo	Class.	Note relative alla sostanza	simbolo	Class.	Frasi di rischio
Fibre ceramiche refrattarie orientazione casuale ($Na_2O+K_2O+CaO+MgO+BaO$) pari o inferiore al 18% in peso		Canc cat 2 R49. può provocare il cancro per inalazione S45 S 53	AR		Pericolo Canc. Cat. 1B	H350i Può provocare il cancro se inalato P201 P202 P281 utilizzare il DPI richiesto P308+p313 P405 P501
Lane(vetro.roccia e scoria) orientazione casuale ($Na_2O+K_2O+CaO+MgO+BaO$) superiore al 18% in peso		Canc. Cat. 3 R40 possibilità di effetti irreversibili S36/37	AQR		Attenzione Canc. Cat.2	H351 sospettato di provocare il cancro P201 P202 P281 utilizzare il DPI richiesto P308+p313 P405

Pagliara
prodotti chimici spa

Fibre di "nuova generazione"

In anni recenti, l'industria ha sviluppato alcune nuove fibre che hanno proprietà analoghe a prodotti più vecchi ma sono meno biopersistenti. Alcuni esempi di queste nuove fibre sono lane di silicati alcalino terrosi (AES - X 607) e lane ad alto tenore di allumina e basso tenore di silice (HT wools) (vedi monografia IARC n. 81/2002).

Questa grande varietà delle composizioni chimiche ha portato alla presenza sul mercato di numerose nuove formulazioni di MMVFs; nella tabella 4 (Marconi 2004) vengono messe a confronto le composizioni delle fibre vetrose tradizionali (lane minerali - vetro, roccia, scoria - fibre ceramiche refrattarie - FCR) e quelle di "nuova generazione".

Nomenclatura:	11	A	C	21	F	G	34	22	RCF 1	X 607	Isofrax
Classe:	Vetro	Vetro	Vetro	Roccia	Roccia	Roccia	Roccia	Scoria	FCR	FCRsos (1)	FCRsos (1)
Componenti											
SiO_2	63,4	65	61,7	46,2	56,3	60,1	38,9	38,4	47,7	58,3	76,2
Fe_2O_3/FeO	0,3	0,1	0,1	6,4	0,3	6,1	6,7	0	1	0,1	0,3
TiO_2	0,06	0,02	0,02	3	0,1	0,05	2,1	0,5	2-1	0,05	0,08
Al_2O_3	3,9	1,9	1	13	3,2	0,4	23,2	10,6	48	1,3	1,4
CaO	7,4	7,4	7,2	16,9	26,1	18,8	15	38	0,07	38,7	0,2
MgO	2,8	2,6	2,9	9,3	6,4	8,3	9,6	9,9	0,08	0,4	21,5
Na_2O	15,4	16,1	16,1	2,6	3,2	5,5	1,9	0,4	0	0,3	0,07
K_2O	1,3	0,7	0,6	1,3	0,7	0,2	0,8	0,5	0,2	0,1	0,1
B_2O_3	4,5	4,7	9,2	0	0	0	ND	0	0,01	0	0
P_2O_5	0	1,1	1,1	0,4	2,9	0,08	ND	0	0,1	0,4	0,03
SO_3	0,3	0,03	0,2	0,2	0	0,05	ND	1,8	0	0	0
Cr_2O_3	0	0	0	0	0	0	ND	0	0,03	0	0
MnO	0,01	0	0,01	0,2	0	0	ND	0,7	0	0	0,01
ZrO_2	0	0	0	0	0	0	ND	0	0,1	0	0

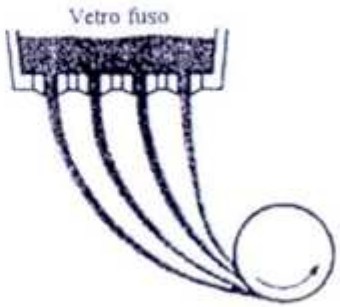
ND - non disponibile

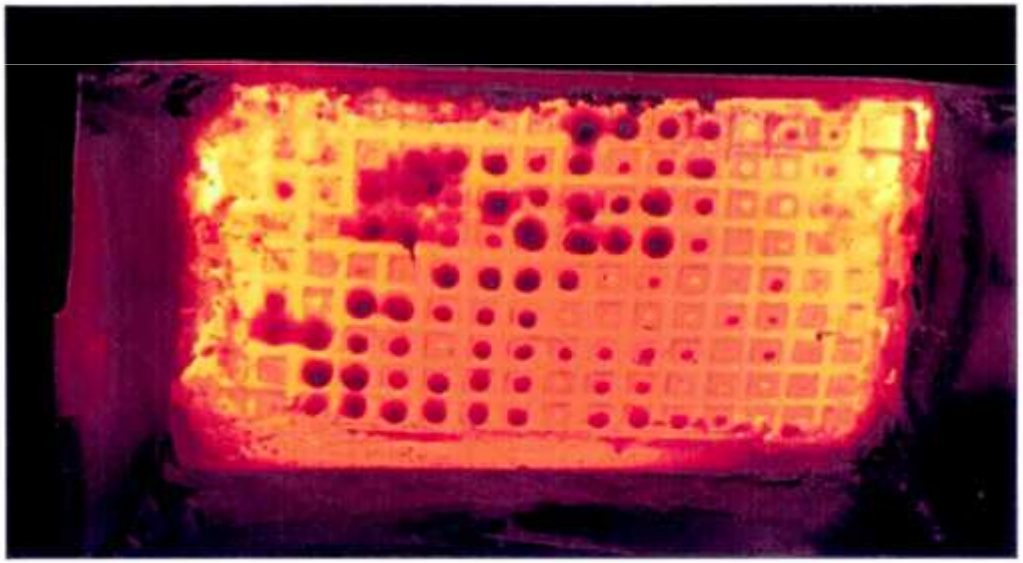
(1) - fibre sostitutive di nuova formulazione

Pagliara
prodotti chimici spa

Fibre lunghe

- Le fibre lunghe si ottengono per tiraggio meccanico dal fuso attraverso filiere in platino.





Pagliara
prodotti chimici spa

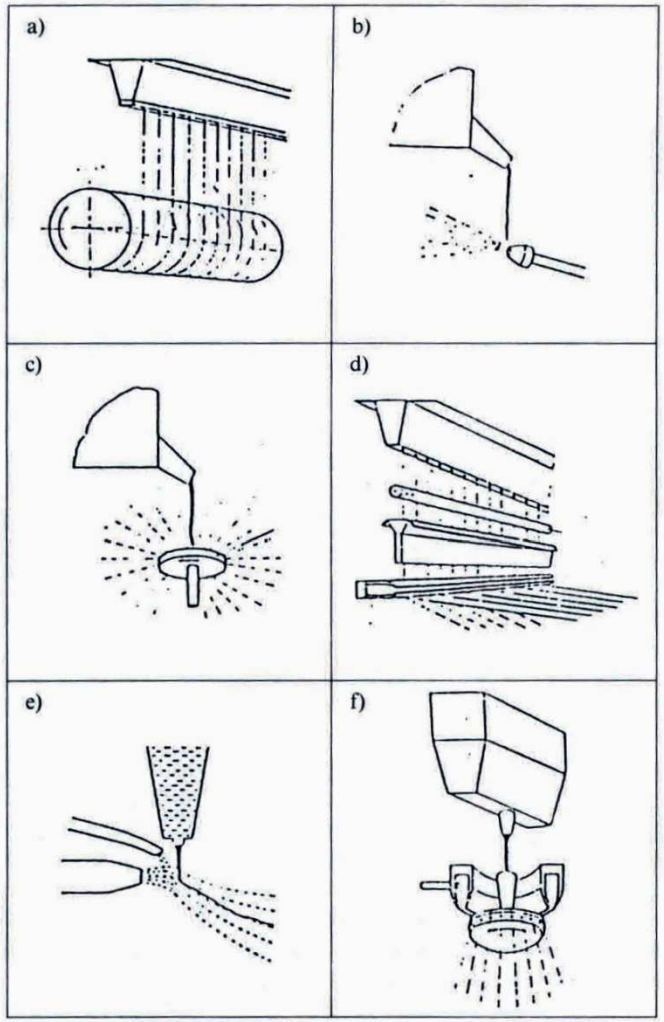
SIZING

Dopo la filatura, le fibre inorganiche e quindi anche le fibre di vetro da utilizzare nei materiali compositi polimerici PMC, vengono apprettate (SIZING) per evitarne la saldatura e trattate per migliorare l'adesione con la matrice da rinforzare.

PMC = Polymer Matrix Composite

Pagliara
prodotti chimici spa

ALTRI METODI DI PRODUZIONE



- Metodi di produzione fibre da masse fuse.
  a) Estrusione; b) soffiaggio; c) centrifugazione; d) estrusione-soffiaggio;
  e) soffiaggio-soffiaggio; f) centrifugazione-soffiaggio.

