

Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Dipartimento di ingegneria industriale

Corso di Laurea Triennale in
ingegneria Meccanica e Meccatronica

FIBRE CERAMICHE CAVE

hollow ceramic fibers

RELATORE: CH.MO PROF. Enrico Bernardo

LAUREANDO: Trentin Daniel

ANNO ACCADEMICO: 2014/2015

INDICE

Capitolo 1 - Introduzione ai materiali ceramici	1
1.1.Zirconia	2
1.2.Allumina	3
1.2.1.Processo produttivo	3
1.2.2.Principali caratteristiche	5
1.3.Vetro	6
1.3.1.Struttura del vetro	7
1.3.2.Proprietà	8
1.3.3.Classificazione dei vetri	9
Capitolo 2 - Preparazione delle fibre ceramiche cave	11
2.1.Introduzione	11
2.2. Preparazione della sospensione di filatura	12
2.3.Filatura delle fibre ceramiche cave preliminari	14
2.3.1.Reologia e filabilità	15
2.3.2.Inversione di fase	16
2.4.Sinterizzazione	17
2.4.1.Presinterizzazione	17
2.4.2.Termolisi	18
2.4.3.Sinterizzazione finale	18
2.4.4.Crescita del grano	20
2.5.Esempio: preparazione della membrana LSCF	21
2.5.1.Morfologia	22
2.5.2.Caratteristiche di permeabilità	26
Capitolo 3 - Possibili applicazioni	31
3.1.Distillazione del solvente	31
3.1.1.Rendimento	35
3.2.Celle a combustibile ad ossido solido	38
3.2.1.Generalità	38
3.2.2.SOFCs	39

3.3.Strutture composite avanzate auto-curative con fibre di vetro cave	43
3.3.1.Funzione di auto-riparazione delle fibre cave	43
3.3.2.Valutazione d'innesco del danno	44
3.3.3.Produzione del laminato autocurativo	45
3.3.4.Valutazione della dispersione del contenuto delle fibre cave	47
3.3.5.Determinazione delle proprietà meccaniche	49
Bibliografia	53
Sitografia	54

Capitolo 1

Introduzione ai materiali ceramici

I materiali ceramici sono materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro prevalentemente da legami ionici e/o covalenti. Le composizioni chimiche dei materiali ceramici variano notevolmente: si passa da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse legate tra loro. Anche le proprietà dei materiali ceramici variano in modo marcato a causa delle differenze di legame. In generale, i materiali ceramici sono tipicamente duri e fragili, con basse tenacità e duttilità. I materiali ceramici, di solito, sono buoni isolanti elettrici e termici per l'assenza di elettroni di conduzione. I materiali ceramici, in genere, hanno una temperatura di fusione relativamente alta e una elevata stabilità chimica in molti ambienti aggressivi, grazie alla stabilità dei loro forti legami. Proprio per queste proprietà i materiali ceramici sono indispensabili in molte applicazioni. In generale, i materiali ceramici usati in applicazioni tecnologiche possono essere divisi in due gruppi: materiali ceramici tradizionali e materiali ceramici avanzati. Tipicamente, i primi, sono costituiti da tre componenti: argilla, silice e feldspato. Esempi di materiali ceramici tradizionali sono i mattoni, le tegole, usati nell'industria edile, e la porcellana, usata nell'industria elettrica. I materiali ceramici avanzati, invece, sono tipicamente formati da composti puri o quasi puri quali l'ossido di alluminio (Al_2O_3), il carburo di silicio (SiC), e il nitrato di silicio (Si_3N_4).

In seguito sono analizzate brevemente le principali caratteristiche e proprietà dei materiali ceramici avanzati che sono stati utilizzati per lo sviluppo delle fibre cave.

1.1.Zirconia

Il diossido di zirconio (ZrO_2), conosciuto anche come zirconia, è presente in natura come ossido impuro baddeleyite caratterizzato da una struttura cristallina monoclinica. Il diossido di zirconio è uno dei materiali ceramici più studiati. ZrO_2 puro ha una struttura cristallina monoclinica a temperatura ambiente e a temperature elevate presenta transizioni a tetragonale e cubico (vedi figura 1.1.1). L'espansione di volume causata dalla transizione da cubico a tetragonale a monoclinica induce sforzi molto grandi e quindi lo ZrO_2 tende a fessurarsi durante raffreddamenti bruschi. Vari ossidi possono essere aggiunti alla zirconia per stabilizzare le fasi tetragonali e/o cubiche: ossido di magnesio (MgO), ossido dell'ittrio (Y_2O_3), ossido di calcio (CaO) e ossido di cerio (Ce_2O_3).

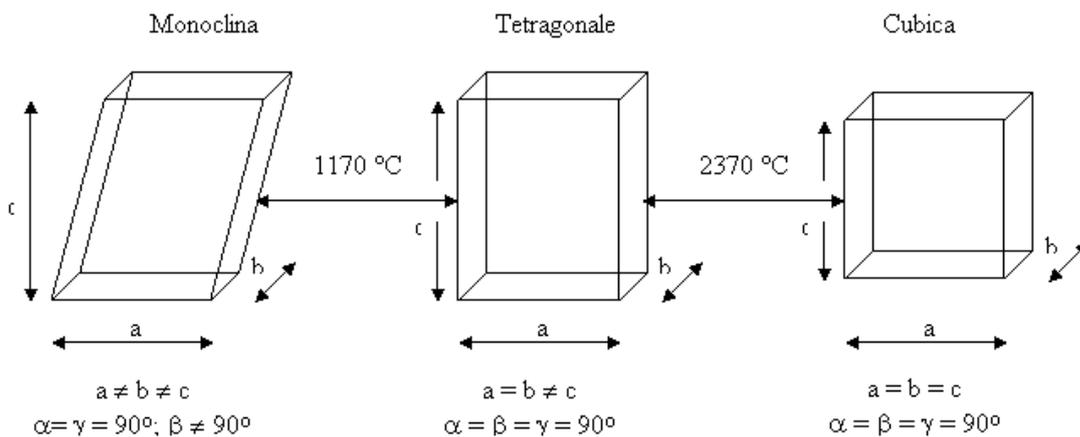


Figura 1.1.1. Struttura cristallina della Zirconia a diverse temperature.

In alcuni casi, la fase tetragonale può essere metastabile. Se le quantità della fase tetragonale metastabile è sufficiente, applicando uno sforzo si ha una sua concentrazione all'apice della cricca che può indurre la transizione da fase tetragonale a monoclinica, con conseguente espansione di volume. Questa trasformazione di fase mette la cricca in compressione, ritardando la relativa propagazione ed aumentando la resistenza a frattura. Questo meccanismo estende l'affidabilità ed il corso della vita dei prodotti fatti con la zirconia stabilizzata. Un caso speciale della zirconia è quello della zirconia policristallina o di TZP tetragonale.

La fase cubica di zirconia inoltre ha una conducibilità termica molto bassa, e per questo spesso è utilizzata come rivestimento fungendo da barriera termica per turbine

e motori diesel permettendo il funzionamento a più alte temperature determinando, quindi, una maggior efficienza.

È utilizzata come materiale refrattario, nell'isolamento, in abrasivi, in smalti ed in glasse di ceramica. La zirconia stabilizzata è utilizzata nelle membrane dei sensori di ossigeno e nelle pile a combustibile perché ha la capacità di permettere agli ioni dell'ossigeno di muoversi liberamente attraverso la struttura del cristallo alle temperature elevate. Questa alta conducibilità ionica (e una conducibilità elettronica bassa) la rende uno degli elettroceramici più utili.

I monocristalli della fase cubica di zirconia sono comunemente usati come sostituto per il diamante. Come il diamante, la zirconia cubica ha una struttura cristallina cubica e un alto indice di rifrazione. La distinzione della gemma cubica di zirconia di qualità buona da un diamante è difficile e la maggior parte dei gioiellieri usa un tester di conducibilità termica per identificare la zirconia cubica per la relativa bassa conducibilità (il diamante è un conduttore termico molto buono).

1.2.Allumina

1.2.1.Processo produttivo

L'allumina viene prodotta attraverso il processo Bayer partendo dalla bauxite (vedi figura 1.2.1). Questa roccia, che è composta da diverse specie mineralogiche tra cui prevalgono gli ossidi e gli idrossidi di alluminio e di ferro, viene frantumata, ridotta in polvere e miscelata con una soluzione di soda caustica.

La pasta così ottenuta viene accumulata in un'autoclave chiamato "digestore" e arricchita ulteriormente di soda caustica in soluzione. Nel digestore, ad alta temperatura e sotto pressione (140 – 250 °C, 15bar), la soda caustica dissolve l'allumina idrata, generando una soluzione chiamata alluminato di sodio:



I residui, che rappresentano le sostanze insolubili, vengono separati per decantazione e filtrazione, e costituiscono i fanghi chiamati "fanghi rossi" (colorazione dovuta all'elevato contenuto di ossido di ferro).

La soluzione di alluminato di sodio viene inviata in appositi serbatoi di precipitazione, o cristallizzazione, dove riceve l'aggiunta di triidrato d'allumina in polvere che ha la funzione di insemiante.

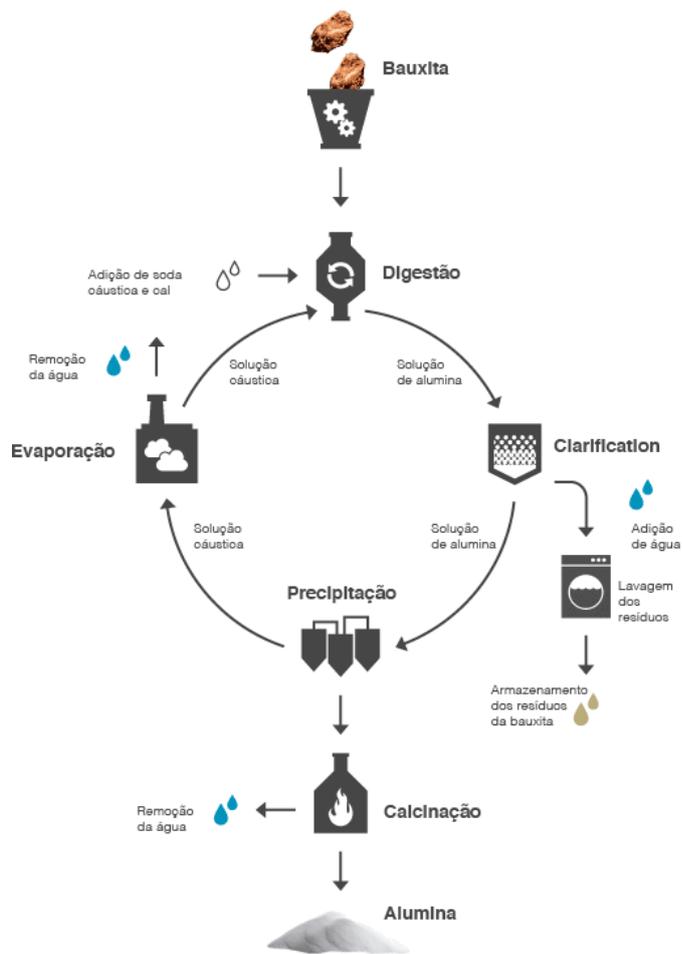


Figura 1.2.1. Processo Bayer.

Nel contenitore, costantemente agitato e gradualmente raffreddato, l'allumina triidratata contenuta nella soluzione precipita sulle particelle insemi nanti. Le parti solide di triidrato vengono quindi separate dalla soluzione di soda caustica per mezzo di filtrazione sotto vuoto, mentre la soluzione di soda caustica viene recuperata e riutilizzata nelle produzioni successive.

Il triidrato, calcinato a temperature comprese tra i 900 e 1100°C produce l'evaporazione dell'acqua.



L'ossido d'alluminio (Al_2O_3) che ne risulta è una polvere bianca nell'aspetto simile al sale fino, conosciuta come allumina calcinata (Figura 1.2.2).



Figura 1.2.2. Polvere di allumina

1.2.2. Principali caratteristiche

L'allumina è un isolante elettrico anche se presenta una conducibilità relativamente elevata (40 W/m K).

L'ossido dell'alluminio è il responsabile dell'elevata resistenza dello stesso agli agenti atmosferici. L'alluminio metallico è molto reattivo con l'ossigeno atmosferico e forma molto rapidamente uno strato sottile di passività di allumina su tutta la superficie di alluminio esposta. Questo strato protegge il metallo da un'ulteriore ossidazione. Lo spessore e le proprietà di questo strato di ossido possono essere aumentati usando un trattamento denominato anodizzazione. Un certo numero di leghe, quali i bronzi di alluminio, sfruttano questa proprietà comprendendo una proporzione di alluminio nella lega per aumentare la resistenza della corrosione.

La forma cristallina più comune dell'allumina, l'ossido dell' α -alluminio, è conosciuta come corindone. L'allumina inoltre esiste in altre fasi, chiamate beta, eta, chi, gamma, delta e teta. Gli usi principali degli ossidi di alluminio sono come refrattari, ceramici e applicazioni abrasive. Un'allumina trasparente viene utilizzata nelle lampade a vapore di sodio che permettono una alta potenza.

Nel settore medico viene utilizzata per la realizzazione di parti delle protesi d'anca e nell'implantologia dentale. Inoltre è utilizzata nei filtri da acqua e nelle formulazioni del dentifricio in pasta. È ampiamente usata come abrasivo; infatti molti tipi di carte vetrate usano i cristalli dell'ossido di alluminio.

1.3.Vetro

Un vetro è un materiale ceramico, in quanto prodotto da materiali inorganici a elevate temperature. Tuttavia si distingue dagli altri materiali ceramici in quanto i suoi componenti vengono portati a fusione e successivamente raffreddati ad uno stato solido senza cristallizzazione. Un vetro, quindi, può essere definito come un prodotto inorganico di fusione raffreddato fino ad una condizione rigida senza cristallizzazione. Una caratteristica del vetro è quella di avere una struttura non cristallina, o amorfa. Le molecole in un vetro non sono disposte in modo ordinato, regolare e ripetitivo come avviene in un solido cristallino. In un vetro le molecole cambiano il loro orientamento in modo casuale all'interno del materiale solido.

Il comportamento di un vetro durante la solidificazione è diverso da quello di un solido cristallino, come illustrato in figura 1.3.1, che riporta l'andamento del volume specifico in funzione della temperatura per questi due tipi di materiali.

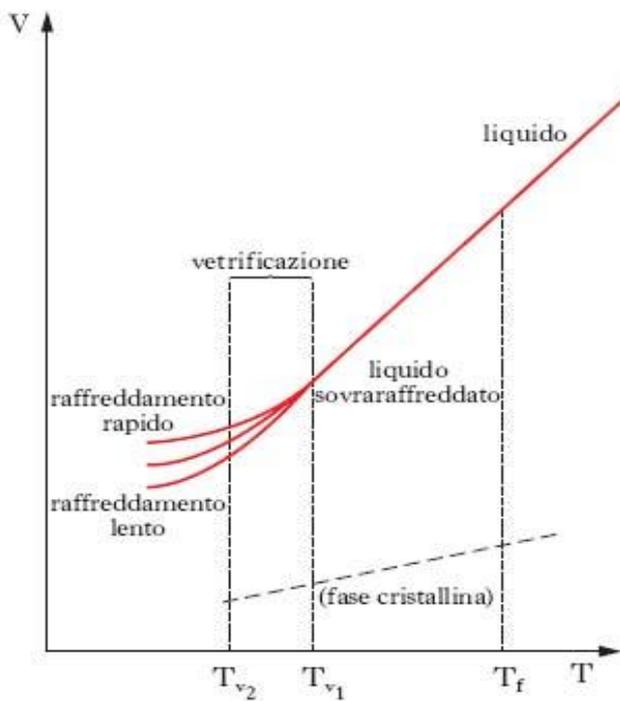


Figura 1.3.1. Solidificazione di materiali cristallini e vetrosi.

Un liquido che solidificando forma un solido cristallino, cristallizzerà al suo punto di fusione con una diminuzione significativa del volume specifico. Un liquido che raffreddandosi forma un vetro non cristallizza ma segue un percorso del tipo AD. Al diminuire della temperatura, un liquido di questo tipo diventa più viscoso e si trasforma

da uno stato gommoso a uno solido-vetroso fragile in un intervallo di temperatura ridotto nel quale la pendenza della curva del volume specifico in funzione della temperatura si riduce notevolmente. Il punto di intersezione delle due tangenti a questa curva definisce un punto di trasformazione, detto temperatura di transizione vetrosa T_g . Tale punto dipende dalla struttura e, inoltre, velocità di raffreddamento più elevate portano a valori più alti di T_g .