(da A. Ranieri, 1983)

Pagliara
prodotti chimici spa

Temperatura di fusione

Vetro	1100-1300°C
Roccia (Basalto)	1400-1500°C
Ceramica	1500-1850°C
Silice	1700-1800°C
Allumina	2100°C

I filamenti ottenuti hanno diametro di 5-10 µm a seconda del metodo di filatura, stiro e soffiaggio.

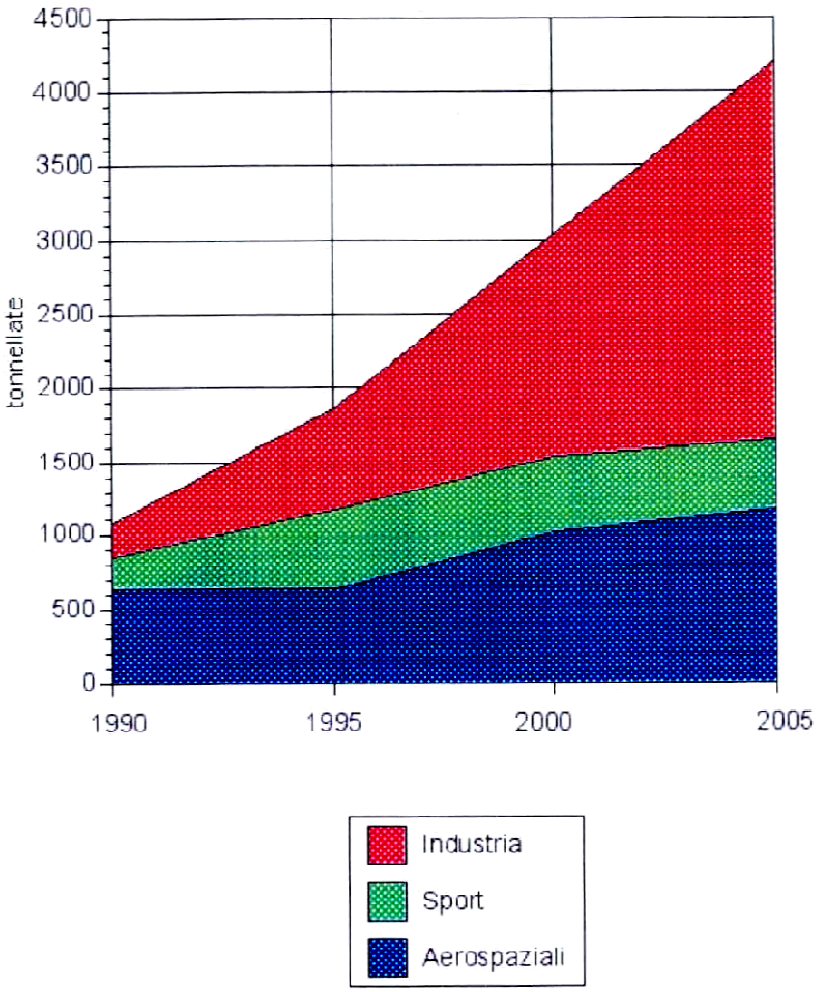
Pagliara
prodotti chimici spa

Breve storia di una fibra rivoluzionaria

- Thomas Edison nel 1878 fu il primo a convertire le fibre di cellulosa in fibre di carbonio per ricavare il filamento delle lampadine a indandescenza
- dopo il 1910 il filamento di carbonio venne sostituito da un filamento in tungsteno
- Negli anni 50 si riaccende l'interesse per le fibre refrattarie con l'avvento della propulsione a razzo e con la ricerca militare e aerospaziale
- 1960 sviluppo delle tecnica di "hot stretching"

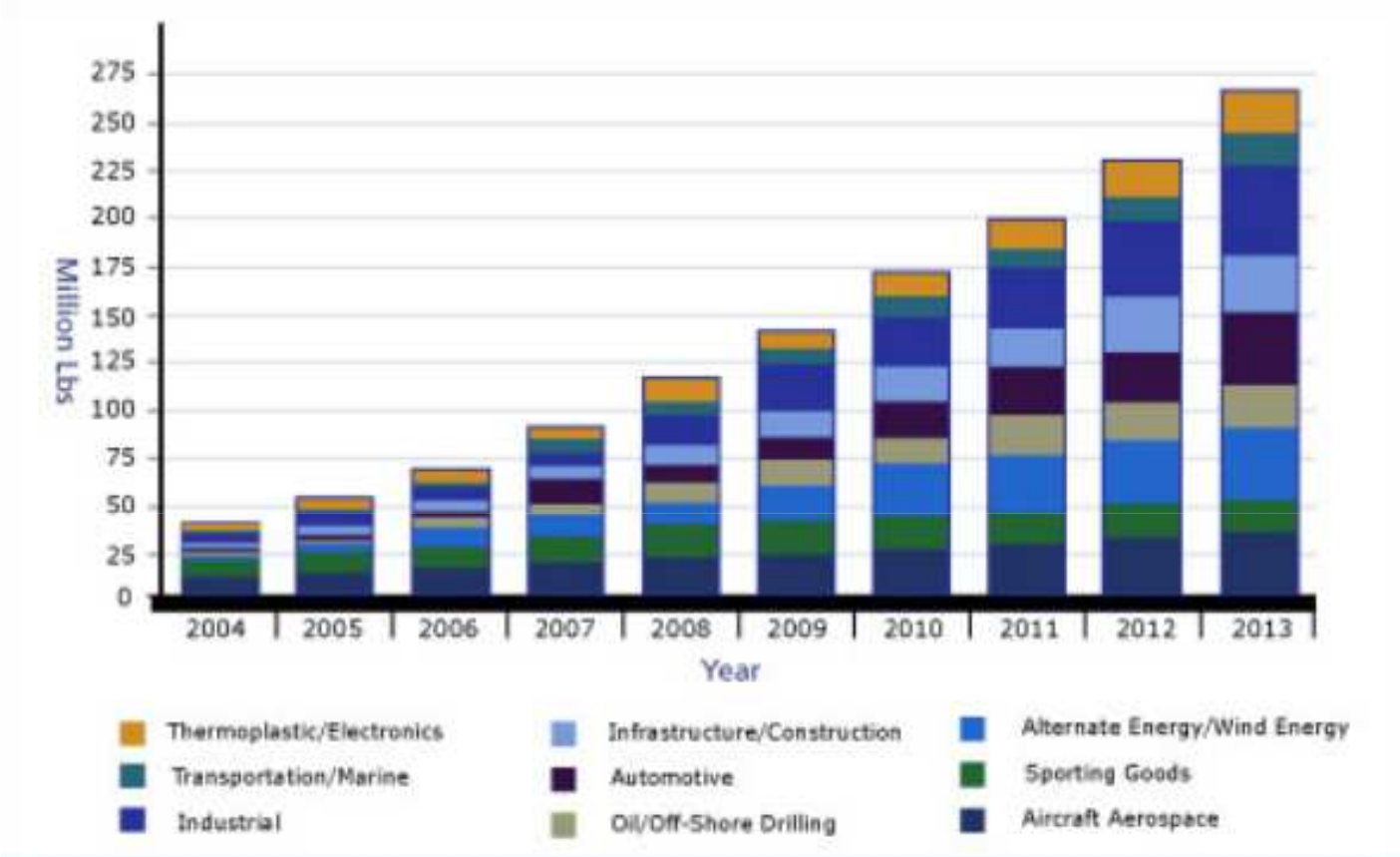
Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE DI CARBONIO



2: **evoluzione dei principali mercati (Europa)**

Pagliara
prodotti chimici spa



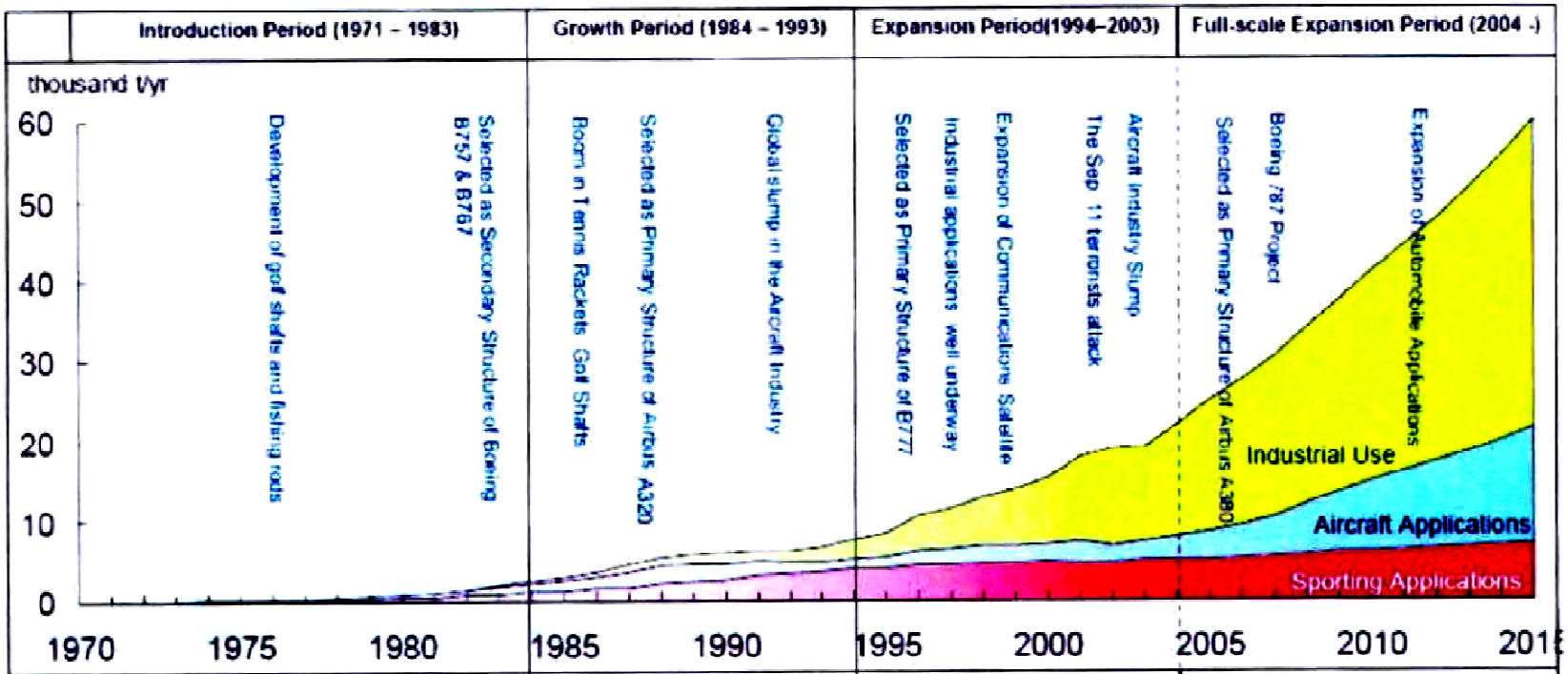
MERCATO EUROPEO

Pagliara
prodotti chimici spa

Suddivisione dei consumi di fibre di carbonio: applicazioni nell'industria (1999)

Pagliara
prodotti chimici spa

Trend mondiale fibra di carbonio



Pagliara
prodotti chimici spa

Confronto tra fibre di carbonio e vetro

Fibra	Densità (g/cm^3)	Modulo a trazione (GPa)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo a trazione specifico (MN*m/kg)	Resistenza a trazione specifico (MN*m/kg)	Coefficiente di espansione termica (10^{-6} m/m°C)
E-glass	2.54	72	2400	29	0.95	2.8
S-glass	2.49	86	4300	34	1.7	5
Carbon HS (PAN)	1.76	228	3500	129	2	-0.1 ÷ -0.5
Carbon HM (PAN)	1.77	390	3100	220	1.7	0.5 ÷ -1.2
Carbon UHM (PAN)	1.85	440	2000	237	1.08	-0.1 ÷ -0.5
Carbon P55 (Pitch)	2.0	380	1900	190	0.95	-0.9
Carbon P100 (Pitch)	2.15	690	2200	321	1.02	-1.6

HS = HIGH STRENG (Stirato)
HM = HIGH MODULUS
UHM = ULTRA HM
P = DA PECE

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE DI CARBONIO

Si producono per carbonizzazione di fibre di un precursore organico:

Poliacrilonitrile – si ottengono fibre di carbonio turbostratiche caratterizzate da una elevata resistenza alla trazione.

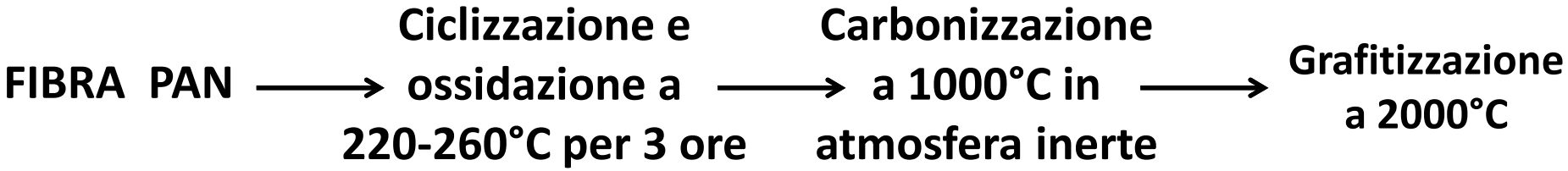
Bitume/Pece – si ottengono fibre di carbonio grafitiche caratterizzate da elevato modulo di young ed alta conducibilità termica. Questo metodo è il più rapido e non richiede la tensione dei filamenti durante la carbonizzazione e grafitizzazione.

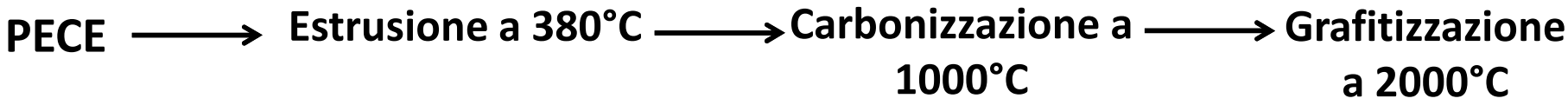
Rayon – per carbonizzazione e grafitizzazione del filato (metodo non più praticato).

Turbostratica = parzialmente cristallizzata.

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRA DI CARBONIO DA PAN E DA PECE

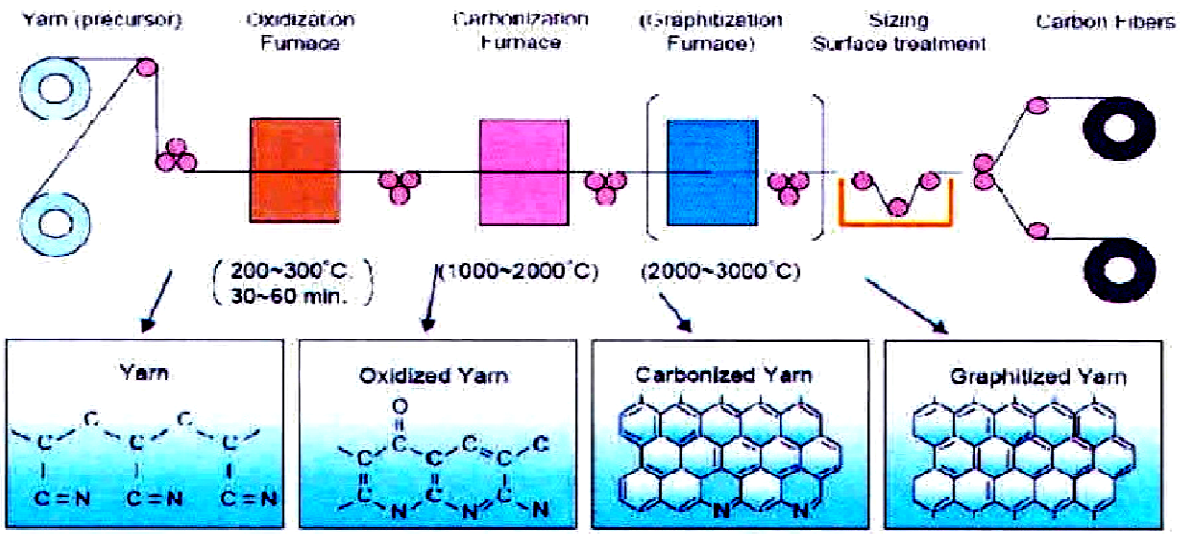




Pagliara
prodotti chimici spa

Fibra di carbonio

❑ La fibra di carbonio è prodotta attraverso processi d'ossidazione e carbonizzazione di un precursore organico ricco di carbonio già in forma di fibra. Il precursore più utilizzato è il poliacrilonitrile (PAN)