1.3.1. Struttura del vetro

La maggior parte dei vetri inorganici sono costituiti dall'ossido di silicio, SiO_2 , che ha la caratteristica di formare strutture vetrose. L'unità elementare nei vetri a base di silice è il tetraedro SiO_4^{4-} nel quale un atomo di silicio nel tetraedro è legato, con legame covalente-ionico, a quattro atomi di ossigeno (vedi figura 1.3.2).

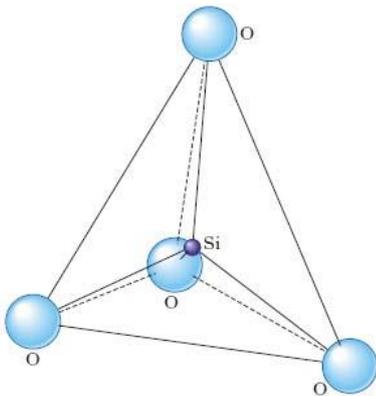


Figura 1.3.2. Tetraedro elementare

Si conoscono, tuttavia, anche diversi composti che fusi possono dare origine per raffreddamento a sostanze vetrose; fra queste, l'anidride borica (B_2O_3), l'anidride fosforica (P_2O_5), l'anidride arseniosa (As_2O_3) e alcuni loro sali. Però raramente si hanno in pratica vetri formati da una sola di tali sostanze (eccettuato il caso del vetro di silice o di quarzo) e per lo più i vetri del commercio risultano da una miscela di diversi componenti.

I vetri hanno proprietà speciali, che non si trovano in altri materiali. La combinazione di trasparenza e durezza a temperatura ambiente, insieme a una sufficiente resistenza meccanica e una ottima resistenza alla corrosione nella maggior parte degli ambienti normali, rende i vetri indispensabili per molte applicazioni. Nell'industria elettrica il vetro è essenziale per la realizzazione di diversi tipi di lampadine grazie alle sue proprietà isolanti e alla capacità di fornire tenuta a vuoto spinto. L'alta resistenza chimica del vetro lo rende utile per le apparecchiature di laboratorio, per i rivestimenti di tubazioni resistenti alla corrosione e per i reattori dell'industria chimica.

1.3.2. Proprietà

Il vetro è un materiale tipicamente fragile, la cui rottura avviene senza comparsa di fenomeni di deformazione plastica o di snervamento. Le sue proprietà meccaniche, quale la resistenza a trazione, dipendono largamente dallo stato della superficie; infatti la presenza di scalfitture anche microscopiche ne riduce notevolmente le caratteristiche di resistenza. Di solito il carico di rottura a trazione dei vetri è dell'ordine delle decine di N/mm^2 (mentre per le fibre di vetro sale a circa 1000 N/mm^2). La resistenza a compressione varia da 500 a 2000 N/mm^2 ; il modulo di elasticità longitudinale da 50.000 a 80.000 N/mm^2 . Tali proprietà variano con la composizione e in molti casi sono additive e calcolabili in base alla percentuale dei componenti. Così pure la durezza, intesa come resistenza alla scalfittura, è legata al tenore dei componenti (per es., silice) e, a parità di questi, dipende dal rapporto $\text{CaO/Na}_2\text{O}$. Il coefficiente di dilatazione dei vetri di silice ($\approx 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) è più piccolo di quello di tutti gli altri vetri. La resistenza agli sbalzi termici è molto piccola, all'incirca inversamente proporzionale al loro coefficiente di dilatazione. La densità del vetro dipende dalla sua composizione (può variare da circa $2,2 \text{ g/cm}^3$ per i vetri di silice a circa $4,8 \text{ g/cm}^3$ per quelli al piombo).

Il vetro è un buon isolante termico; il vetro di silice, per es., ha conducibilità termica di circa $1,3 \text{ W/m}^\circ\text{C}$. Proprietà importante dei vetri è la viscosità, la cui dipendenza dalla temperatura è schematizzata dalle curve della figura 1.3.1; su queste curve si distinguono due intervalli di temperatura, di ricottura e di lavorabilità, che per ogni vetro danno il campo di temperatura entro il quale essi possono venire rispettivamente lavorati (cioè possono assumere le varie forme desiderate) ed entro il quale debbono essere portati per essere ricotti. Dalla figura 1.3.1 risulta anche che i diversi vetri presentano temperatura di inizio di fusione diversa a seconda della composizione. Dalla composizione dei vetri dipende anche la loro reattività; per es., l'attacco da parte dei reagenti e degli agenti atmosferici può asportare in parte i costituenti più solubili lasciando silice idrata amorfa che dà al vetro un aspetto opaco. I vetri presentano resistività elevata a temperatura ambiente, che però diminuisce al crescere della temperatura.

La colorazione dei vetri dipende da sostanze che possono esservi disciolte formando soluzioni vere e proprie o soluzioni colloidali. Esempio del primo caso è fornito dagli ossidi di cobalto, di manganese, di ferro ecc., che impartiscono colore rispettivamente azzurro, violetto (in ambiente riducente), verde (in ambiente riducente) o giallo-verde in ambiente ossidante. Danno soluzioni colloidali l'ossido rameoso (colore rosso rubino in ambiente riducente), lo zolfo (giallo), l'oro (rosso) ecc.

1.3.3. Classificazione dei vetri

I tipi di vetro sono indicati con denominazioni che si riferiscono all'aspetto, alla proprietà caratteristica o alla destinazione d'uso. Classificazioni più sistematiche si riferiscono al processo di fabbricazione o alla composizione. In base al processo di fabbricazione sono individuabili vetri cavi, piani e tecnici. La prima categoria si riferisce alle bottiglie e, in genere, ai contenitori. Il vetro piano forma l'insieme della produzione di lastre piane usate nei mezzi di trasporto e in edilizia. Il vetro tecnico include le altre applicazioni, cioè le fibre di rinforzo dei materiali, per l'isolamento termoacustico ecc.

I vetri al piombo, brillanti e dotati di elevato indice di rifrazione per la luce, hanno bassa temperatura di rammollimento. A essi appartengono i cristalli. I vetri con più di 30% di ossido di piombo e densità $\geq 3,00 \text{ g/cm}^3$ sono detti cristalli superiori; quelli con più del 24% di ossido e densità $\geq 2,90 \text{ g/cm}^3$ cristalli al piombo; quelli contenenti anche ossido di zinco, di bario, di potassio in quantità uguale o maggiore del 10% (singolarmente) e densità $\geq 2,45 \text{ g/cm}^3$, vetri sonori superiori; quelli contenenti anche ossido di bario o di potassio in quantità uguale o maggiore a 10% (singolarmente o globalmente) e densità $\geq 2,40 \text{ g/cm}^3$, sono detti sonori. Alcuni vetri speciali con tenore in ossido di piombo fino al 75% in massa si impiegano come schermi protettivi dalle radiazioni nella tecnologia nucleare, oltre che come rivelatori di particelle subatomiche veloci.

I vetri di borosilicati sono caratterizzati da alta temperatura di rammollimento, buona resistenza agli sbalzi termici, buona lavorabilità. L'eccezionale capacità di resistere alla corrosione anche in ambiente umido e il trascurabile valore del coefficiente di diffusione degli ioni radioattivi rendono alcuni tipi di vetro di borosilicati il mezzo più sicuro per smaltire i rifiuti radioattivi. Alcuni vetri sodio-borosilicatici consentono di ottenere vetri microporosi usati in biotecnologia e cromatografia; infatti un adeguato trattamento termico induce in essi la separazione di una fase cristallina molto più solubile in acido della restante matrice vetrosa; i pori che in questo modo si ottengono hanno dimensioni che vanno da 0,5 a 350 nm.

I vetri di quarzo sono formati quasi solo da silice; hanno basso coefficiente di dilatazione, per cui sopportano bruschi sbalzi di temperatura; sono permeabili alle radiazioni ultraviolette; rammolliscono poco ad alta temperatura (prossima a quella di fusione della silice, $1710 \text{ }^\circ\text{C}$), per cui sono poco lavorabili. Si usano per manufatti da laboratorio chimico.

I vetri di silice hanno un tenore di silice più basso di quelli di quarzo, dell'ordine del 94-96%. Si preparano partendo da vetro borosilicato, facile da preparare e lavorare e sottoponendo poi il manufatto a trattamento termico, che favorisce la formazione di una fase vetrosa ricca di silice e di una ricca di alcali e anidride borica, che si scioglie in

acido minerale concentrato e caldo; il residuo prodotto, poroso, è portato ad alta temperatura, dando origine a un prodotto trasparente, adatto per es. per i bulbi di lampade per radiazioni ultraviolette, o per gli isolatori elettrici per alte frequenze.

I vetri comuni (da finestre, per contenitori, per bulbi di lampade elettriche ecc.) sono del tipo sodico-calcico che è incolore o colorato, per la presenza di piccole percentuali di sali di ferro (vetri per bottiglie).

Le lastre commerciali sono prodotte in spessori unificati e sono chiamate: vetri semplici (spessore 1,5-1,8 mm), vetri semidoppi (spessore 2,5 mm), vetri doppi (spessore 3,5-4 mm), mezzi cristalli (spessore 4-6 mm), cristalli (spessore 6-12 mm).

CAPITOLO 2

Preparazione delle fibre ceramiche cave

2.1.Introduzione

La combinazione di elevata resistenza chimica, termica e meccanica ha fatto delle membrane ceramiche una valida alternativa alle membrane polimeriche. Grazie all'elevato rapporto area superficiale/volume permesso dalla geometria delle fibre, la compattezza di questi sistemi a membrana, realizzati da fibre ceramiche cave, è notevolmente superiore rispetto a qualsiasi altro sistema a membrana. La possibilità di lavorare alle alte temperature e pressioni e in un ambiente corrosivo ha permesso alle membrane ceramiche di essere usate in una grande varietà di applicazioni tra cui: filtrazione di fluidi corrosivi, reattori a membrana ad alta temperatura, celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFCs), contatori a membrana, supporti a membrana robusti. Sebbene siano stati eseguiti alcuni tentativi per produrre una fibra cava in vetro di silice attraverso separazione di gas, la membrana risultò troppo fragile per essere usata in larga scala industriale. Recentemente si riuscì a produrre con successo membrane a fibra ceramica cava usando materiali come Al_2O_3 e perovskite mediante un metodo di inversione di fase, il quale processo prevede tre step:

- 1) preparazione della sospensione di filatura
- 2) filatura della fibra ceramica cava
- 3) sinterizzazione finale

La preparazione delle membrane a fibra ceramica cava, usando il metodo di inversione di fase, risulta essere un processo abbastanza complesso. Molti fattori possono influenzare il risultato finale della membrana. Quindi, nella seguente sezione, sarà mostrata una discussione dettagliata sulla preparazione della membrana a fibra ceramica cava seguendo il metodo menzionato. Successivamente sarà fornito un esempio di preparazione di una fibra cava costituita da zirconia (YSZ). Infine verranno discusse alcune potenziali applicazioni delle varie membrane a fibra ceramica cava.

2.2. Preparazione della sospensione di filatura

La preparazione di una sospensione di filatura prevede diverse fasi in sequenza:

- 1) miscelazione di un disperdente con un solvente a scelta;
- 2) aggiunta di particelle precondizionate per antiflocculazione e dispersione;
- 3) aggiunta di polimeri leganti e plastificanti; e
- 4) degasaggio della sospensione prima della filatura della membrana attraverso il precursore.

L'antiflocculazione è una fase molto importante: infatti controlla la formazione degli agglomerati di particelle nella sospensione di filatura che influenzano successivamente la dimensione dei pori e la permeabilità della membrana finale. I principali elementi introdotti nella sospensione di filatura per la produzione di membrane ceramiche a fibra cava sono polveri ceramiche, additivi e solventi. Un fattore importante per la scelta del tipo di polveri ceramiche è la particolare dimensione e la distribuzione, oltre che alla forma, delle particelle. Questi elementi andranno a caratterizzare la porosità, la dimensione dei pori e la loro distribuzione della membrana. Gli additivi, così come gli antiflocculanti/disperdenti, leganti, plastificanti, agenti antischiuma e formatori di pori sono usati per fornire alla sospensione di filatura le proprietà richieste. Nella preparazione della membrana a fibra ceramica cava usando la tecnica della inversione di fase, il requisito del legante organico è che non dovrebbe essere solo invertibile ma deve anche essere bruciato senza lasciare cenere e catrame durante la calcinazione (processo di riscaldamento ad alta temperatura, protratto per il tempo necessario ad eliminare tutte le sostanze volatili da un composto chimico). La quantità di leganti organici dovrebbe essere più bassa possibile, senza intaccare la capacità di inversione. Il solvente ha la funzione di sciogliere gli additivi usati. La sospensione di filatura è comunque ancora in fase di sviluppo, ma la procedura di preparazione segue, finora, alcune regole generali:

- 1) la quantità di disperdente deve essere tale da garantire la stabilità della sospensione;
- 2) la quantità di solvente deve essere fissato a un minimo per mantenere la sospensione omogenea;
- 3) il rapporto tra componente organico e polveri ceramiche deve essere il più basso possibile;
- 4) il rapporto tra elasticizzante e legante deve essere tale da rendere la membrana preliminare flessibile, resistente e facile da liberare (dal precursore).

La prima fase consiste nel disperdere le particelle nel solvente in presenza di un disperdente. La procedura usuale sarebbe quella di sciogliere una determinata quantità di disperdente, in termini di peso o volume, mescolare e successivamente aggiungere le polveri. La percentuale del solido da inserire durante la dispersione dipende dalla densità delle polveri, dalla dimensione delle particelle e dall'efficacia del disperdente. Ciò è utile per ottimizzare la carica di solido durante questa fase poiché l'eventuale eccedenza di solvente dovrà essere rimossa durante l'inversione di fase (fase di formatura della forma). La carica di solido è spesso determinata dall'esperienza, anche perché il volume del solvente influenza la viscosità finale dopo l'aggiunta del polimero legante e/o plastificante alla miscela. La viscosità della dispersione in questa fase è estremamente bassa, ma tenderà ad aumentare quando si aggiunge il legante. Lo scopo della procedura di dispersione è raggiungere tre obiettivi:

- 1) rompere qualsiasi agglomerato ,
- 2) ricoprire le particelle primarie con un disperdente che,
- 3) protegge le particelle da effetti elettrostatici.

Dopo che il processo di dispersione è completo, i plastificanti (se sono presenti) vengono versati nella miscela, e successivamente viene aggiunto il legante sotto forma di polveri o disciolti in un solvente. Una volta aggiunti il plastificante e il legante, la miscela viene mescolata, solitamente, un paio d'ore per garantire la completa dissoluzione del legante. Normalmente la sospensione diventa maggiormente viscosa con l'aggiunta di un legante con catena polimerica lunga. Ma ciò non si verifica quando il legante ha un potere disperdente maggiore del disperdente scelto. Questa è anche una buona ragione per usare la sospensione nel processo di inversione di fase il prima possibile dopo aver unito il legante alla sospensione. La fase successiva consiste nell'eliminare le particelle di gas dalla sospensione che sono state intrappolate durante il processo di miscelazione. I forellini (piccoli fori lasciati dalle bolle d'aria) rappresentano il difetto più comune, i quali possono provocare cricature che si diffondono dal forellino durante la sinterizzazione (fase di consolidamento). Risulta essenziale quindi rimuovere l'aria prima della filatura, e ciò viene permesso usando diversi processi di degassificazione. La tecnica più semplice è rappresentata dal vuoto parziale accompagnata da una agitazione dolce. Una volta che la sospensione è correttamente degassata si può procedere alla filatura della fibra cava.

2.3. Filatura delle fibre ceramiche cave preliminari

La filatura delle fibre ceramiche cave può essere effettuata usando un apparato di filatura come mostrato in figura 2.3.1. Le fibre cave preliminari sono filate attraverso una filiera tubo-orifizio come mostrato nell'insero della figura, tipicamente con diametro orifizio/diametro interno del tubo di 3.0/1.2mm. La velocità di estrusione della sospensione è controllata dalla pressione dell' azoto e da una valvola di regolazione. Il non solvente , solitamente acqua, è usato a temperatura ambiente come coagulante interno ed esterno.