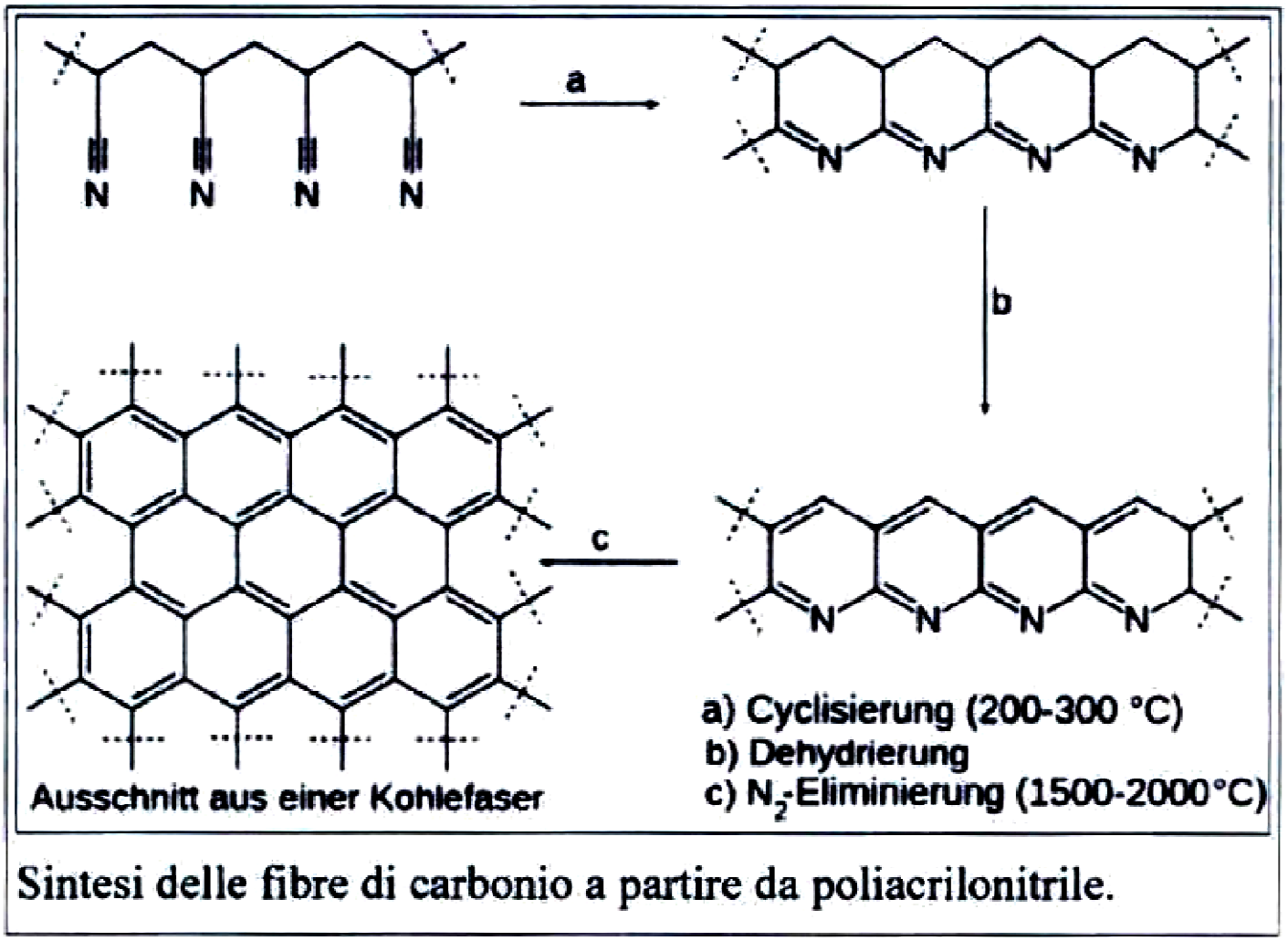


❑Variazioni durante il processo di carbonizzazione permettono di produrre carbonio con diverse caratteristiche (alta resistenza o alto modulo).

❑Una volta prodotta la fibra di carbonio viene sottoposta ad un trattamento superficiale applicando un appretto chimico (SIZING) che aumenti l'adesione della resina alla fibra e per proteggere durante le lavorazioni successive.

Pagliara
prodotti chimici spa

Sintesi e struttura delle FC da PAN



Sintesi delle fibre di carbonio a partire da poliacrilonitrile.

Pagliara
prodotti chimici spa

Caratteristiche delle fibre di CARBONIO

	DA PAN	DA PECE
TENACITA' (GPa)	1,8 - 7,0	1,4 - 3,0
MODULO ELASTICO (GPa)	230 - 540	140 - 820
ALLUNGAMENTO A ROTTURA (%)	0,4 - 2,4	0,2 - 1,3
DENSITA' (g/ml)	1,75 - 1,95	2,0 - 2,2

L'oscillazione dei valori dipende dalla temperatura di grafitizzazione

Pagliara
prodotti chimici spa

Impieghi delle FIBRE DI CARBONIO (2015)

USI INDUSTRIALI per rinforzo di materiali compositi	**55%**
USI AEREOSPAZIALI E MOTORISTICI per compositi più leggeri dei metalli	**30%**
USI SPORTIVI E DILETTEVOLI (Canoe, sci, mazze da golf, canne da pesca, chitarre, orologi, etc.)	**15%**

Produzione mondiale annua ~ 160.000 T

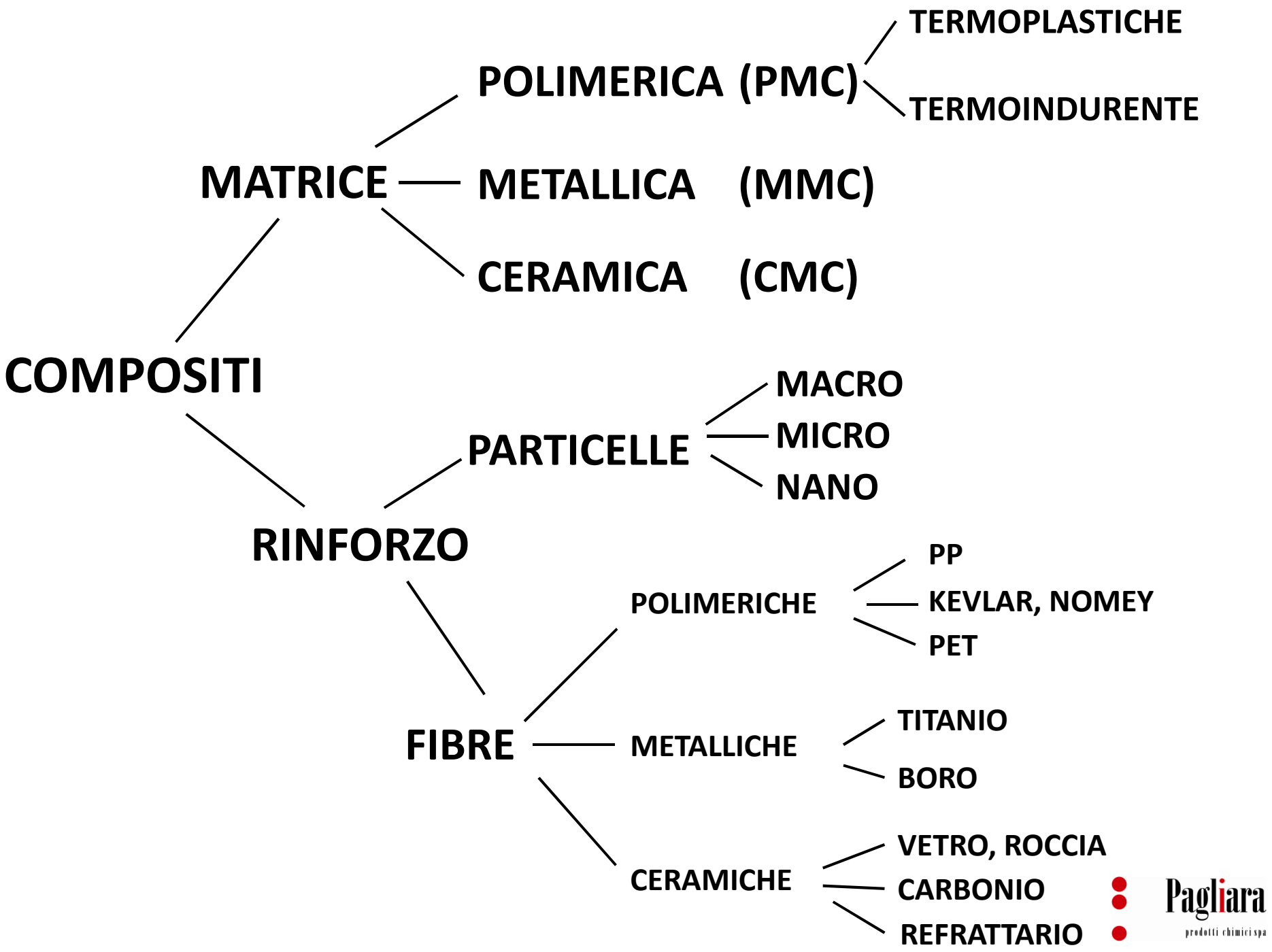
Pagliara
prodotti chimici spa

COMPOSITI

L'uso quantitativamente più rilevante delle fibre di vetro e di carbonio è come rinforzo di compositi a matrice polimerica (PMC), ed in particolare di poliestere insaturo.

Si usano sia le fibre corte, cioè tagliate e inserite alla rinfusa che le fibre lunghe. Nel primo caso le caratteristiche meccaniche rimangono isotrope. Nel secondo caso diventano anisotrope perché dipendenti dalla direzione della disposizione delle fibre.

Pagliara
prodotti chimici spa


COMPOSITI
MATRICE
POLIMERICA (PMC)
TERMOPLASTICHE
TERMOINDURENTE
METALLICA (MMC)
CERAMICA (CMC)
RINFORZO
PARTICELLE
MACRO
MICRO
NANO
FIBRE
POLIMERICHE
PP
KEVLAR, NOMEY
PET
METALLICHE
TITANIO
BORO
CERAMICHE
VETRO, ROCCIA
CARBONIO
REFRATTARIO
Pagliara
prodotti chimici spa

Articoli in FC

Una fibra di carbonio del diametro di 6 μm (che si estende da sinistra in basso a destra in alto) a confronto con un capello umano.

Pagliara
prodotti chimici spa

Pagliara
prodotti chimici spa

Articoli in FC

Auto da corsa con carrozzeria costruita in fibra di carbonio

Bici da corsa in fibra di carbonio

Catamarano in fibra di carbonio

Guanti da motociclismo con rinforzi in fibra di carbonio

Pagliara
prodotti chimici spa

Articoli in FC

Chitarra in fibra di carbonio.

Orologio con quadrante in fibra di carbonio

Smartphone con involucro in fibra di carbonio

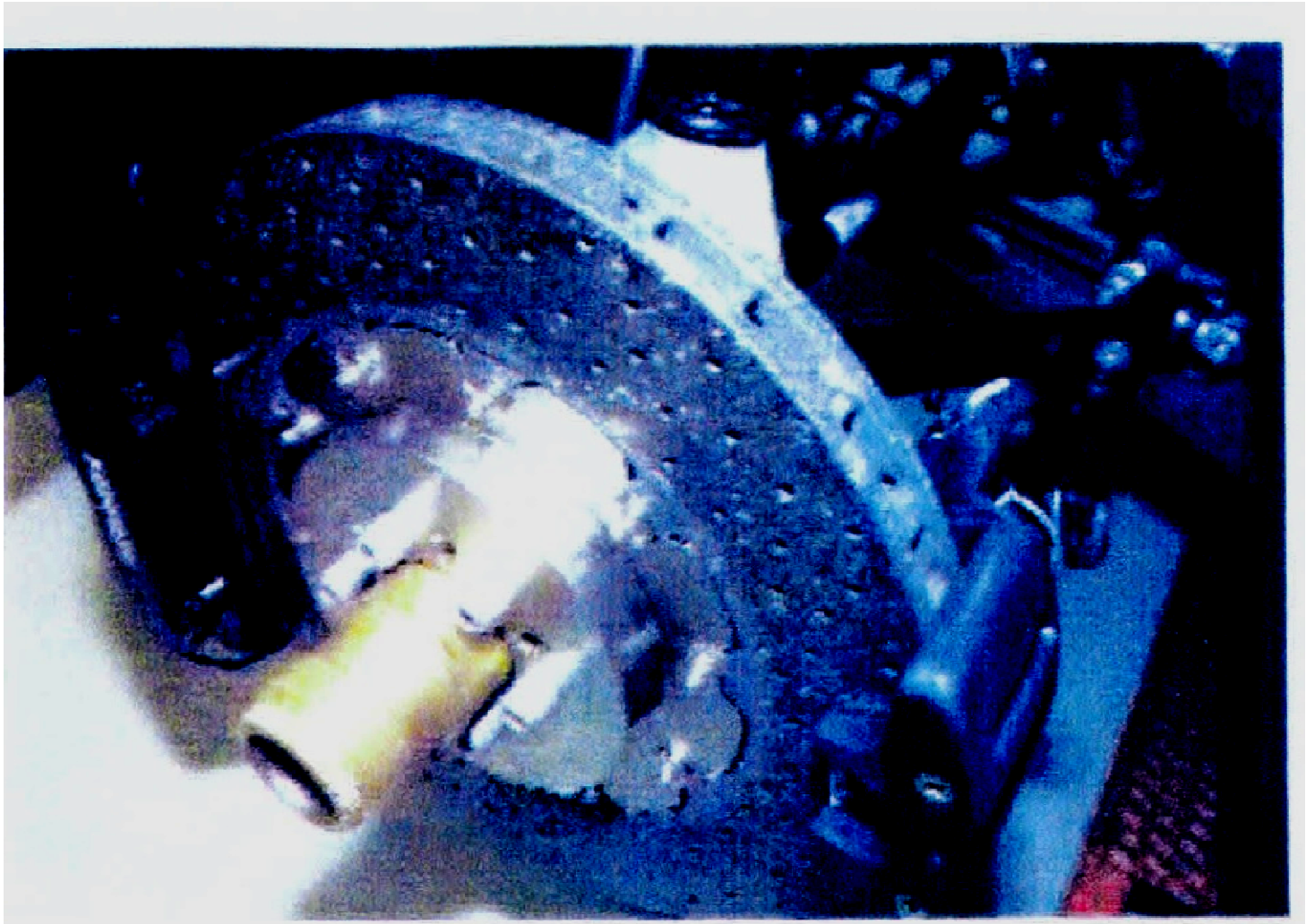
Pagliara
prodotti chimici spa

Articoli in FC

Casco da motociclismo in fibra di carbonio

Mazza da hockey in fibra di carbonio

Pagliara
prodotti chimici spa



I freni in carbonio della Enzo

Pagliara
prodotti chimici spa

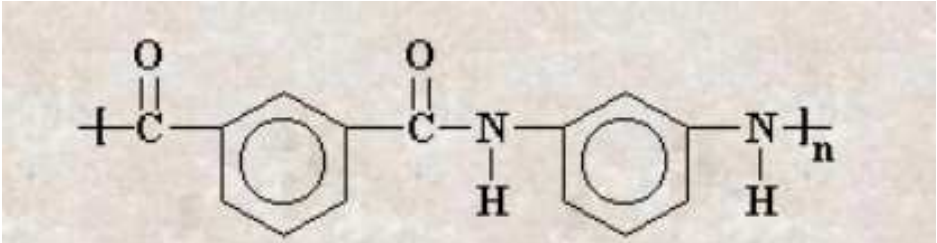
Tipi di fibre

- Fibre di vetro: ottima resistenza meccanica (2-5 GPa), basso costo, buona tenacità, basso modulo elastico (70-80 GPa), media densità (2.5-2.8 gr/cm^3)
- Fibre di carbonio: ottima resistenza meccanica (3.1-4.5 GPa), alto costo, bassa tenacità, alto modulo elastico (220-800 GPa), bassa densità (1.7-2.1 gr/cm^3)
- Fibre aramidiche (kevlar e nomex): ottima resistenza meccanica (3.0-4.5 GPa), alta tenacità, costo medio, modulo elastico medio (130-150 GPa), bassa densità (< 1.5 gr/cm^3)
- Altre fibre:
  - polietilene (alte proprietà meccaniche/densità)
  - boro (buona resistenza a compressione, alto costo)
  - SiC, Al_2O_3, quarzo.....