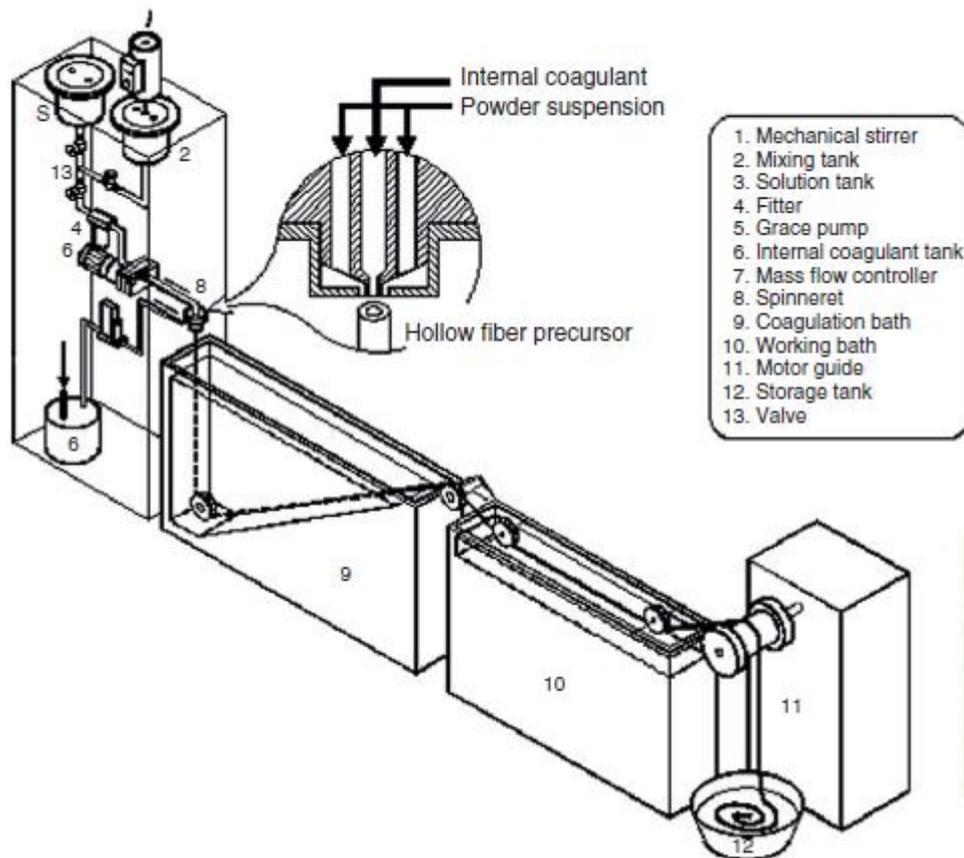


Figura 2.3.1. Apparato di filatura delle membrane a fibra ceramica cava.

La filiera è disposta in modo tale che la fibra nascente possa essere estrusa verticalmente ed entrare nel bagno di coagulazione. Dopo la coagulazione la fibra è guidata attraverso il bagno di lavaggio e successivamente essiccata.



Figura 2.3.2 .Fibra ceramica preliminare LSCF

La figura 2.3.2 mostra una tipica fibra filata da una sospensione contenete polveri ceramiche di $La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF). Nella filatura della fibra cava preliminare ci sono due parametri importanti che verranno discussi di seguito: la filabilità e l'invertibilità della sospensione di polveri.

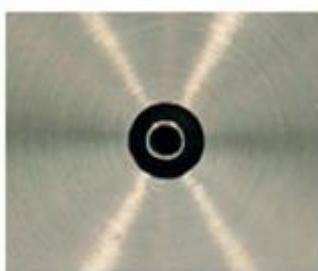


Figura 2.3.3. Dettagli del precursore

2.3.1.Reologia e filabilità

In qualsiasi soluzione polimerica o sospensione di particelle, le proprietà reologiche (caratteristiche che permettono di ottenere una sospensione stabile, cioè le particelle devono essere disperse in modo omogeneo in essa) svolgono un ruolo chiave sul controllo del comportamento formatura-forma. Un fenomeno generale osservato è che la viscosità aumenta con l'aumento del contenuto di polimero nella soluzione polimerica e aumenta con la frazione volumetrica di solido fino a smettere di fluire quando si raggiunge un valore critico massimo di frazione volumetrica solida nella sospensione di particelle. Il comportamento reologico della sospensione concentrata di particelle ceramiche è influenzato da una serie di fattori tra cui la dimensione, la forma e la distribuzione delle particelle, la frazione volumetrica di solido e dalla gamma e grandezza delle forze interparticellari. Quando la viscosità raggiunge il valore di circa

10 poise per una soluzione polimerica, essa diventa filabile e le fibre possono essere fatte passare attraverso un orifizio. È inoltre richiesta alta viscosità per la formazione di una fibra stabile, che generalmente può essere ottenuta aumentando la concentrazione della sospensione o aggiungendo alcuni additivi.

2.3.2. Inversione di fase

La tecnica dell'inversione di fase mediante immersione indotta è stata applicata nella produzione di membrane polimeriche per molti anni.

Le membrane prodotte presentano una struttura asimmetrica: uno strato denso e sottile, con spessore di 25 μm , integrato su uno strato poroso di sostegno dello stesso materiale. Lo strato denso mostra una proprietà permeabile e selettiva per la separazione del sale dall'acqua di mare garantendo un elevato flusso d'acqua nonostante il suo spessore ridotto, mentre il substrato poroso fornisce la stabilità meccanica della membrana. Da allora questo metodo è stato uno dei metodi più diffusi nella fabbricazione di membrane polimeriche.

Concettualmente, la formazione di membrane per inversione di fase può essere descritta con un sistema a tre componenti: solvente, non solvente, polimero. Dopo aver immerso una soluzione polimerica in un bagno di non solvente, il solvente, contenuto nella soluzione polimerica, diffonde dalla soluzione polimerica, mentre il non solvente diffonde nella soluzione. Questo scambio, tra solvente e non solvente, in generale, porta ad un cambiamento nella soluzione polimerica da un stato termodinamicamente stabile ad uno metastabile o stato instabile. Quando una soluzione polimerica è in contatto con un non solvente, il solvente contenuto nella soluzione polimerica diffonde fuori, con conseguente aumento della concentrazione del polimero sulla superficie. L'alta concentrazione dello strato polimerico sulla superficie riduce la velocità di scambio tra solvente e non solvente. Pertanto, la concentrazione del polimero nel sottolivello è inferiore alla concentrazione del polimero nello strato superficiale. L'ulteriore sostituzione del solvente con il non solvente porta in solidificazione alla formazione della fase ricca di polimero, ottenendo così la struttura asimmetrica della membrana. Per un sistema di sospensione contenente particelle ceramiche e leganti polimerici, la situazione potrebbe essere diversa. Quando una sospensione molto viscosa è in contatto con un non solvente idrofila con bassa viscosità (normalmente acqua), ha luogo la dritteggiatura viscosa instabile, con conseguente formazione della struttura a forma di dita tipica del substrato della membrana.

A causa della natura idrofila delle particelle che hanno dimensioni diverse, è logico postulare che le particelle più piccole si muovano più velocemente rispetto alle

particelle più grandi verso la superficie durante l'inversione di fase quando l'acqua è usata come un coagulante e le membrane ceramiche, con una struttura differenziata, possono essere formate utilizzando la tecnica di inversione di fase fino a quando ci sono particelle con diverse dimensioni.

Allo stesso risultato si poteva giungere utilizzando tecniche convenzionali in cui si deve avere un buon controllo del rapporto tra particelle piccole e grandi; in tal modo la struttura della membrana si ottiene solamente mediante step multipli.

2.4.Sinterizzazione

I processi di sinterizzazione sono stati studiati per lungo tempo e un notevole passo avanti è stato fatto nella comprensione degli aspetti fondamentali del meccanismo di base di sinterizzazione dei materiali ceramici. Nella sinterizzazione delle fibre ceramiche cave preliminari sono obbligatorie tre fasi principali: presinterizzazione, termolisi, e sinterizzazione finale. Tali fasi sono descritte separatamente nelle seguenti sezioni.

2.4.1.Presinterizzazione

Comunemente la sinterizzazione non inizia fino a quando la temperatura non supera i due terzi della temperatura di fusione del materiale. Questa temperatura sarà sufficiente a causare una significativa diffusione atomica per una sinterizzazione allo stato solido o una diffusione significativa a flusso viscoso quando è presente una fase liquida o prodotta da una reazione chimica. Nella fase di presinterizzazione, le modifiche del materiale includono principalmente la vaporizzazione di particelle d'acqua dalla superficie o da fasi inorganiche contenenti acqua dovute al riscaldamento prima della sinterizzazione.

Pertanto, bisogna fare attenzione ad evitare la formazione di cricche o fratture sulla fibra preliminare causate dalla diversa dilatazione termica delle fasi e da sollecitazioni da parte del vapore che esercita una certa pressione.

Il riscaldamento iniziale può eliminare il liquido in eccesso dopo la formatura e l'essiccamento della membrana preliminare e l'umidità assorbita dall'atmosfera durante lo spostamento. L'umidità assorbita può persistere nella membrana preliminare fino ad una temperatura di 200 ° C.

2.4.2.Termolisi

La termolisi è un processo di bruciatura dei componenti organici come legante e disperdente. È una importante fase prima della densificazione per sinterizzazione.

Una rimozione incompleta del legante e una termolisi incontrollata possono introdurre difetti di membrana. Questi difetti possono compromettere le prestazioni della membrane. Con la corretta scelta dei leganti per la membrana e un riscaldamento controllato in ambienti idonei, la membrana preliminare deve sopravvivere senza deformarsi, distorcersi, formazione di crepe, o pori in espansione. La bruciatura del legante dipende molto dalla composizione del materiale legante e dalla composizione e flusso del gas circostante il precursore. E' anche fortemente dipendente dalla microstruttura del componente organico, dalle polveri, e dalla porosità delle fasi, e dai cambiamenti dinamici nella microstruttura quando i leganti vengono eliminati. La termochimica del legante e degli additivi, la concentrazione del legante, la dimensione del precursore, la configurazione del precursore, la velocità di riscaldamento, e l'atmosfera del forno possono influenzare il comportamento della termolisi. I precursori contenenti basse quantità di legante consentiranno canali a poro aperto in misura sufficiente a permettere il trasporto di vapori e gas tra la zona di reazione e la superficie della membrana.

Il tempo di termolisi è controllato dalla velocità di diffusione della fase vapore piuttosto che dalle caratteristiche dimensionali della fase legante. La decomposizione e la vaporizzazione dei componenti organici causeranno un aumento interno di pressione del gas, che dipende dalla velocità di sviluppo del gas, permeabilità ai gas, e dalla dimensione del precursore.

2.4.3.Sinterizzazione finale

La sinterizzazione avviene in tre fasi:

- (1) la fase iniziale,
- (2) la fase intermedia, e
- (3) la fase finale.

I movimenti delle particelle hanno caratteristiche diverse in ogni fase e dipendono dalla densità, ingrossamento del grano, e chiusura dei pori. Il programma di temperatura del processo di sinterizzazione sarebbe differente per i diversi materiali.

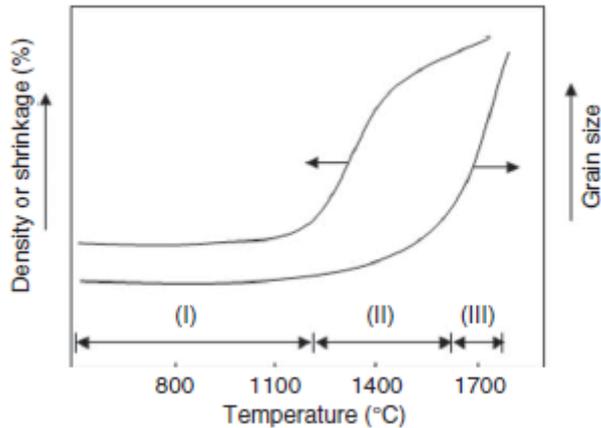


Figura 2.4.1. Densità o contrazione e dimensione del grano della polvere compatta in funzione della temperatura di sinterizzazione.

Una densificazione rapida con crescita del grano limitato avviene a temperatura più bassa seguita da una rapida crescita del grano con poca densificazione a temperatura maggiore, come illustrato nella Figura 2.4.1.

Ci sono almeno sei meccanismi diversi per il trasporto di massa durante la sinterizzazione, come elencato nella tabella 1.

Table 1 Mass transport mechanisms in sintering

<i>Mechanism</i>	<i>Densification</i>
Surface diffusion	No
Evaporation–condensation	No
Grain boundary diffusion	Yes
Lattice diffusion	Yes
Viscous flow	Yes
Plastic flow	Yes

Tutti questi portano alla crescita di colli tra particelle.

Come mostrato in figura 2.4.2, la crescita del collo produce l'incollaggio tra le particelle, in modo che la forza delle polveri consolidate aumenti durante la sinterizzazione. Solo alcuni meccanismi, tuttavia, portano alla contrazione e densificazione. La diffusione superficiale è un meccanismo di trasporto generale che può produrre lisciatura della superficie, giunzione delle particelle, e arrotondamento dei pori, ma non produce ritiro volumetrico.

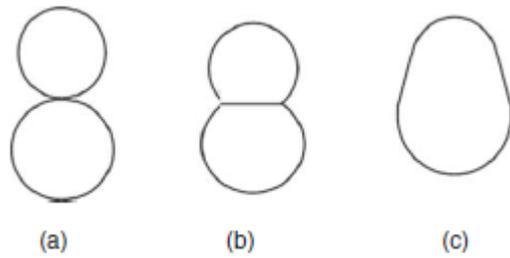


Figura 2.4.2. Modello di sinterizzazione a due sfere per un meccanismo qualitativo di ingrossamento del grano; a) sfere in contatto, b) crescita del collo mediante diffusione superficiale tra le particelle, c) grano ultimato.

In materiali in cui la tensione di vapore è relativamente alta si verificano anche questi effetti: diffusione lungo i bordi grano e diffusione attraverso il reticolo dei grani provocando la formazione del collo, la crescita e il ritiro volumetrico. Meccanismi di flusso viscoso e deformazione plastica possono essere efficaci in presenza rispettivamente di liquido bagnante e pressione meccanica applicata.

2.4.4. Crescita del grano

Le proprietà della membrana ceramica dipendono fortemente dalla sua microstruttura. Le caratteristiche microstrutturali importanti sono le dimensioni e la forma dei grani, la porosità, la dimensione dei pori e la distribuzione dei pori nella struttura. Bisogna quindi controllare le caratteristiche microstrutturali delle membrane ceramiche durante la fabbricazione in modo da ottenere le proprietà desiderate. Per la maggior parte delle applicazioni, il controllo microstrutturale di solito significa il raggiungimento della massima densità possibile, granulometria più piccola, e microstruttura più omogenea possibile.

Ci sono alcuni fattori che devono essere studiati come per esempio quanto crescono i grani, l'interazione tra i pori e i bordi grano e il processo di ingrossamento.

La crescita del grano è il termine usato per descrivere l'aumento della granulometria di una singola fase solida o di particelle di una seconda fase contenute all'interno della matrice ad una temperatura sufficientemente elevata. L'aumento della dimensione media dei grani è sempre accompagnata dalla scomparsa di alcuni grani, di solito quelli più piccoli. Nei solidi porosi normalmente aumentano di dimensioni sia i grani sia i pori riducendo di numero.

Spesso, il termine 'ingrossamento' viene usato per descrivere i progressi di accrescimento compiuti dai grani e dai pori. La forza trainante per la crescita del grano è la diminuzione dell'energia di bordo grano che deriva da una diminuzione dell'area del bordo grano.

La crescita del grano nelle membrane ceramiche è generalmente suddivisa in due tipi: normale e anormale. Nella crescita del grano normale, le dimensioni e la forma del grano rientrano in un range abbastanza ristretto e la distribuzione in granulometrie non si discosta molto da un certo valore. Nella crescita anormale del grano, alcuni grani di dimensioni maggiori si sviluppano e crescono abbastanza rapidamente a discapito di quelli più piccoli. La distribuzione della granulometria può cambiare in modo significativo. Per ottenere strutture stabili, l'energia di bordo grano di tutti i bordi grano dovrebbe essere la stessa. L'angolo di equilibrio dovrebbe essere di 120°. Tale situazione è realizzata se i grani hanno tutti 6 lati; se il numero di lati è maggiore i bordi di grano sono concavi e tendono a richiamare materia, ingrandendosi; grani con meno di 6 lati tendono a scomparire. L'accrescimento dei grani comporta lo spostamento dei bordi di grano: una volta incorporati da un grano, i pori presenti all'incrocio dei vecchi bordi risultano impossibili da rimuovere. L'ottenimento della piena densificazione dipende dal bilanciamento tra sinterizzazione e accrescimento: se i pori vengono assorbiti prima dell'accrescimento la densificazione è completa.

2.5.Esempio: preparazione della membrana LSCF

Entrambe le membrane di fibra ceramica densa (non porosa) e porosa (per l'ultrafiltrazione) possono essere preparate usando il metodo descritto in precedenza. Le membrane dense sono preparate usando materiali di membrana come per esempio $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-}$ (LSCF), $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-}$ (SCYb) e YSZ, mentre le membrane porose sono preparate usando Al_2O_3 e YSZ. L'esempio seguente è focalizzato solamente sulle membrane YSZ. I materiali usati per la preparazione delle membrane a fibra ceramica cava YSZ sono stati reperiti in commercio. Le polveri di 8 mol.% YSZ con diametro delle particelle di 0,1 e 0,02 μm sono state acquistate da NexTech Materials Ltd., Ohio. Come polimero legante è stato usato il Polieteresolfone (PESf), mentre come solvente l' 1-metil-2-pirrolidone (NMP). Per quanto riguarda gli additivi si è deciso di utilizzare il Polivinilpirrolidone (PVP) e/o il solperse 3000. Come coagulante esterno si è usata acqua da rubinetto mentre come coagulante interno si è usata acqua deionizzata. La composizione delle sospensioni per la preparazione della fibra cava preliminare YSZ sono mostrate in tabella 2.