Pagliara
prodotti chimici spa

LE ARAMIDI

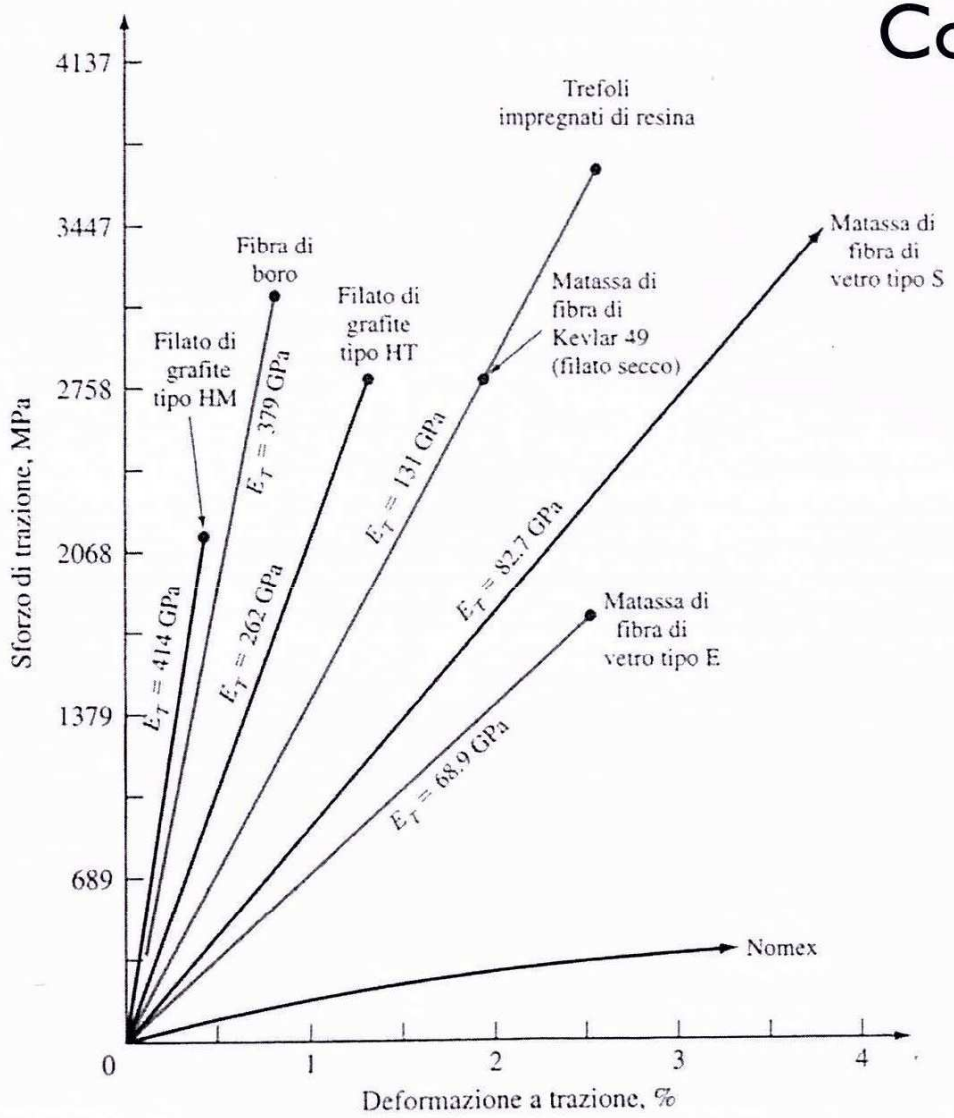
Nel Klevar i gruppi aromatici sono collegati nella catena di base nelle posizioni 1 e 4. Questo viene detto legame para.



Nel Nomex i gruppi aromatici sono tutti collegati nella catena di base nelle posizioni 1 e 3. Questo viene detto legame meta.

Pagliara
prodotti chimici spa

Confronto fibre



Pagliara
prodotti chimici spa

Principali produttori di fibre ceramiche e refrattarie

ALMAX	ALLUMINA	MITSUI MINING	J
BORON	BORO, TUNGSTENO	AVCO	
CERAFIBER	ALLUMINOSILICATO	JOHNS MANVILLE CORP.	USA
FIBERMAX	ALLUMINOSILICATO	CARBORUNDUM	
HAKOTHERM	(SILICIO)	HKO	D
KAOWOOL	ALLUMINOSILICATO	THERMAL CERAMICS	
KERLANE	ALLUMINIOSILICATO	KERLANE	
NEXTEL 312	BOROSILICOALLUMINATO	3 M CERAMIC MATERIAL DEP.	USA
NEXTEL 440	BOROSILICOALLUMINATO	3 M CERAMIC MATERIAL DEP.	USA
NEXTEL Z11	SILICIO ZIRCONIO	3 M CERAMIC MATERIAL DEP.	USA
NICALON	CARBURO DI SILICIO	NIPPON CARBON	J
SAFFIL	ALLUMINA	ICI FIBRES	UK
SAFFIL HA	ALLUMINA	ICI FIBRES	UK
SAFFIL RF	ALLUMINA	ICI FIBRES	UK
SCS2	CARBURO DI SILICIO	AVCO	
SICONEX	SILICIO ZIRCONIO	3 M CERAMIC MATERIAL DEP.	USA
SILICATEX	(SiO_2)	HKO	D
SILONTEX	(SILICATO DI CALCIO)	HKO	D
TEXTRON BORON	BO	TEXTRON	
TEXTRON SCS	SiC CON ANIMA	TEXTRON	
TYRANNO	SiC CON PRECURSORE ORGANICO	UBE NITTO KASEI	J
ZIRLANE	ALLUMINIOSILICATO	KERLANE	
ZYBF-2	SILICIO ZIRCONIO	ZIRCAR PRODUCERS	

Pagliara
prodotti chimici spa

Fibre in pura silice

- Sono costituite da silice quasi pura e ottenute per lavaggio acido a caldo di fibre vetrose ad alto contenuto di SiO_2, oppure per filatura diretta di quarzo puro fuso.

- Rispetto alle fibre convenzionali possiedono rigidità e resistenza meccanica superiori e minore densità.

Fibra	Densità (g/cm^3)	Modulo a trazione (GPa)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo a trazione specifico (MN*m/kg)	Resistenza a trazione specifico (MN*m/kg)	Coefficiente di espansione termica (10^{-6} m/m°C)	Diam. (μm)
Vetro E	2.54	72	2400	29	0.95	2.8	10-20
Vetro S	2.49	85	4300	34	1.7	5	10-20
Vetro di silice	2.19	72	5900	33	2.7		10

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE NEXTEL (3M) DI BORO SILICO-ALLUMINATO

Sono considerate ceramiche per uso ad alta temperatura fino a 1800°C come tessuti, nastri, nastri trasportatori e cavi isolanti. Allo stato di fiocco si usano per la filtrazione di gas, rivestimenti isolanti e rinforzo ceramico nei compositi.

Composizione:

NEXTEL B I:2 = 62% Al_2O_3; 24% SiO_2; 14% B_2O_3

NEXTEL 440 = 70% Al_2O_3; 28% SiO_2; 2% B_2O_3

CARATTERISTICHE	NEXTEL B 1:2	NEXTEL 440
Temp. d'uso	1200°C	1370°C
Temp. di fusione	1800°C	1800°C
Diametro µm	10 - 12	10 – 12
Densità g/ml	2,72	2,07
Tenacità MPa	1725	2070
Modulo GPa	138	186
Allungamento %	1,2	1,1

Pagliara
prodotti chimici spa

Le fibre di boro

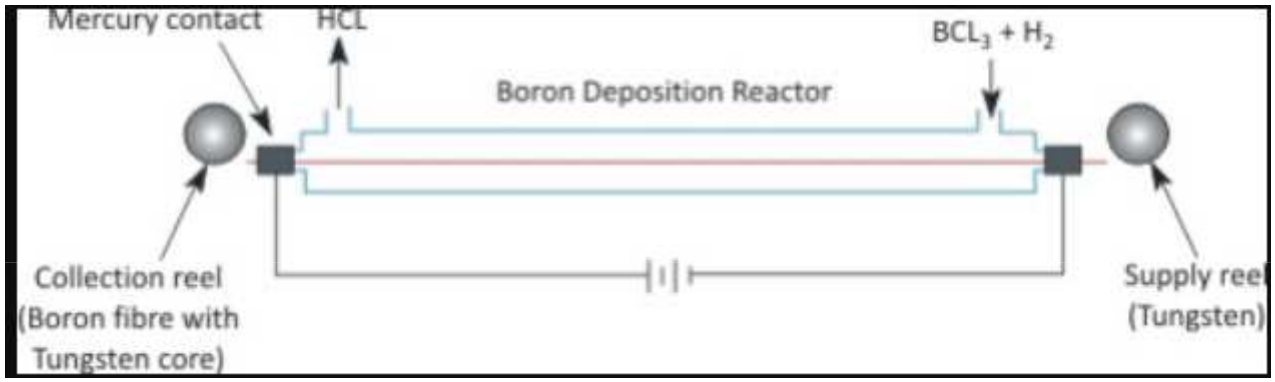
- Prodotte per chemical vapor deposition (CVD) di boro su superfici (filamenti di tungsteno, diametro 12.7 μm) riscaldate a 1100-1300°C.

$$2BCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2B + 6\,HCl$$

- Modulo a trazione elevatissimo (380-415 GPa)
- Diametro elevato (100-200 μm), elevata resistenza a compressione
- Costo elevato (solo applicazioni aerospaziali).

Pagliara
prodotti chimici spa

FIBRE DI BORO SU FILATO DI TUNGSTENO



Pagliara
prodotti chimici spa

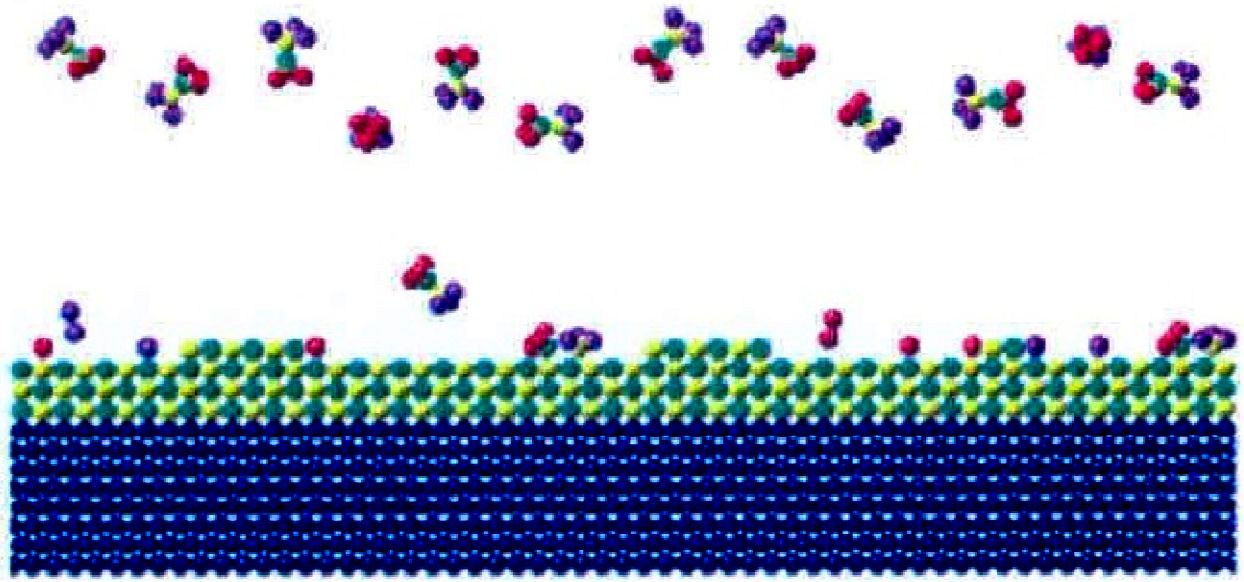
- Caratteristiche meccaniche e fisiche delle fibre di boro.

Resistenza a trazione (MPa)	3450
Modulo elastico (MPa)	400 000
Modulo di taglio (MPa)	165 600
Coeff. di dilatazione lineare (10^{-6}/K)	5,3
Densità (g/cm^3)	2,39-2,61

Pagliara
prodotti chimici spa

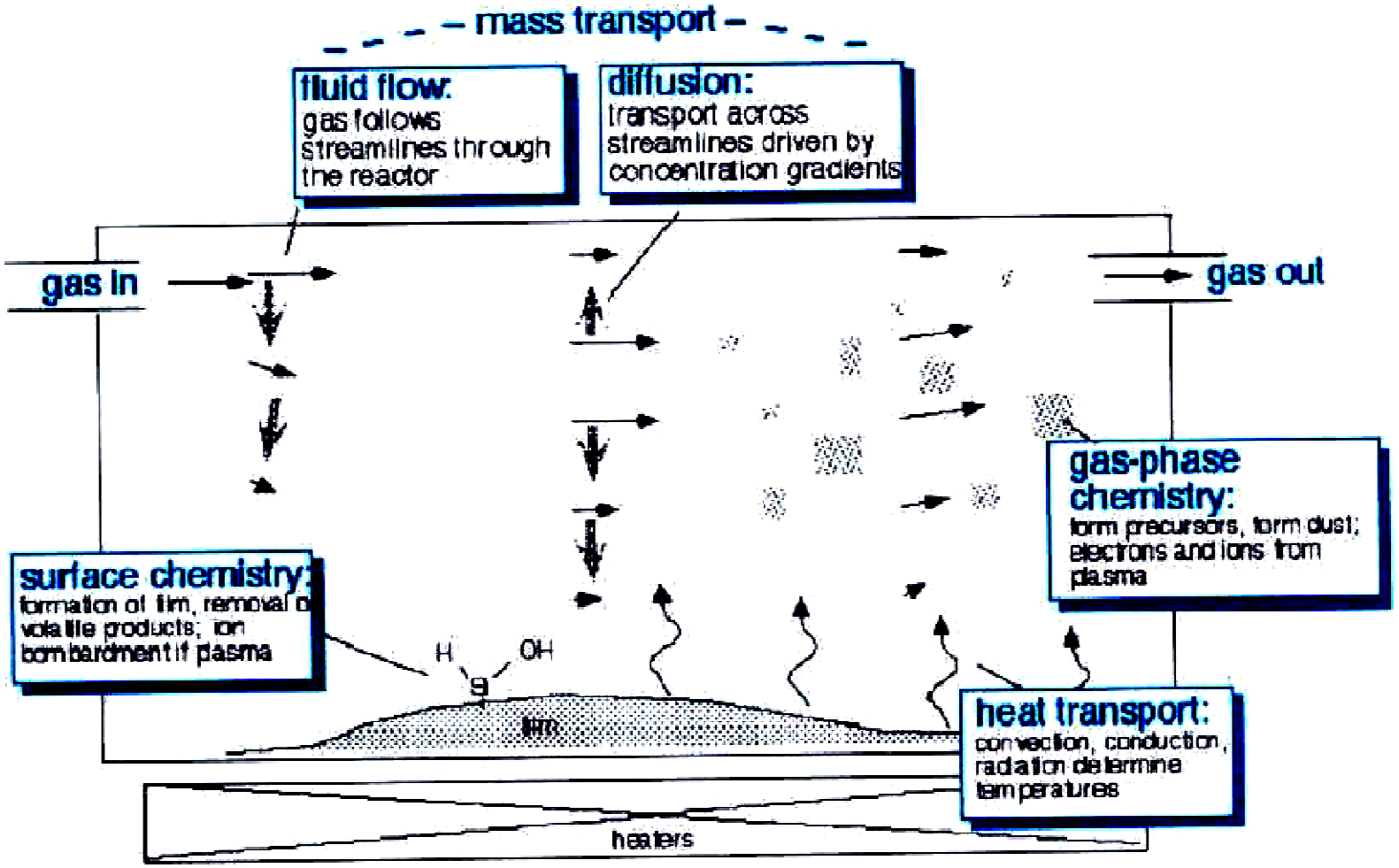
Definition of CVD

- Chemical Vapor Deposition is chemical reactions which transform gaseous molecules, called precursor, into a solid materia, in the form of thin film or powder, on the surface of a substrate.