Table 2 Composition of YSZ starting suspensions for spinning precursors

Starting suspension	Composition (wt.%)				
	YSZ (0.1 μm)	YSZ (20nm)	NMP	PESf	Additive
S1	55		38.5	6.0	0.5
S2	45	10	38.5	6.0	0.5
S3	45		47.1	7.3	0.6

2.5.1.Morfologia

Le fotografie di figura 2.5.1 mostrano la struttura asimmetrica della membrane a fibra cava YSZ partendo da una sospensione S1 utilizzando un microscopio a scansione elettronica (SEM). Come si vede dalla Figure 2.5.1 (a) e 2.5.1 (A), il diametro esterno e interno della fibra cava preliminare e della fibra sinterizzata misurano rispettivamente 2,0 / 1,2 millimetri e 1,3 / 0,8 mm. Le Figure 2.5.1 (b) e 2.5.1 (B), 2.5.1 (c) e 2.5.1 (C), e 2.5.1 (d) e 2.5.1 (D) mostrano rispettivamente la struttura relativa alla sezione trasversale, la superficie interna ed esterna della fibra preliminare e di quella sinterizzata. Come si può vedere, sulla superficie interna è presente una struttura a forma di dita che gradualmente si trasforma in una struttura spugnosa più densa andando verso la superficie esterna.

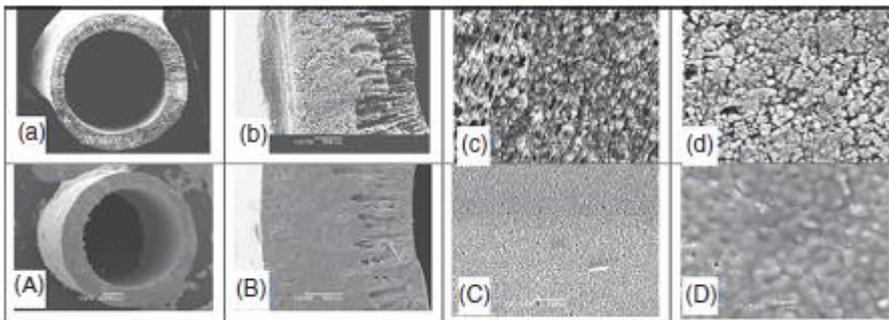


Figura 2.5.1. Struttura della membrana a fibra cava YSZ preparata usando una sospensione di partenza S1: (a-d) fibra preliminare, (A-D) dopo sinterizzazione a 1500°C per 4 ore. (a-A) fibra completa, (b-B), sezione trasversale, (c-C) superficie interna, (d-D) superficie esterna.

Tale struttura si forma a causa di diversi fattori come i fenomeni viscosi di diteggiatura e di movimento delle particelle. Durante la filatura della membrana ceramica preliminare, viene utilizzata acqua pura come coagulante interno la quale è a diretto contatto con la sospensione ad alta viscosità.

Pertanto, si verifica idrodinamicamente la diteggiatura viscosa instabile con conseguente formazione di strutture simili a dita nella superficie interna finché la velocità di diteggiatura viscosa è superiore a quella di inversione di fase. La Figura 2.5.1 illustra anche che la struttura a dita nella superficie esterna della fibra cava è molto soppressa. Questo perché durante la filatura della fibra preliminare, viene usato uno spazio d'aria (traferro) lungo più di 15 cm in modo da garantire l'evaporazione del solvente dalla superficie esterna della fibra nascente e l'assorbimento dell'umidità

d'acqua nell'aria, fattori che inducono entrambi l'inversione di fase del polimero legante.

La Figura 2.5.1 illustra inoltre che la struttura asimmetrica è generalmente ottenuta a seguito di una sinterizzazione ad alta temperatura. Rispetto alla superficie porosa interna della fibra come mostrato in figura 2.5.1 (C), la figura 2.5.1 (D) raffigura la superficie esterna della fibra sinterizzata, che è densa e liscia e si compone di grani strettamente collegati con chiari confini che si formano durante la sinterizzazione. La dimensione dei grani è compresa tra 1 e 3 μm , ben maggiori rispetto alla dimensione iniziale delle particelle utilizzate nella sospensione di partenza.

È stato ulteriormente studiato l'effetto delle condizioni di sinterizzazione sulla morfologia superficiale della membrana.

La Figura 2.5.2 illustra l'evoluzione della morfologia superficiale a diverse temperature di sinterizzazione comprese tra 1000 e 1500 °C, con un tempo di sinterizzazione di 4 e 8 ore, rispettivamente. Si può notare che la porosità superficie della membrana si riduce notevolmente quando la temperatura di sinterizzazione viene incrementata per entrambi i tempi di sinterizzazione di 4 e 8 ore.

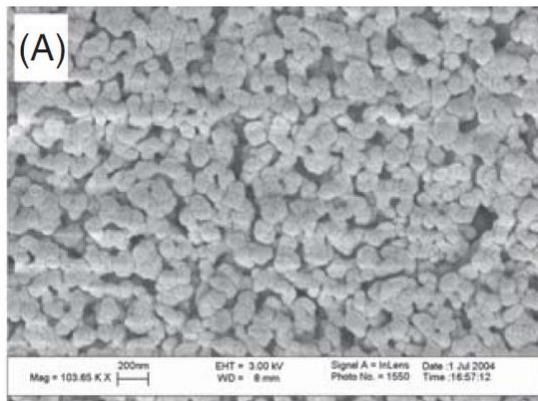


Figura 2.5.2 (A). Morfologia superficiale della membrana YSZ sinterizzata a 1000°C per 4 e 8 ore.

Alla temperatura di sinterizzazione di 1000 °C, la superficie della membrana rimane quasi invariata in cui la morfologia originale è formata dalle prime particelle come mostrato in Figura 2.5.2(A). Evidenti cambiamenti nella morfologia superficiale avvengono a circa 1200 °C, in cui i pori interconnessi sono visibili sulla superficie della membrana, come mostrato nella Figure 2.5.2 (b) e 2.5.2 (B) per entrambi i tempi di sinterizzazione di 4 e 8 ore.

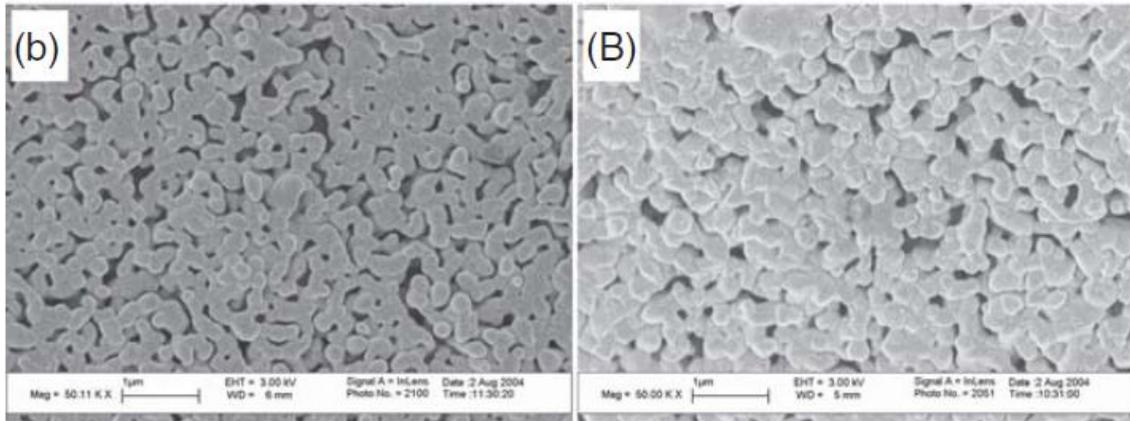


Figura 2.5.2 (b,B). Morfologia superficiale della membrana YSZ sinterizzata a 1200°C per 4 e 8 ore, rispettivamente.

Alla temperatura di sinterizzazione 1300 ° C, i pori interconnessi sono ancora visibili sulla superficie della membrana come mostrato nelle figure 2.5.2 (c), e 2.5.2 (C), anche se la porosità è molto ridotta rispetto a quella sinterizzata a 1200 ° C.

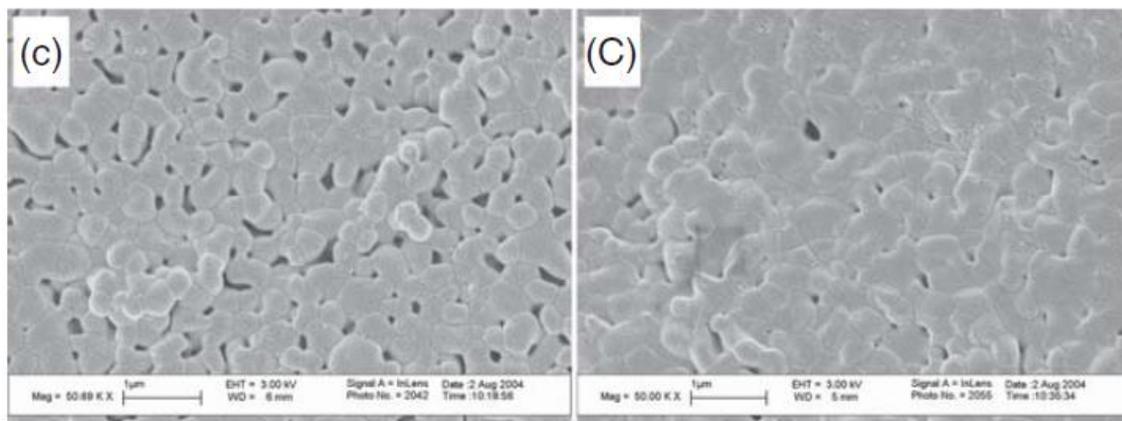


Figura 2.5.2 (c,C). Morfologia superficiale della membrana YSZ sinterizzata a 1300°C per 4 e 8 ore, rispettivamente.

Quando la temperatura di sinterizzazione viene aumentata a 1400 ° C, la superficie della membrana diventa quasi completamente densa come mostrato nelle figure 2.5.2 (d) e 2.5.2 (D). Con un ulteriore aumento della temperatura di sinterizzazione fino a 1500 °C, non si possono osservare evidenti pori; la dimensione del grano aumenta considerevolmente come mostrato nelle figure 2.5.2 (e) e 2.2 (E).

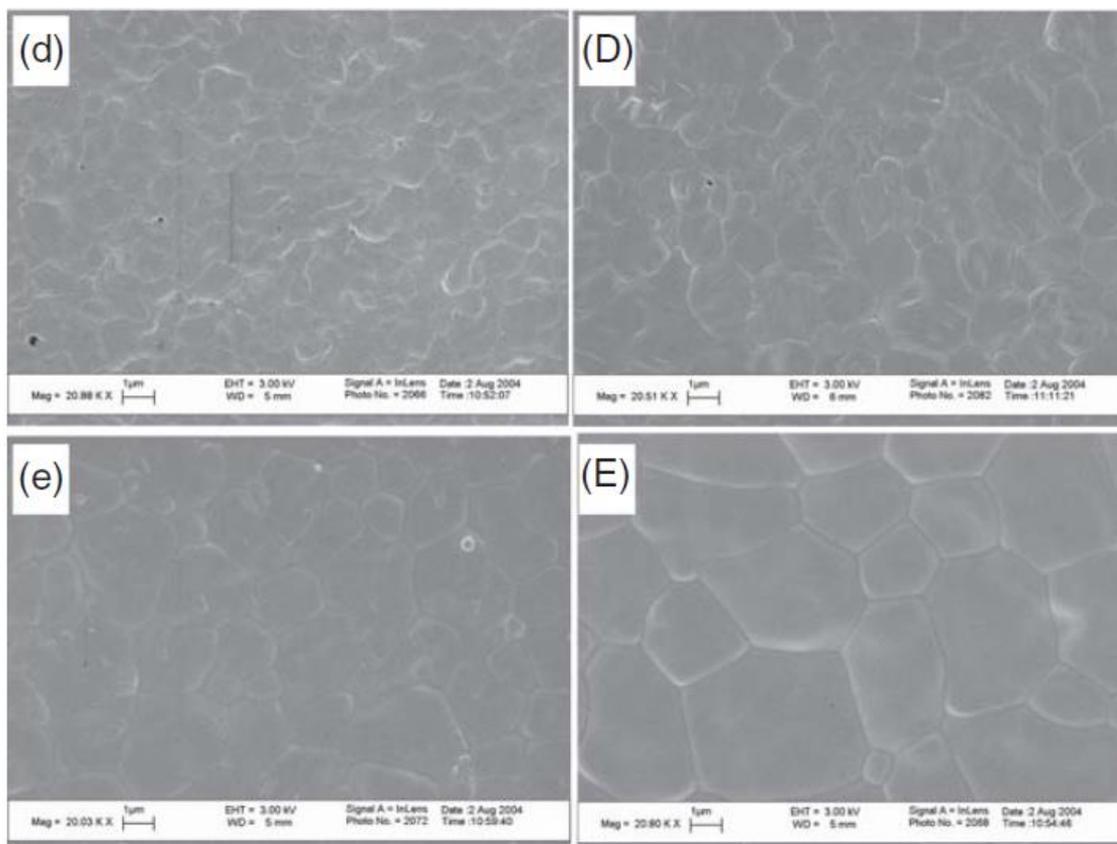


Figura 2.5.2 (d,D,e,E). Morfologia superficiale della membrana YSZ sinterizzata a 1400°C (d,D) e 1500°C (e,E) per 4 e 8 ore, rispettivamente.

Rispetto alla superficie della membrana sinterizzata alla temperatura di 1200 e 1300° C per 4 h (come illustrato nelle figure 2.5.2 (b) e 2.5.2 (c)), la porosità delle superfici della membrana sinterizzate alle stesse temperature per 8 h è molto inferiore (come mostrato nelle figure 2.5.2 (B) e 2.5.2 (C)). L'osservazione appena fatta indica che entrambi i parametri, temperatura di sinterizzazione e durata di sinterizzazione, giocano ruoli importanti per l'eliminazione dei pori nelle membrane a fibre cave YSZ . Le fotografie al SEM mostrate sopra forniscono informazioni utili sul comportamento di sinterizzazione delle membrane a fibra cava YSZ. Sulla base del principio di impacchettamento delle particelle, i vuoti (pori) che si formano tra le particelle possono essere ridotti riempiendo quest'ultimi inserendo delle particelle più piccole. L'effetto di queste particelle più piccole sulla morfologia superficiale della membrana è stata studiata usando una sospensione di tipo S2 di partenza in cui è stato sostituito il 10% delle particelle di diametro 0.1mm con particelle di 20 nm. In Figura 2.5.3 viene mostrata la membrana risultante osservata al SEM insieme alla membrana preparata a partire da una sospensione di tipo S3 con identiche condizione di sinterizzazione a scopo di confronto.

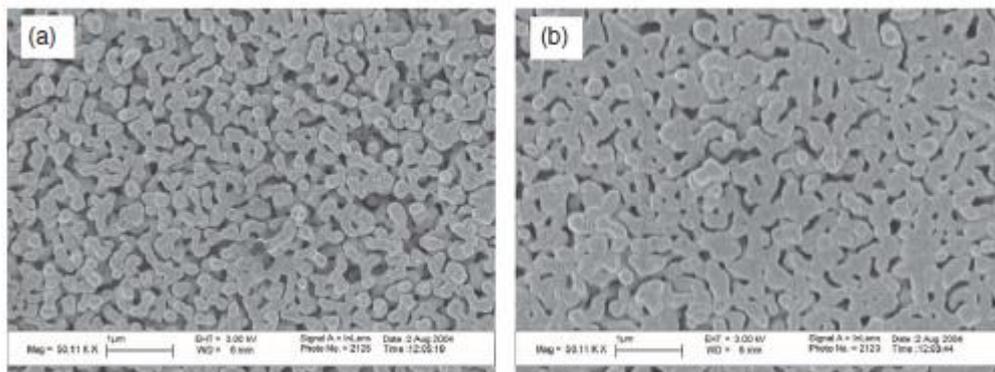


Figura 2.5.3. Morfologia superficiale della membrana sinterizzata a 1200°C e preparata a partire da sospensioni S2 (b) e S3 (a).

Si può notare che la superficie della membrana ottenuta con un basso contenuto di polvere di tipo S3 (45% di polveri con diametro 0,1 mm) e sinterizzata a 1200° C è ancora molto porosa (Figura 2.5.3 (a)). Tuttavia, la porosità della membrana a fibra cava YSZ viene notevolmente ridotta se viene aggiunta alla sospensione di partenza un 10% di particelle di 20 nm di diametro come mostrato nella Figura 2.5.3 (b). Ne deriva che l'aggiunta di particelle più piccole accresce la densificazione della membrana, che sarebbe particolarmente importante se la membrana YSZ viene utilizzata come elettrolita per SOFC.

2.5.2. Caratteristiche di permeabilità

Un test di permeazione al gas, utilizzando azoto purificato, come test di prova, è stato eseguito per determinare la caratteristica di permeazione della membrana a fibre cave YSZ. Poiché le membrane preparate utilizzando la sospensione S3 sono molto porose e vista la notevole permeabilità al gas, è stato studiato solo l'effetto della temperatura di sinterizzazione sulla permeabilità al gas per membrane preparate a partire da sospensioni S1 e S2 e i risultati sono illustrati nella Figura 2.5.4.

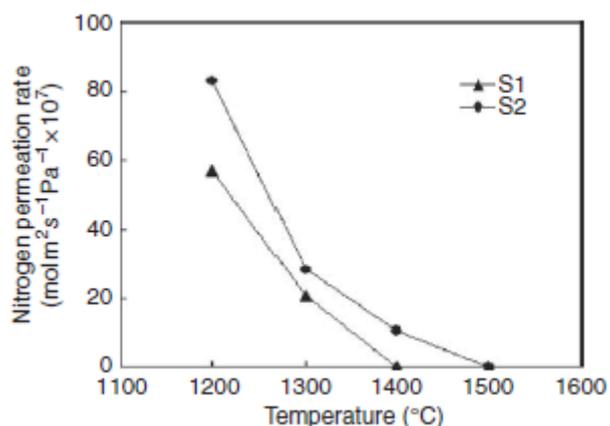


Figura 2.5.4. Permeazione al gas delle fibre cave YSZ preparate usando una sospensione di partenza S1 e S2 a diverse temperature di sinterizzazione per 8 ore.

Come si vede, la permeabilità al gas per entrambe le membrane diminuisce all'aumentare della temperatura di sinterizzazione. L'impermeabilità al gas per la membrana preparata utilizzando la sospensione S1 può essere raggiunta alla temperatura di sinterizzazione di 1400° C, mentre per la membrana preparata utilizzando S2 alle stesse condizioni di sinterizzazione mostra ancora una permeabilità all'azoto di $10,6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e non può essere impermeabile al gas fino a che la temperatura di sinterizzazione non aumenta a 1500° C. Inoltre si è dimostrato teoricamente che la porosità delle polveri ceramiche compatte diminuisce quando vengono utilizzate particelle più piccole da sole. In generale, l'aggiunta di piccole particelle migliorerebbe la densificazione, riducendo la dimensione dei pori. Tuttavia, ciò non può essere vero per la porosità superficiale.

In questo studio, per la filatura della fibra cava è stato impiegato un processo di inversione di fase attraverso una immersione indotta. Non appena furono aggiunti i formatori di pori all'interno della sospensione di filatura, durante il processo di coagulazione si formarono i pori sulla superficie della fibra preliminare che si modificarono dopo la sinterizzazione. Tenuto conto della complicità dei processi combinati di filatura e sinterizzazione, la relazione tra dimensione delle particelle e struttura finale della membrana rimane poco chiara e necessita di ulteriori studi.

Sulla base dei dati di permeazione del gas tracciati in figura 2.5.4, è possibile affermare che le membrane sinterizzate a temperatura inferiore ai 1400°C sono porose. Pertanto i dati a disposizione furono utilizzati per calcolare la distribuzione dei pori in funzione della loro grandezza. Lo scopo di questa analisi è ovviamente studiare il comportamento della porosità superficiale delle membrane, poiché è impossibile ottenere membrane con pori di dimensione assolutamente uniforme. Infatti, la

dimensione dei pori della membrana varia secondo una funzione di distribuzione dei pori. È stato svolto, quindi, un confronto tra le sospensioni S1 e S2 a temperature di sinterizzazione di 1200 e 1400° C per 4 h. I comportamenti della distribuzione della dimensione dei pori sono mostrati nella Figura 2.5.5, in cui l'asse x rappresenta il raggio dei pori della membrana, r (μm), e l'asse y rappresenta la funzione logaritmica di distribuzione, $g(r)$, seguente :

$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} [\ln(1 + \sigma^2)]^{-0.5} \times \exp \left[-\frac{(\ln(r/r_m)(1 + \sigma^2)^{0.5})^2}{2 \ln(1 + \sigma^2)} \right]$$

dove r_m è il raggio medio del poro e σ è la deviazione standard (adimensionale) della dimensione dei pori della membrana.

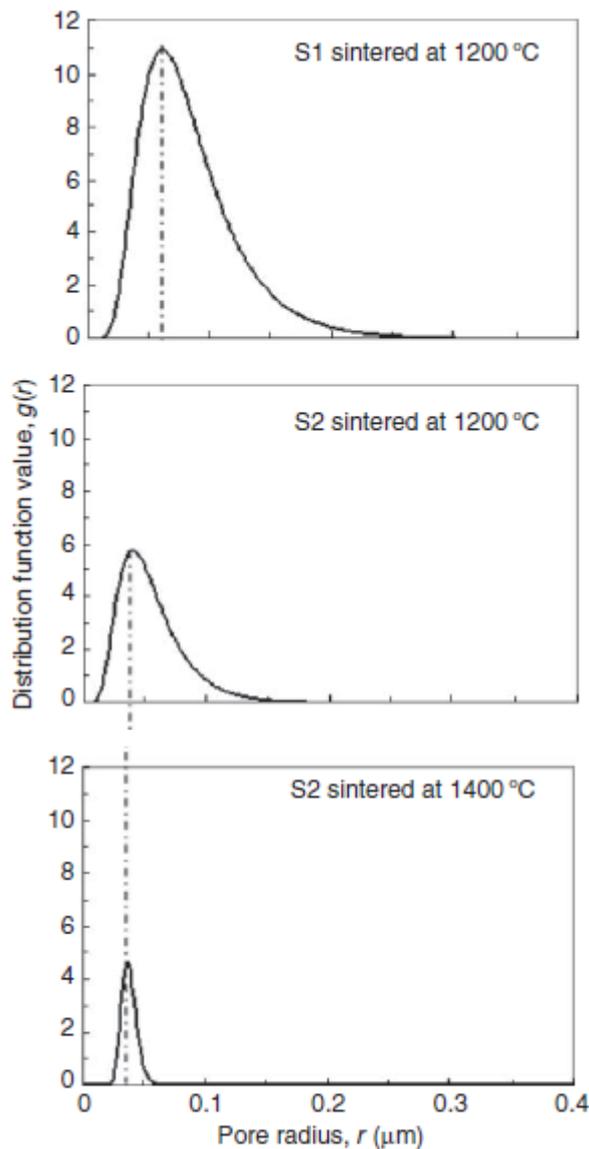


Figura 2.5.5. Distribuzione dei pori in funzione delle dimensioni delle sospensioni S1 e S2 con un tempo di sinterizzazione di 4 ore.

Si può notare che a temperature di sinterizzazione di 1200°C, entrambe le membrane mostrano profili di distribuzione simili, con un raggio medio del poro rispettivamente di 0,07 e 0,03 μm .,. Quando la temperatura di sinterizzazione aumenta a 1400°C la membrana proveniente dalla sospensione S1 raggiunge l'impermeabilità, indicando l'eliminazione dei pori superficiali, mentre l'altra continua a presentare una certa permeabilità con una distribuzione stretta come mostrato in figura 2.5.5 rispetto a quella sinterizzata a 1200°C, sebbene la dimensione media dei pori rimanga invariato a 0,03 μm . Va notato che i risultati sulla distribuzione ristretta con l'aumento della temperatura di sinterizzazione sono infrequenti, così come la riduzione della porosità dovrebbe essere normalmente a spese dei pori piccoli. La ragione di tali risultati contrastanti può essere dovuta al fatto che la misura delle dimensioni dei pori è eseguita con la tecnica di permeazione al gas. L'analisi alla permeazione al gas, sopra citata, suggerisce che le membrane a fibra ceramica cava YSZ porose e non porose possono essere preparate in funzione delle condizioni di sinterizzazione.

CAPITOLO 3

Possibili applicazioni

3.1. Distillazione del solvente

La distillazione, per decenni, è stata considerata come un cavallo di battaglia nell'industria petrolchimica. Il processo consuma una grande quantità di energia e rappresenta uno dei costi maggiori nella produzione di petrolio.

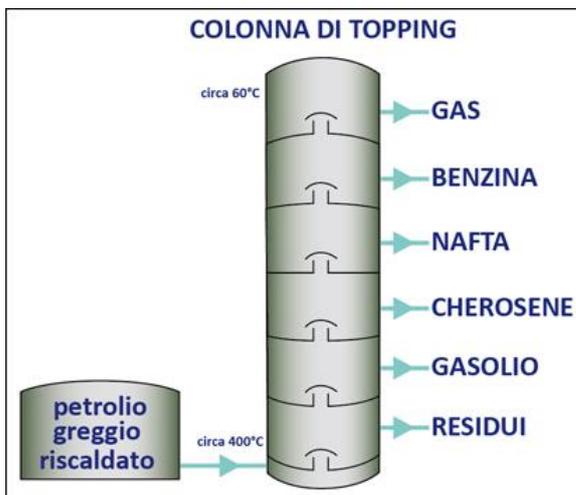


Figura 3.1.1. Esempio di colonna a piatti per la distillazione del petrolio greggio

La distillazione è solitamente effettuata in colonne a piatti convenzionali, anche se recentemente l'uso di colonne a riempimento è in aumento perché detengono molti vantaggi, come per esempio perdita di pressione più bassa, e maggiore efficienza. Il miglioramento dell'efficienza della colonna di distillazione deriva in gran parte da una continua evoluzione dell'impacchettamento della colonna.

Finora, la quarta generazione di struttura impacchettata è in grado di fornire una altezza di trasferimento (HTU) superiore a 0,3 m

Recentemente, è stato proposto un nuovo concetto di impacchettamento della colonna da Zhang e Cussler che per primo studiò la fattibilità della distillazione usando un contattore a membrana di fibre cave. Tale dispositivo è molto simile ad una colonna impaccata in modo convenzionale, ma l'unica differenza è che quest'ultima viene impacchettata con un gran numero di fibre cave. Per quanto riguarda il funzionamento (vedi figura 3.1.2), il vapore scorre sul lato esterno delle fibre cave, mentre il liquido scorre all'interno dei tubi. Il trasferimento di massa avviene poi attraverso le membrane

senza alcuna miscelazione delle due fasi, guidato dal gradiente di concentrazione dei componenti. Dal momento che non vi è alcun contatto diretto tra vapore e liquido, quasi tutti i problemi idrodinamici, che normalmente si verificano nei dispositivi convenzionali quali allagamento, caricamento, e formazione di schiuma, sono eliminati. In aggiunta, uno dei vantaggi più importanti è dato dalla notevole quantità di area superficiale per unità di volume, fornita dal piccolo diametro delle fibre cave, che possono migliorare l'efficienza della colonna.

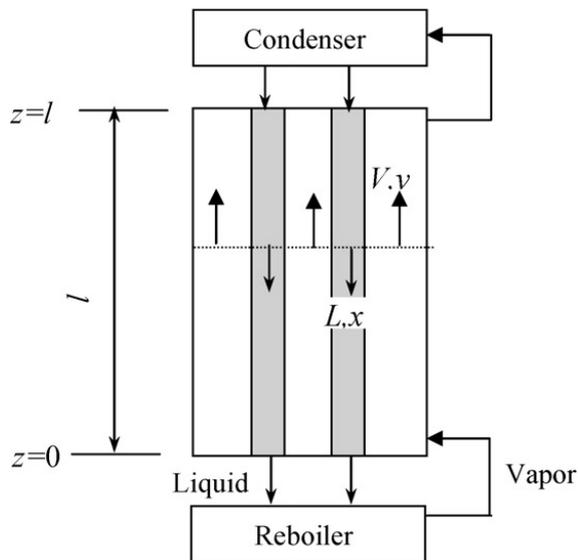


Figura 3.1.2. Diagramma schematico di una colonna di distillazione a fibre cave

Diversi solventi sono stati usati nello studio per la distillazione mediante contattori a membrana in fibra cava. Zhang e Cussler impiegarono un contattore imballato con membrane di poliestere rivestite con polidimetilsilossano per distillare una miscela di isopropanolo e acqua. Il modulo è stato in grado di operare al di sopra del limite di allagamento delle colonne convenzionali con un HTU a partire da 11 centimetri. Un lavoro simile per separare metanolo da acqua deionizzata è stato effettuato da Zhang che ha mostrato anche un HTU minore di 8 cm: ciò implica l'elevata efficienza del sistema. La distillazione di metanolo ed etanolo è stata studiata da Chung utilizzando diversi tipi di membrane rivestite e porose. I risultati non hanno mostrato alcuna differenza significativa utilizzando nella separazione le diverse membrane. Questo nuovo concetto di distillazione è stato anche applicato alla separazione olefina/paraffina, effettuato a temperatura ambiente, in cui sono stati messi in risalto l'alta capacità di trasferimento di massa e l'eccellente efficienza.

Anche se gli studi precedenti sono stati effettuati per dimostrare il concetto di distillazione in colonne di fibra cava impacchettate, i ricercatori si resero conto che questo nuovo tipo di imballaggio è ancora lontano dall'applicazione pratica. Il problema

principale è la limitata stabilità delle membrane polimeriche che ovviamente non possono sopportare le alte temperature e gli agenti chimici aggressivi condizioni che si trovano di solito nella distillazione industriale. Così, le colonne di distillazione sviluppate sono limitate al funzionamento a bassa temperatura e separano solo solventi deboli. Koonaphapdeelert recentemente tentò di sviluppare membrane a fibre cava di allumina, che è lo stesso materiale utilizzato per produrre impacchettamenti commerciali per la distillazione del solvente. Ci si aspetta che le fibre ceramiche cave siano in grado di fornire una migliore stabilità termica e chimica rispetto a quelle polimeriche e, quindi, è stata testata una distillazione di una forte coppia di solvente benzene e toluene.

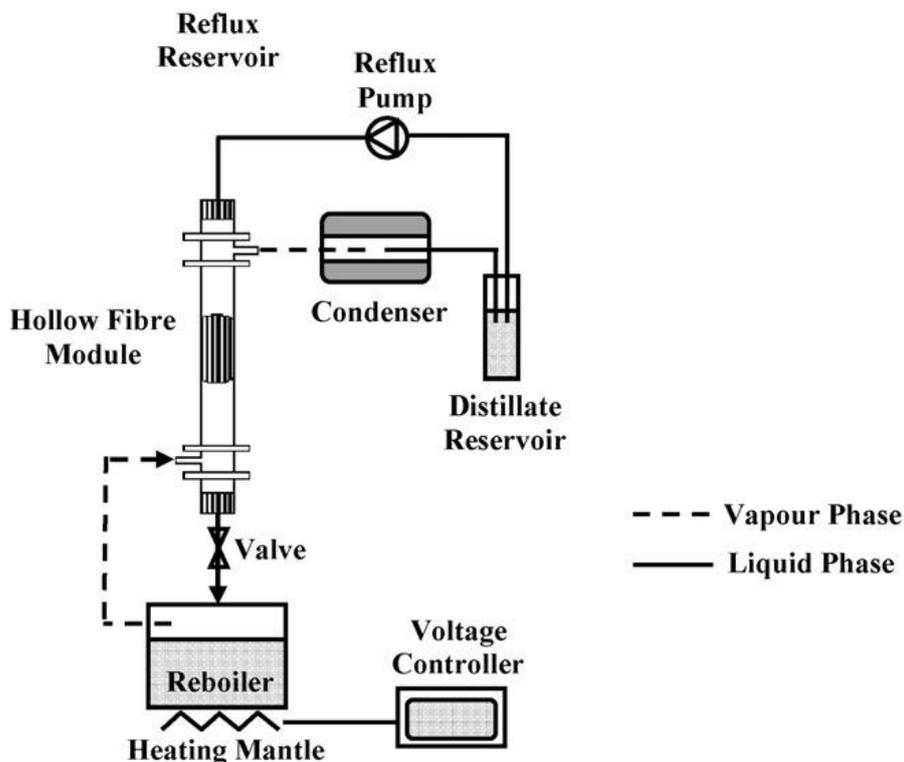


Figura 3.1.3. Schematizzazione del sistema di distillazione del solvente con fibre ceramiche cave

L'esperimento di distillazione è stato condotto con un apparato mostrato in figura 3.1.3, il quale è quasi identico a un normale sistema di distillazione discontinua. L'unica differenza è la colonna di distillazione che è costituita di fibre di ceramica cave invece di avere un sistema di impacchettamento convenzionale.