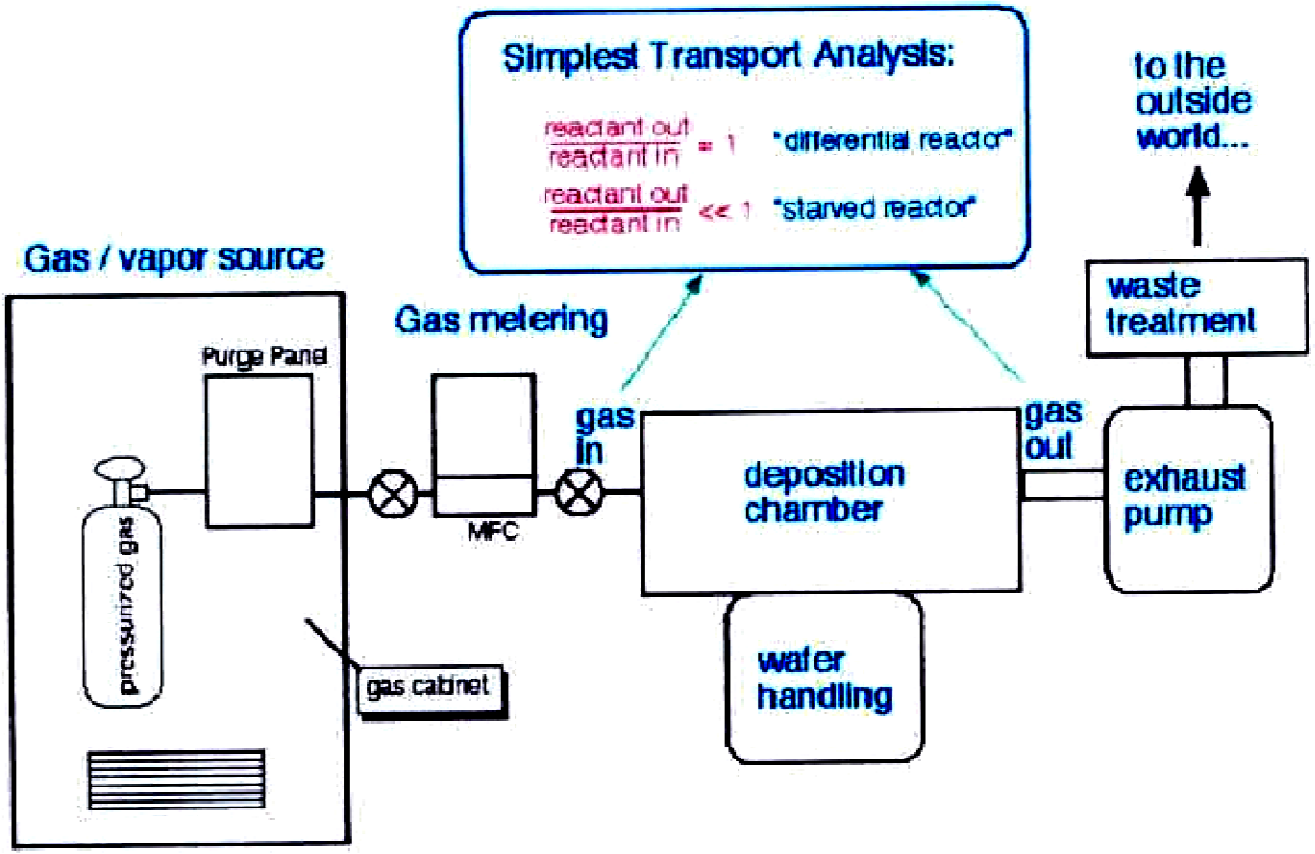
Pagliara
prodotti chimici spa

Schematizzazione del processo CVD



Pagliara
prodotti chimici spa

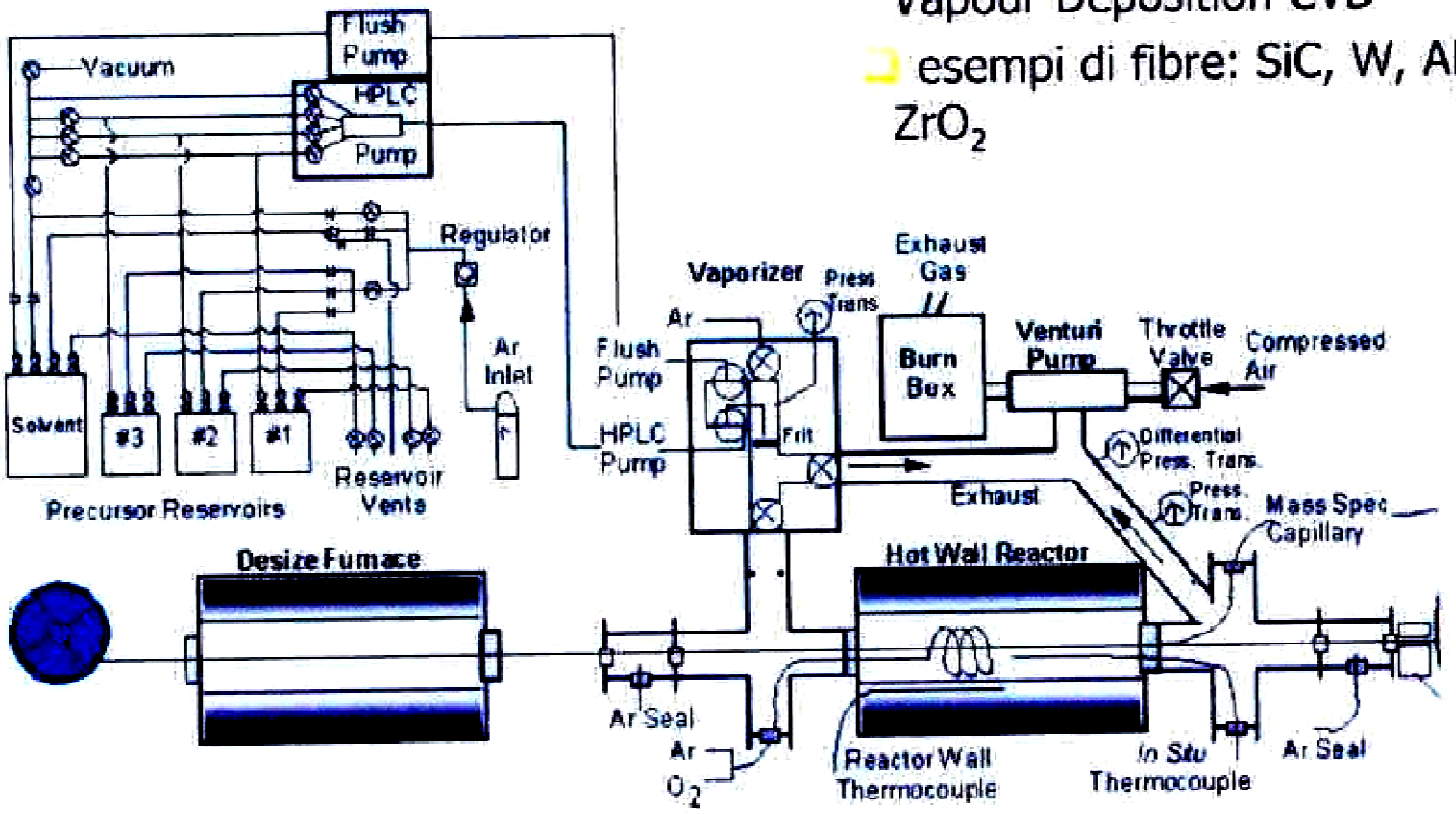
Lay out of a CVD plant



Pagliara
prodotti chimici spa

Fibre da processo CVD

- Impianto per la produzione di fibre con il metodo Chemical Vapour Deposition CVD
- esempi di fibre: SiC, W, Al_2O_3, ZrO_2



Pagliara
prodotti chimici spa

Fibre di SiC e Al_2O_3

Fibre di SiC

- Resistenza inalterata fino a 650°C
- Non reattive con matrici metalliche

Fibre di Al_2O_3

- Resistenza inalterata fino a 1370°C
- Non reattive con matrici metalliche
- Resistenza all'ossidazione
- Elevata resistenza a compressione (6.9 GPa)

Pagliara
prodotti chimici spa

CARATTERISTICHE DEL NICALON (Fibre di SiC)

	Ceramic Grade	HVR Grade	Hi –Type S
N° filamenti	500	500	500
Diametro filam. µm	14	14	12
Sizing	P/M/PVA	PVA	PVA
Composizione Si:C:O in peso	57:32:12	57:32:12	69:31:0,8
Trazione GPa	3,0	2,8	2,6
Modulo GPa	210	180	420
Vol. Resistività ohm • cm	10^3	$> 10^6$	0,1
Term. Conduttività W/m•k a 25°C a 500°C	 2,97 2,20	 - -	 18,4 16,3

Sizing:
P = Modified Epoxy
M = Polyvinyl Acetate
PVA = Polyvinyl Alcohol

Pagliara
prodotti chimici spa

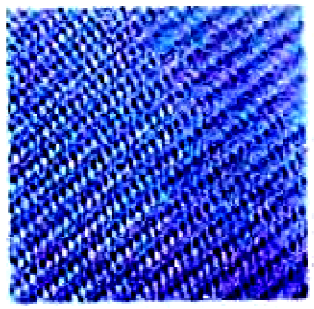
FIBRE METALLICHE

Approfittando delle caratteristiche di duttilità di molti metalli ed in ordine decrescente di oro, argento, platino, ferro, nichel, rame, alluminio, zinco, stagno e piombo, questi metalli si possono filare ed ottenere fibre tessili o fibre per rinforzo di compositi organici ed inorganici per molti settori tecnici.

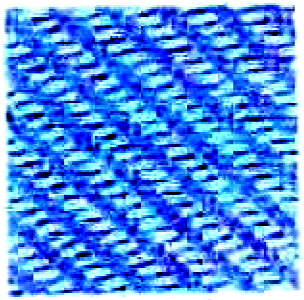
Pagliara
prodotti chimici spa

Le fibre di titanio

- Ottenute dalla fusione ad alta temperature di titanio unito ad altri minerali. La massa fusa passa attraverso una filiera in platino con numerosi fori; all'uscita la fibra viene stirata fino a raggiungere il diametro desiderato e subito raffreddata.
- Possiedono maggiori prestazioni meccaniche in confronto al vetro, quindi possono sostituire le fibre di vetro.



Titan tex 200



Titan tex 290

Pagliara
prodotti chimici spa

TEMPERATURE DI FUSIONE DI ALCUNI METALLI.

Metalli bassofondenti	Temperatura di fusione (°C)	Metalli a medio punto di fusione	Temperatura di fusione (°C)	Metalli altofondenti	Temperatura di fusione (°C)
Hg	−39	Ag	960	Hf	2.230
Ga	36	Au	1.060	Ir	2.440
Li	180	Cu	1.080	Nb	2.470
Sn	230	Mn	1.250	Mo	2.610
Bi	270	Be	1.280	Os	2.700
Cd	320	Ni	1.450	Ta	3.000
Pb	330	Co	1.490	Re	3.180
Zn	420	Fe	1.540	W	3.410
Sb	630	Ti	1.670		
Mg	650	Pt	1.770		
Al	660	Cr	1.850		
		Zr	1.855		

Fonti: A. Troost, *Einführung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe I*, Mannheim 1984²; van Vlack, 1980⁴.

Pagliara
prodotti chimici spa

BIBLIOGRAFIA

G. TAVOLETTI – *Fibre Ceramiche* – Studio M&B Ed. 1990

E. BENVENUTI – *Manuale Basico dei Compositi e Realizzazioni – Fibra di Vetro e di Carbonio* – Create Space Ed. 2017

SITOGRAFIA

A. **Licciulli – Prof. Unile – *VOCI SINGOLE***

B. **Wikipedia – *VOCI SINGOLE***

Pagliara
prodotti chimici spa