Si possono notare tre parti principali: il bollitore, il quale è appoggiato su un mantello riscaldante da 380W, il modulo a fibra cava, usato come colonna di distillazione, montato sulla parte superiore del bollitore, e il condensatore. Inoltre è presente un piccolo serbatoio che riceve il distillato dal condensatore. Il distillato viene poi pompato

nella parte alta della colonna da una pompa ad ingranaggi. Una valvola a spillo controlla la portata di riflusso in modo più accurato. È da sottolineare il fatto che il modulo presenta al suo interno tre tipi diversi di fibra cava che si differenziano per diametro, come si può osservare in tabella 3.

Hollow fibre module parameters

Module parameters	Module 1	Module 2	Module 3	Unit
Module diameter	1.27	1.27	1.27	cm ²
Fibre outer diameter	0.108	0.179	0.108	cm
Fibre inner diameter	0.08	0.15	0.08	cm
Number of fibre	20	12	35	/
Effective length	13	13	13	cm
Column area	1.27	1.27	1.27	cm ²
Liquid flow area	0.10	0.21	0.18	cm ²
Gas flow area	1.08	0.96	0.95	cm ²
Void faction	0.86	0.76	0.75	/
Surface area/volume	626	699	1255	m ² /m ³
Packing factor	1000	1583	3012	/

Tabella 3.

Come soluzione di alimentazione si è usata una miscela di benzene e toluene.

Benzene e toluene hanno punti di ebollizione rispettivamente di 80,1 e 110,6 °C, e sono forti solventi che potrebbero sciogliere o deteriorare la maggior parte delle membrane polimeriche. Essi sono stati selezionati per dimostrare la stabilità termica e chimica delle membrane a fibra ceramica cava.

In un tipico esperimento, 500 g di soluzione di alimentazione viene inserita nel bollitore e riscaldata con una potenza riscaldante costante. Il vapore dal bollitore sale verso l'alto ed entra nella colonna di distillazione lambendo il lato esterno delle membrane. Dopo aver percorso tutta la lunghezza delle fibre condensa all'interno del condensatore.

Successivamente tutto il condensato viene restituito nuovamente alla colonna con la stessa velocità con cui condensa. In pratica, questo viene fatto per mantenere il livello del liquido costante nei serbatoi per tutto il tempo. Di solito il sistema impiega almeno 1 ora per raggiungere lo stato stazionario. Una volta a regime, ogni mezz'ora, vengono prelevati dei campioni di liquido di circa 1 ml dalla parte superiore e inferiore della colonna. I campioni vengono poi analizzati mediante una gascromatografia con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID, Agilent 6850 Series II).

3.1.1. Rendimento

In una colonna a impacchettamento convenzionale, l'operazione dipende in gran parte dall'interazione tra la fase gassosa e liquida. Se le velocità del gas e del liquido non sono proporzionali, il sistema potrebbe riscontrare problemi idrodinamici. Così una colonna di distillazione è progettata solitamente per operare nella regione precaricata e sotto il limite di allagamento. Comunemente, per determinare il limite di allagamento di una colonna impacchettata, viene usato un metodo di caduta generale di pressione (GPDC), che descrive l'equilibrio tra la forza di spinta del vapore e la forza di gravità che agisce sulle gocce di liquido. Il vantaggio di queste nuove colonne sta nel fatto che il modulo può operare con velocità del vapore più elevate perché il liquido e il vapore scorrono su canali separati e non rischiano di provocare allagamenti. Da ciò deriva una capacità più alta e una maggior produttività rispetto alle colonne convenzionali.

Sebbene, in questo esperimento, non sia stato osservato il fenomeno dell'allagamento, non bisogna escludere che questo possa comunque avvenire nelle colonne di distillazione a fibra cava. In realtà, è probabile che ci sia una piccola quantità di liquido sul lato esterno delle membrane perché, le membrane utilizzate in questo studio, sono porose e possono essere bagnate di benzene e toluene. Inoltre, una frazione di vapore condensa sulla parte esterna della membrana dopo essere entrato in contatto con il riflusso del liquido di raffreddamento. Così, quando la spinta verso l'alto del vapore è sufficientemente elevata da superare la forza di gravità agente sul liquido, il liquido sul mantello sarà spinto verso l'alto e si verifica l'allagamento.

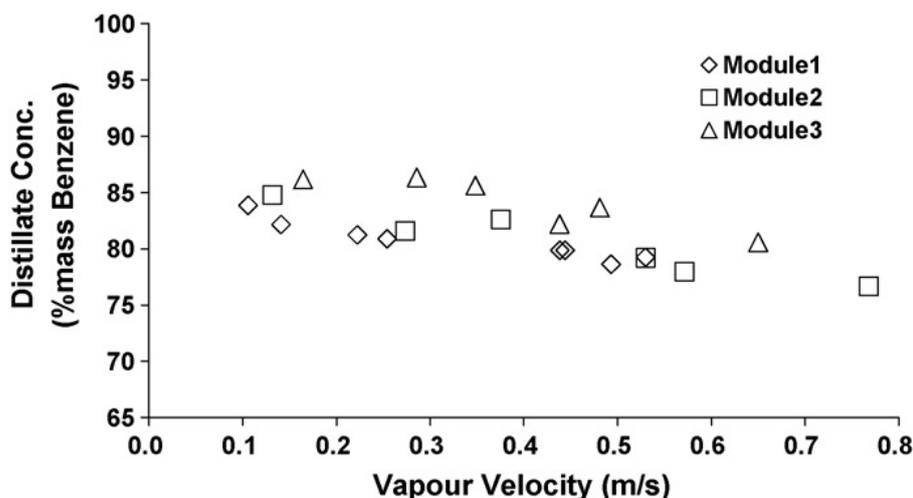


Figura 3.1.4. Relazione tra concentrazione del distillato e velocità del vapore

Le concentrazioni di benzene nel distillato a diverse velocità del vapore sono mostrati in figura 3.1.4. La concentrazione più alta ottenuta è di 86,3% di benzene in toluene, che significa approssimativamente il 36,3% di arricchimento conseguito in una così piccola colonna di distillazione di 13 cm di lunghezza efficace. Infatti, si potrebbe ottenere un distillato con concentrazione ancora più alta se la velocità del vapore diminuisce mediante la diminuzione della velocità di riscaldamento del bollitore. Tuttavia, a velocità di riscaldamento inferiori a 145W, il flusso del distillato è così piccolo da rendere difficile il pompaggio di ritorno alla colonna di distillazione. Pertanto, la velocità più bassa del vapore che si può raggiungere, per questo esperimento, è di circa 0,10m/s. Per adottare velocità del vapore inferiori a tale valore è necessaria una colonna di distillazione più grande.

Secondo la figura 3.1.4, la concentrazione del distillato dipende fortemente dalla velocità del vapore che è controllata dalla velocità di riscaldamento. Quando la velocità di riscaldamento aumenta, ci sono due effetti che si verificano contemporaneamente. In primo luogo, il tempo di ritenzione del fluido all'interno del modulo diminuisce. In secondo luogo, il coefficiente di trasferimento di massa aumenta. Di conseguenza, l'effetto complessivo è la diminuzione del trasferimento di massa, che porta a diminuire la concentrazione del distillato. Tra i tre moduli, il Modulo 3 produce, alla stessa velocità del vapore, un distillato con concentrazione maggiore, che implica la massima efficienza della colonna.

I distillati provenienti dal Modulo 1 e Modulo 2 sono inferiori e non sono significativamente diversi tra loro.

L'efficienza della colonna di distillazione è spesso rappresentata attraverso le unità di altezza di trasferimento (HTU) che possono essere calcolate mediante una equazione che tiene conto della frazione molare del benzene nella parte superiore e inferiore della colonna.

$$HTU = \frac{V}{K'_G n \pi d_0} = \frac{v_G}{K_G a}$$

Dove: V è la velocità molare del flusso di vapore,

K'_G coefficiente di trasferimento di massa della fase gassosa complessiva

n numero delle fibre cave impaccettate,

d_0 diametro esterno della fibra,

Tuttavia, l'efficienza delle colonne impaccettate in modo convenzionale sono solitamente descritte nella forma di altezza a piatto teorico equivalente (HETP) che collega il concetto di distillazione in una colonna a piatti.

Per confrontare questi due termini, il HTU può essere convertito utilizzando la seguente equazione:

$$\text{HETP} = \text{HTU} \frac{\ln(mG/L)}{m - 1}$$

Dove: m è la pendenza della curva di equilibrio,

L è la velocità molare del flusso liquido,

G è la fase gassosa.

Per una concentrazione di benzene del 65-70% m vale 0,61 da cui si ricava che HETP è circa 1,27 volte HTU.

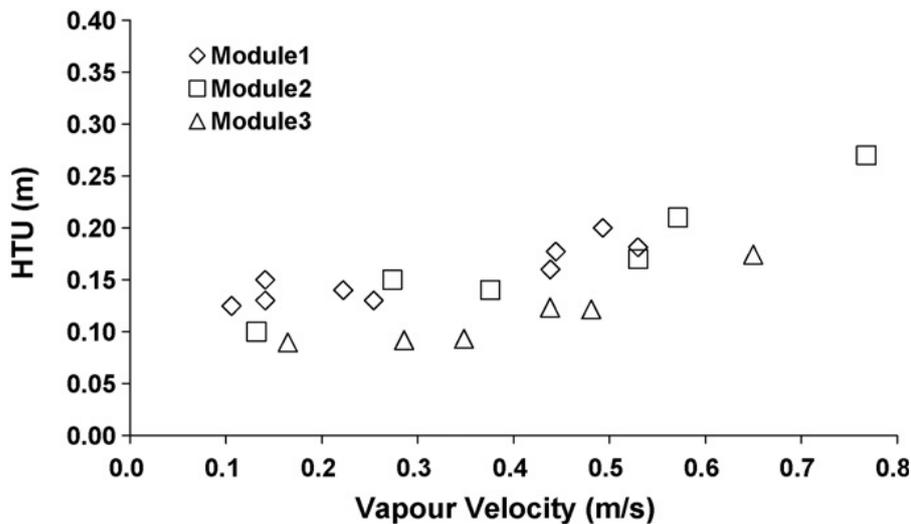


Figura 3.1.5. L'HTU delle colonne di distillazione a fibra cava

Come si vede in figura. 3.1.5, il più basso valore di HTU corrisponde a 9,0 cm che è equivalente alla HETP di 11,4 cm, molto inferiore rispetto alle colonne convenzionali.

I bassi valori di HTU si pensa siano il risultato dalla moltitudine dell'area interfacciale offerta dal piccolo diametro delle fibre cave per unità di volume. È anche chiaro che l'HTU dipende molto dalla velocità del vapore. Quando la velocità di riscaldamento è elevata, le velocità del vapore e del liquido all'interno del modulo diventano più grandi. Così, il tempo di contatto tra le due fasi è inferiore, causando una minore efficienza di separazione rispetto a quella che si avrebbe ad una velocità di riscaldamento più piccola. Tale dipendenza dell'HTU sulla velocità del fluido, tuttavia, tende ad annullarsi nella maggior parte degli impianti convenzionali come il loro HTU tendono ad andare verso un valore specifico.

I valori di HTU dei moduli 1 e 2 sono simili, anche se le membrane a fibra cava sono diverse. La membrana del modulo 2 presenta uno spessore maggiore rispetto a quella del modulo 1, ma il rapporto tra area superficiale e volume cadono all'interno di uno

stesso intervallo. I risultati mostrano che il loro HTU sono vicini. Il modulo 3, invece, ha il doppio della superficie per volume come i primi due moduli, portando a un valore significativamente inferiore di HTU, come mostrato in figura 3.1.5.

Il fattore di impacchettamento del modulo 3 è di circa 2-3 volte superiore a quello dei moduli 1 e 2. Nelle colonne a impacchettamento convenzionale, maggiore è questo fattore più grande è il rapporto area superficiale per volume, ma ciò compromette la capacità della colonna e più facilmente si ottiene l'allagamento.

3.2.Celle a combustibile ad ossido solido

3.2.1.Generalità

Le celle a combustibile (Fuel Cells, FCs) sono dispositivi elettrochimici che convertono l'energia chimica di reazione direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termodinamico. La struttura base di una cella a combustibile consta di un elettrolita a contatto con un anodo ed un catodo porosi. In figura 3.2.1 è riportato lo schema di una generica cella dove sono stati indicati i gas di alimentazione, nel caso specifico H₂ ed O₂; sono state inoltre indicate le direzioni di movimento dei possibili tipi di carica coinvolti, che comprendono sia elettroni che ioni, questi ultimi potenzialmente cationi od anioni a seconda delle caratteristiche della cella considerata.

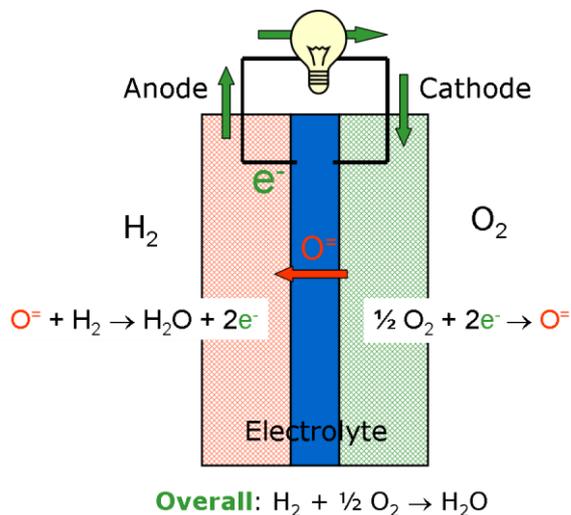


Figura 3.2.1. Esempio di cella a combustibile

Il combustibile gassoso alimenta l'anodo mentre l'agente ossidante, solitamente l'ossigeno presente nell'aria, alimenta il catodo in modo continuo; le reazioni elettrochimiche che avvengono agli elettrodi producono direttamente corrente elettrica.

La cella a combustibile, ha la possibilità di produrre energia elettrica finché gli elettrodi sono alimentati. Va sottolineato però che tale affermazione è valida solo teoricamente e che la durata di funzionamento è limitata soprattutto dalla corrosione e dal degrado di alcune delle componenti. Per quanto riguarda il principio di funzionamento, il combustibile ed il gas ossidante penetrano rispettivamente attraverso l'anodo ed il catodo, che generalmente sono posizionati sulle facce opposte dell'elettrolita: l'energia elettrica viene generata dall'ossidazione elettrochimica del combustibile e dalla riduzione elettrochimica dell'ossidante.

Rispetto agli altri combustibili l'idrogeno ha un elevato contenuto energetico per unità di massa. Il principio di funzionamento dell'elettrolita consiste nel condurre la carica ionica fra gli elettrodi e quindi completare il circuito elettrico, come illustrato nella figura 3.2.1, ed inoltre esso costituisce una barriera fisica che impedisce il contatto diretto tra l'ossidante ed il combustibile: pertanto, a differenza degli elettrodi, deve presentare caratteristiche morfologiche di densità pressoché assoluta.

Per quanto riguarda gli elettrodi porosi questi devono essere in grado di disporre di siti attivi accessibili dove possano avvenire le reazioni di ionizzazione o deionizzazione dei gas e trasportare gli elettroni da/verso il circuito esterno.

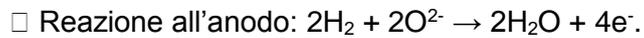
Pertanto il materiale per gli elettrodi deve essere cataliticamente attivo, conduttivo e poroso allo scopo di ottimizzare il rendimento delle reazioni; inoltre la funzione catalitica degli elettrodi è nettamente più importante nelle tipologie di celle che lavorano a bassa temperatura.

Le FCs presentano notevoli vantaggi, primo fra tutti una maggiore resa rispetto a quella dei comuni motori a combustione, sia perché essa non è limitata, come per quest'ultimi, dal ciclo di Carnot, sia per la possibilità di sfruttare l'energia termica sviluppata e generare ulteriore corrente mediante l'accoppiamento di una turbina o di un motore a vapore; la cogenerazione porta ad un'efficienza di conversione superiore al 70%. Subentra inoltre la possibilità di riutilizzo di parte del calore generato nella fase di pretrattamento del combustibile (reforming); ciò permette di adoperare diversi combustibili, come ad esempio il gas naturale, pre-trattati in un sistema che si auto-sostiene.

3.2.2.SOFCs

Le celle a combustibile ad elettrolita solido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) sono operative a temperature elevate, in genere attorno ad 800-1000 °C, anche se numerosi e promettenti studi sono stati recentemente intrapresi con l'obiettivo di ridurre le temperature di funzionamento. Queste si distinguono per la presenza di un elettrolita

solido che, ad elevate temperature, presenta una buona conducibilità per gli ioni O^{2-} , permettendone la migrazione dal compartimento catodico a quello anodico; ne consegue che, in una cella alimentata ad idrogeno puro, le semireazioni relative ai singoli comparti sono le seguenti:



Sebbene le SOFCs abbiano un'elevata efficienza di conversione dell'energia di reazione chimica in energia elettrica, che può arrivare all'80%, funzionino con una grande varietà di combustibili (idrogeno, metano, metanolo e altri prodotti petroliferi, ecc) e assumano un importante ruolo commerciale, non sono ancora prodotte in massa, a causa di problemi tecnologici ed economici.

Nella configurazione di fibra cava, l'elettrolita è stato principalmente creato mediante una tecnica che prevede una combinazione di fase di inversione/sinterizzazione; essa è costituita da un sottile strato denso, con integrati sottolivelli porosi su un lato.

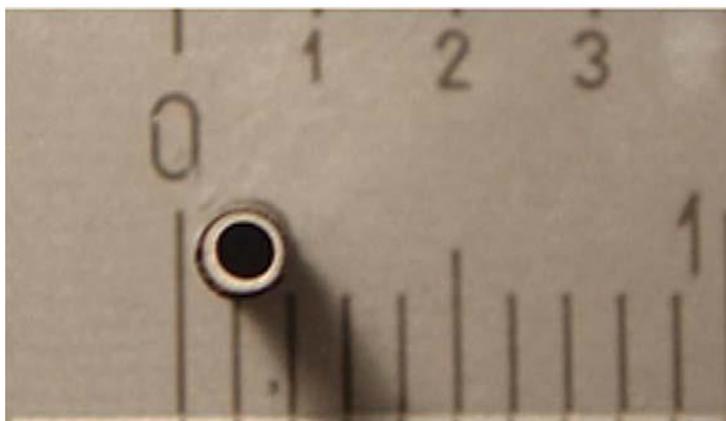
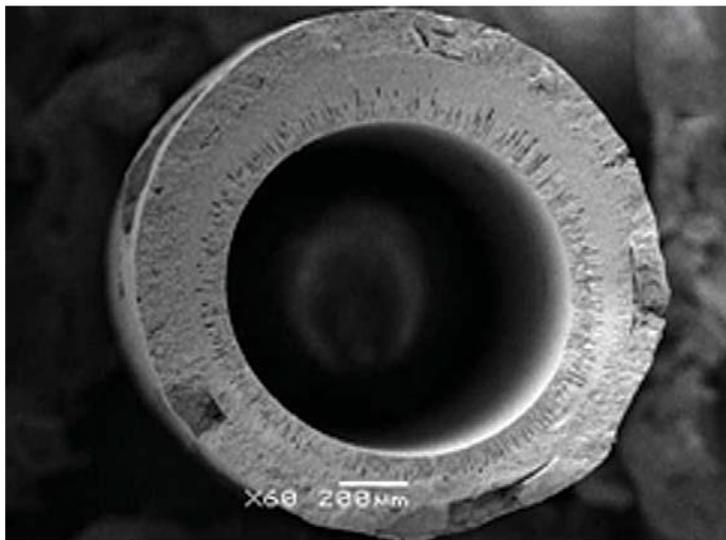


Figura 3.2.2. Immagine al SEM (sopra) e digitale (sotto) di una fibra cava SOFC

Più fibre cave SOFC possono essere assemblate progressivamente per formare una pila di SOFC. La figura 3.2.2 mostra una foto digitale e una al SEM di una singola fibra cava SOFC costituita da elettroliti YSZ.

Sebbene lo spessore dell'elettrolita fornirebbe una buona resistenza meccanica, uno degli svantaggi dell'elettrolita SOFC consiste in una perdita ohmica maggiore che provoca una diminuzione della densità di potenza. Pertanto, è importante ridurre al minimo lo spessore dell'elettrolita e, allo stesso tempo, mantenere una sufficiente resistenza meccanica.

3.2.2.1.Elettrolita

Nonostante in letteratura siano numerosi i composti sviluppati e studiati come possibili costituenti dell'elettrolita di SOFCs, quelli a base di zirconia (ZrO_2), drogata con cationi che ne aumentino la conducibilità ionica (dello ione O^{2-}), sono ancora i più diffusi. Un esempio comune è la zirconia stabilizzata con yttria, (Yttria - Stabilized Zirconia, YSZ); in tal caso lo ione drogante (Y_{3+} all' 8-12%) ne stabilizza la struttura cristallografica cubica rispetto a quella tetragonale o monoclina. L'impiego dell'YSZ è legato principalmente alla sua grande stabilità meccanica e termica ad alte temperature, a confronto con altri materiali elettrodici che, sebbene possiedano migliori caratteristiche di conducibilità ionica, sono nettamente più fragili dal punto di vista meccanico. L'utilizzo di YSZ risulta più indicato per SOFCs operative a temperature comprese tra 800-1000 °C (HT-SOFCs), mentre per quelle operative a temperature intermedie (600-800 °C, IT-SOFCs) sono più adatti gli elettroliti a base di ceria (CeO_2) grazie alla loro maggiore conducibilità ionica anche a temperature inferiori agli 800 °C.

La ZrO_2 assume struttura fluoritica solamente ad alta temperatura o se sottoposta ad elevato drogaggio. Pura e a temperatura ambiente è monoclina, mentre a bassi drogaggi può essere stabilizzata la fase tetragonale.

3.2.2.2.Elettrodi

Nello sviluppo di elettrodi per SOFCs è necessario considerare alcuni requisiti fondamentali che anodo e catodo devono presentare:

- compatibilità chimica e termica tra le diverse componenti del sistema;
- stabilità chimica nel tempo ed alle alte temperature di lavoro;
- adeguata porosità che permetta la permeazione dei reattivi gassosi;
- buona conducibilità elettronica e ionica;
- elevata attività elettrocatalitica.

Per quanto riguarda la capacità degli elettrodi di condurre sia ioni che elettroni, si distinguono le seguenti tipologie di materiali:

- i) conduttori misti compositi, cioè costituiti dalla miscela di due tipi di conduttore, ionico ed elettronico;
- ii) conduttori misti intrinseci, cioè capaci di per sé di condurre sia elettroni che ioni.

Tra i numerosi materiali sviluppati, l'anodo a base di Ni è quello più comunemente utilizzato dal momento che soddisfa numerosi dei requisiti richiesti e si presenta allo stesso tempo ragionevolmente economico. Generalmente l'utilizzo del Ni, elemento sia cataliticamente attivo nell'ossidazione del combustibile sia conduttore elettronico, implica l'impregnazione in una matrice porosa di YSZ o di un altro conduttore ionico. Benché siano stati sviluppati ed utilizzati svariati materiali catodici con differenti strutture, la progettazione e caratterizzazione di perovskiti costituisce ancora il campo di studio di maggiore interesse.

La perovskite attualmente meglio caratterizzata e maggiormente impiegata nelle SOFCs è un ossido di La e Mn (LaMnO_3 o LM) solitamente drogato con Sr ($\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ con $x = 0.8$ o LSM) che presenta principalmente proprietà di conduttore elettronico; tale aspetto rende necessaria la combinazione di LSM con un materiale conduttore ionico per poter sviluppare un catodo funzionale. Lo sviluppo di perovskiti a conduzione mista intrinseca, quali i derivati di ferriti e cobaltiti, costituisce un campo interessante per la progettazione e lo sviluppo di materiali sempre più efficienti.

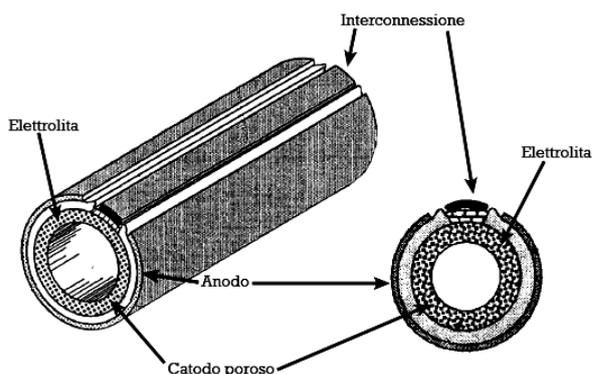


Figura 3.2.3. Struttura di una cella tubolare.

3.3.Strutture composite avanzate auto-curative con fibre di vetro cave

3.3.1.Funzione di auto-riparazione delle fibre cave

Tradizionalmente l'approccio progettuale era quello di intraprendere una riparazione temporanea o strutturale una volta che il danno veniva rilevato all'interno di una struttura composita. Queste riparazioni variano da semplici interventi esterni a complesse riparazioni invadenti con l'obiettivo di ripristinare la rigidità e la forza di alcuni o tutti dei laminati. Tuttavia, la riparazioni strutturale del composito tende ad essere difficile e costosa da applicare e, di conseguenza, si è iniziato a progettare strutture che presentano una qualche forma di tolleranza al danno, vale a dire una possibilità per la struttura di sostenere difetti di indebolimento rappresentati dal carico e dall'ambiente senza subire riduzione della resistenza. L'adozione di un approccio ingegneristico di riparazione e di tolleranza al danno si basa sul presupposto che la struttura durante la sua vita operativa si danneggerà.

Nell'approccio di auto-riparazione adottato dalla Bristol University, le fibre di vetro cave sono utilizzate per incorporare delle microcapsule perché offrono il vantaggio di poter immagazzinare agenti funzionali per i sistemi di autoriparazione del composito agendo da rinforzo. Un tipico approccio di auto-riparazione con fibre cave usato con compositi laminati potrebbe assumere la forma di fibre contenenti una resina monocomponente, un sistema bicomponente di resina e indurente o un sistema di resina con un catalizzatore o un indurente contenute all'interno del materiale della matrice. Una illustrazione schematica di questi approcci è mostrata in figura 3.3.1.

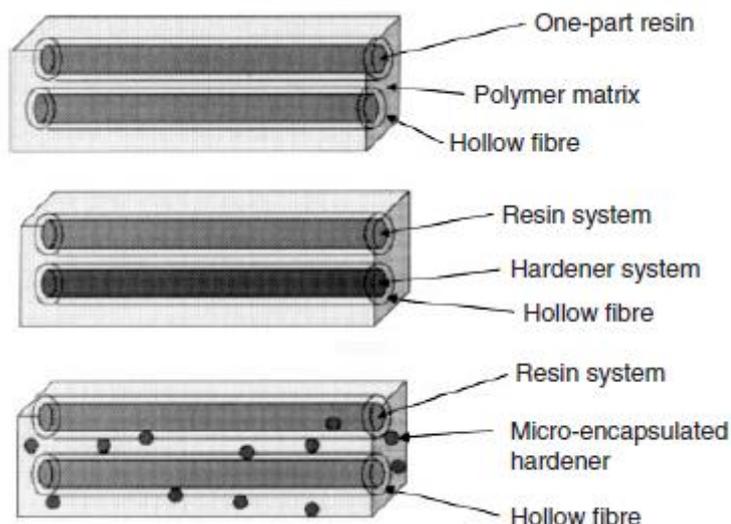


Figura3.3.1. Schematizzazione di diversi approcci auto curativi.

L'esatta natura del metodo di auto-riparazione dipenderà da:

- (1) tipo e posizione del danno,
- (2) potenziale di auto riparazione delle resine adottate, e
- (3) influenza dell'ambiente operativo.

Le fibre di autoriparazione possono essere introdotte all'interno del composito laminato come strati supplementari per ogni interfaccia, alle interfacce critiche o come singoli filamenti posizionati a distanze predeterminate all'interno di ogni strato. Solo quando è compresa la vera natura del danno all'interno di un composito laminato si potrà usare le fibre di vetro cave per l'auto-riparazione offrendo una soluzione adeguata.

3.3.2. Valutazione d'innescò del danno

Per la valutazione dell'approccio di auto-riparazione, con fibre cave, è stato preso in esame un composito a 16 strati con sequenza di accatamento $[0^\circ/+45^\circ/+90^\circ/-45^\circ]$. I pannelli da 200 mm per 200 mm per 2,5 mm sono stati preparati secondo le istruzioni del produttore. Questo pannello è stato poi sezionato in elementi da 20 mm per 50 mm per il test. Una serie di pseudo-impatto sono stati eseguiti sui pezzi mediante prova statica di flessionale a tre punti per determinare la natura e l'entità del danno. I campioni sono stati incisi con un penetratore emisferico in acciaio temprato di 4,63 millimetri di diametro con il campione sostenuto da un anello di acciaio sulla faccia posteriore (diametro esterno 33 mm e diametro interno 23 mm).

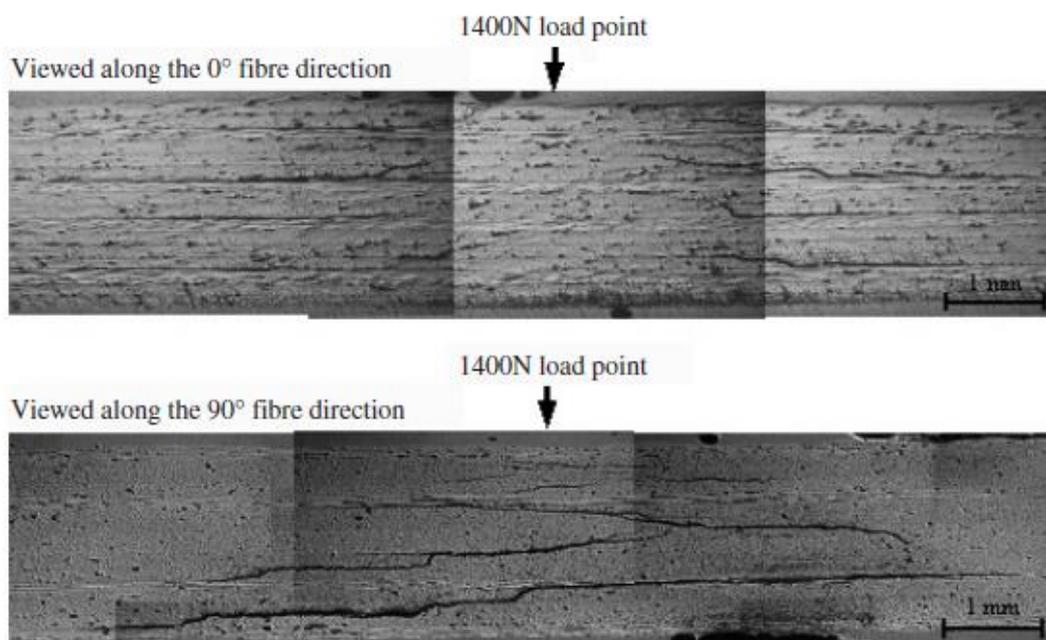


Figura 3.3.2. Formazione del danno nel laminato prima di inserire le fibre di vetro

Sono stati applicati diversi livelli di carico per creare un rientro, rappresentante dei danni di impatto appena visibili (BVID), sul composito laminato. Dopo lo studio iniziale è stato accertato che un carico di 1400 N era sufficiente a generare una serie di danni attraverso lo spessore del composito senza penetrare il laminato. Una sezione trasversale del laminato danneggiato (vista parallela e normale rispetto alle fibre orientate a 0°) è illustrata in figura 3.3.2.

La formazione del danno visibile nella figura 3.3.2 fornisce una panoramica sull'identificazione delle interfacce critiche di guasto all'interno di questa particolare sequenza di impacchettamento e, quindi, i luoghi in cui devono essere inseriti i filamenti di auto-riparazione. Quando si osserva la sezione lungo la direzione delle fibre a 0° , le interfacce critiche di guasto sono $[+ 45^\circ / 90^\circ]$ sopra il piano intermedio e $[- 45^\circ / 90^\circ]$ sotto il piano medio del campione. Quando il danno è visto lungo la direzione delle fibre a 90° le interfacce critiche di guasto non sono chiaramente definite. Se il danno è più diffuso, in cui ogni strato presenta un certo livello di danno su tutto lo spessore del laminato, si possono posizionare le fibre auto riparanti su tutte le interfacce. In realtà il danno sarà interconnesso e, quindi, uno strato di auto-riparazione con volume sufficiente di resina potrà guarire i danni che si verificano su un numero diversi di strati. Questa ipotesi deve essere verificata prima di posizionare definitivamente lo strato di auto-riparazione.

3.3.3. Produzione del laminato autocurativo

In questo studio è stato definito un laminato di auto-riparazione come un composito standard con l'aggiunta di strati autocurativi introdotti in corrispondenza di interfacce critiche. Lo strato di auto-riparazione contiene una serie di singole fibre di vetro cavo distanziate tra loro, all'interno delle quali può essere impiegato un qualsiasi sistema di resina a bassa viscosità attivata da un catalizzatore o indurente. In genere, questi sistemi di resine sono probabilmente a base epossidica (per strutture composite avanzate), ma potrebbero essere attivate a temperatura ambiente o a elevate temperature. La resina di riparazione scelta per questo lavoro è la Cycom 823. Questo sistema di resina è stato scelto per conseguire uno specifico profilo di temperatura ; infatti ha una bassa viscosità e diventa gel dopo 15 min a 95°C . Il diametro delle fibre per ogni filamento è stato scelto per avere un diametro esterno di $60\text{ micron} \pm 3\text{ micron}$ e un diametro interno tale da ottenere una frazione cava (rapporto tra superficie interna e area esterna) del 55%. Il diametro esterno è stato scelto in modo tale da non superare lo spessore del laminato nel caso in cui due fibre si incastonano direttamente sopra le altre (vedi figura 3.3.3).

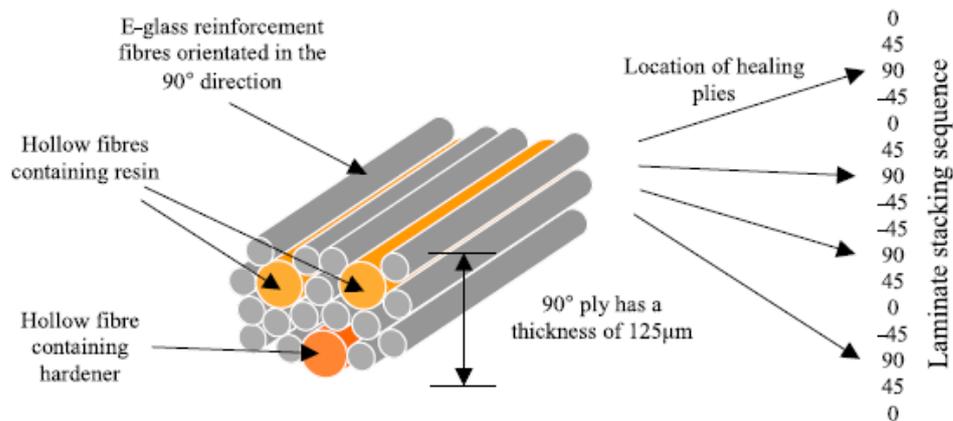


Figura 3.3.3. Posizione dei filamenti auto curativi

Una volta realizzate, le singole fibre vengono poi consolidate con un film di resina epossidica 913. A questo punto è possibile creare i singoli strati di auto-riparazione, ognuno dei quali può essere gestito nello stesso modo come un normale strato di materiale pre-impregnato e di conseguenza elaborato. A questa fase di fabbricazione dello strato di auto-riparazione, vi è una scelta di quando introdurre l'agente di riparazione, cioè la fibra cava può essere lavorata attraverso il ciclo di autoclave senza la presenza dell'agente di riparazione, purchè sia impiegato un metodo adeguato per fermare l'infusione delle estremità aperte (queste estremità dovranno essere riaperte per consentire l'introduzione del sistema di guarigione), o la resina autorigenerante può essere introdotta nella cavità della fibra prima della trasformazione in autoclave, a condizione che l'adeguato metodo di tappatura impiegato sia in grado di sopravvivere alla lavorazione del composito. In questo studio, i campioni prodotti utilizzano entrambi questi approcci. È stata fatta una valutazione sull'infusione della resina nei laminati di fibra cava. Questi sono stati realizzati con la direzione delle fibre cave a 90° e sono stati infusi dopo l'elaborazione all'autoclave con un sistema di resina Cycom 823 premiscelata contenente una soluzione colorata penetrante UV. Questo colorante è servito a evidenziare l'infiltrazione dell'agente curativo nell'area danneggiata. Nella valutazione delle proprietà meccaniche, i laminati di auto-riparazione sono stati trattati in autoclave con i strati di fibra auto-curativi già infusi con il sistema di resina di riparazione (cioè con la resina o l' indurente, vedi figura 3.3.3). Questa infusione è stata effettuata tramite l'applicazione di un vuoto per richiamare la resina o l'indurente nelle fibre cave . Una volta riempite completamente, le estremità delle fibre sono state sigillate con silicone Bostik Bond Flex 100HMA ad alto modulo per evitare la fuoriuscita della resina di riparazione o dell' indurente. Gli strati sigillati di fibra di auto riparazione vengono poi messi insieme e introdotti all'interno della sequenza di sovrapposizione del laminato in corrispondenza dell'interfaccia appropriata. In questo

studio, i singoli strati di auto-riparazione sono stati posizionati con direzione di 90° rispetto al laminato composito di partenza il quale si estende di 20 mm in tutte le direzioni oltre la fine dello strato di auto-riparazione. Il composito polimerizzato ottenuto, contenente gli strati di auto-riparazione, è stato poi elaborato in autoclave secondo le raccomandazioni del costruttore. Una volta trattato completamente, il laminato è stato sezionato in campioni da 25 mm di larghezza per 100 mm di lunghezza. Dopo il taglio, i bordi dei campioni sono stati sigillati con un sistema epossidico per impedire qualsiasi perdita di resina di guarigione attraverso le estremità esposte delle fibre cave.

3.3.4. Valutazione della dispersione del contenuto delle fibre cave

Lo stesso composito (a 16 strati con sequenza [0° /+ 45°/ 90°/-45°]) utilizzato per la valutazione dell'evoluzione iniziale del danno è stato replicato con l'inserimento di singoli strati di fibre di auto-riparazione (con direzione 90°) posizionati nelle interfacce chiave, vale a dire tra l'interfaccia + 45°/ 90° e l'interfaccia -45°/90°. Lo scopo di questa prova è stato quello di verificare l'efficienza della resina di riparazione a infiltrarsi nel sito del danno. Dopo l'infusione delle fibre cave con il sistema di resina premiscelata Cycom 823 contenente un colorante penetrante UV, il campione è stato danneggiato con una prova di flessione a tre punti di indentazione (con carico di 1400 N). Il campione è stato poi trasferito immediatamente su un rullo riscaldato e mantenuto costantemente a 90 °C per 1 h. Durante questo periodo sono state fatte delle fotografie sotto illuminazione UV per registrare la migrazione della resina di riparazione attraverso il sito danneggiato. Dopo un periodo di circa 40 minuti la migrazione della resina di riparazione sembrava cessare. Questo è illustrato nella figura 3.3.4.

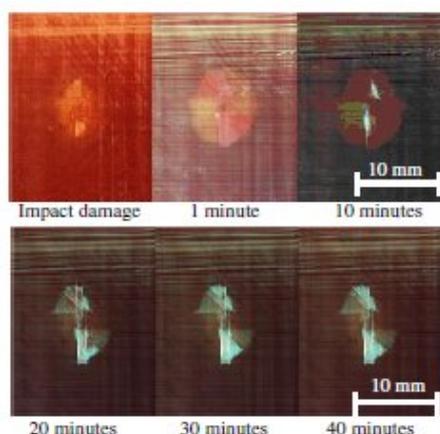


Figura 3.3.4. Resina epossidica Cycom 823 con colorante UV a 90°C

Il campione curato è stato poi sezionato per determinare se la resina di riparazione è rimasta in prossimità della sua posizione originale o se è uscita dalla sua interfaccia iniziale muovendosi lungo la lunghezza del danno. Una sezione trasversale del danno curato (indicato in figura 3.3.4) illuminata con luce UV è mostrata in figura 3.3.5. La figura 3.3.5 illustra chiaramente l'entità di infiltrazione della resina di riparazione nella zona del danno quando la direzione delle fibre è a 0°.

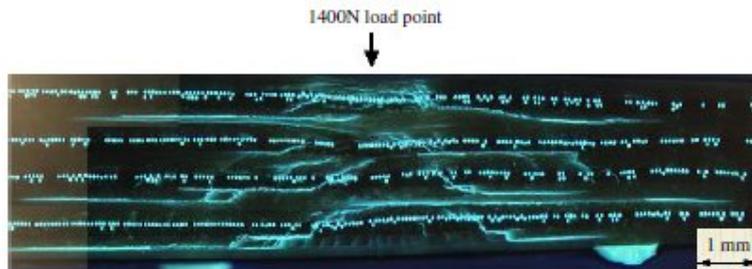


Figura 3.3.5. Sezione danneggiata ad impatto del composito contenete i filamenti di auto-guarigione con al loro interno la resina Cycom 823 e il colorante UV

Tale risultato si confronta favorevolmente con il danno osservato in figura 3.3.2 e suggerisce che la collocazione dei quattro strati di auto-riparazione sono nella posizione ideale all'interno del composito per infondere pienamente il sito del danno. Per comprendere il meccanismo coinvolto nell'auto-riparazione della zona danneggiata bisogna intraprendere ulteriori esami al microscopio. Questo esame ha mostrato l'insorgenza dello schiacciamento delle fibre cave nella zona d'impatto (vedi figure 3.3.6 (a) e (c)), e il riempimento delle superfici di frattura con la resina di riparazione (vedi figura 6 (b) e (d)). Il risultato nelle figure 3.3.5 e 3.3.6 illustra il successo del sistema di resina epossidica Cycom 823 ad infondere nella zona d'impatto danneggiata da quattro strati situati in posizione chiave.

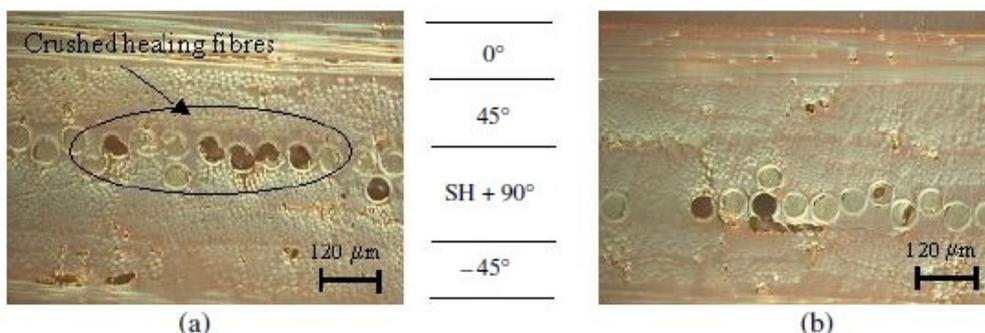


Figura 3.3.6 (a),(b). (a) rottura delle fibre di riparazione poste sotto il punto d'impatto con illuminazione normale,
(b) uscita della resina di riparazione con illuminazione normale

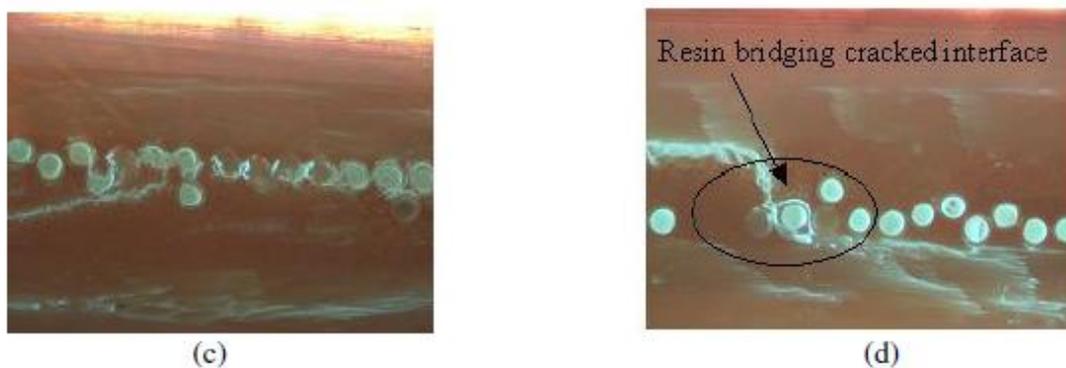


Figura 3.3.6 (c),(d). (c) immagine 3.3.6(a) sotto illuminazione UV
 (d) immagine 3.3.6(b) sotto illuminazione UV

3.3.5.Determinazione delle proprietà meccaniche

È stato ideato un sistema per valutare l'effetto di auto-riparazione sulle prestazioni meccaniche. Sono stati considerati un composito laminato di base con e senza danni e un laminato di riferimento modificato contenente quattro strati di auto-riparazione con e senza danno. Questo approccio permette di confrontare direttamente l'effetto degli strati di fibre cave sul laminato di base e valutare direttamente la capacità di riparazione. Il danno è stato sviluppato nella stessa maniera descritta in precedenza. Nel caso dei laminati contenenti gli strati di auto-riparazione, è stata infusa nelle fibre cave la resina epossidica Cycom 823. Una volta danneggiati i campioni sono stati riscaldati fino a 100 °C (da temperatura ambiente) in un forno con circolazione d'aria e mantenuti a questa temperatura per 2 h. Per caratterizzare la forza e la rigidità dei campioni di base e auto-riparati è stato scelto di adottare secondo la ASTM D6272-021 una prova a flessione a quattro punti.

La configurazione di caricamento a quattro punti assicura una regione di flessione uniforme nella zona del danno, mentre la prova a tre punti è legata ad una sollecitazione di picco. I test sono stati condotti utilizzando una velocità di carico di 5 mm min⁻¹ su una macchina idraulica (Roell Amsler) dotata di cella di carico di 25 kN . Per registrare la deflessione in mezzeria è stato utilizzato un trasduttore potenziometrico lineare (LPDT), il quale trasmette i dati attraverso un PC dotato di software di acquisizione dati. I risultati di resistenza a flessione per cinque configurazioni diverse del laminato sotto indagate sono riportati nella tabella 4 e mostrato in figura 3.3.7. I risultati sperimentali riportati in tabella 4 illustrano la resistenza a flessione massima e la forza percentuale trattenuta per le diverse configurazioni dei campioni.

Specimen ID	Specimen description	Laminate thk. (mm)	Flexural strength (MPa)	% retained strength
Group A	Baseline laminate $\{[0^\circ/+45^\circ/90^\circ/-45^\circ]_{2s}\}$ —no damage	2.33 ± 0.01	668 ± 13	100
Group B	Baseline laminate with self-healing layers at critical interfaces $\{\pm 45^\circ/90^\circ\}$ —no damage	2.78 ± 0.02	559 ± 12	84
Group C	Damaged (2500 N indentation) baseline laminate	2.35 ± 0.02	479 ± 32	72
Group D	Damaged baseline laminate with self-healing layers, no repair	2.81 ± 0.06	494 ± 7	74
Group E	Damaged baseline laminate with self-healing layers, with 2 h self-healing at 100°C	2.71 ± 0.02	578 ± 28	87

Tabella 4. Riassunto della forza di flessione e della forza assorbita in percentuale

Lo scopo di queste prove era quello di valutare la capacità di riparazione della resina di riparare le fessurazioni della matrice e i danni di distacco e, pertanto, si è deciso di collocare la parte del danno in compressione.

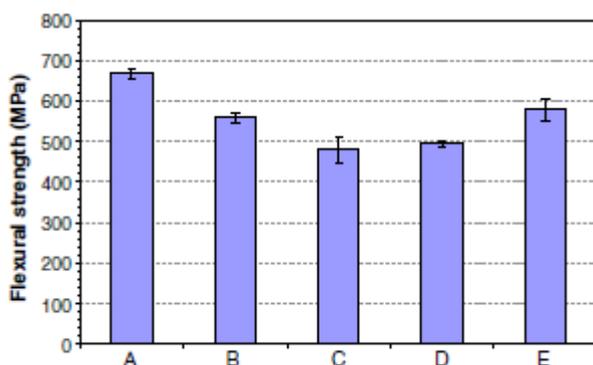


Figura 3.3.7. Risultati del test di flessione per laminati di base e con strati auto curativi

Dal momento che la faccia posteriore è la prima ad essere interessata dal danno, si è deciso di caricare la faccia posteriore di ogni campione in compressione. Il primo punto da notare dalla tabella 4 è che l'inserimento dei quattro strati auto-riparanti aumentano lo spessore del laminato di base da ~ 2.33 a ~ 2.75 mm. L'introduzione delle fibre cave influenzano anche la natura tollerante al danno del laminato composito, cioè l'involuppo del danno sulla sezione per entrambi i laminati era approssimativamente la stessa ($\sim 400 \text{ mm}^2$), ma la frattura della fibra sulla superficie posteriore è stata osservata nei laminati di base (gruppo B) e non nei campioni contenenti le fibre cave (Gruppo D). Tuttavia, nei campioni con le fibre cave lo strappo sulla superficie posteriore era più evidente. In figura 3.3.8 è mostrato il danno tipico presente nei due diversi laminati. La riduzione della frattura della fibra può essere dovuta allo schiacciamento localizzato delle fibre cave sotto il punto di impatto. Questo appare come regione centrale più scura nella figura 3.3.8 (b). Comunque, la riduzione della frattura delle fibre nella

regione centrale ha comportato un aumento dello strato spezzato (quello 0° esterno e adiacente + 45°) su un'area più grande.

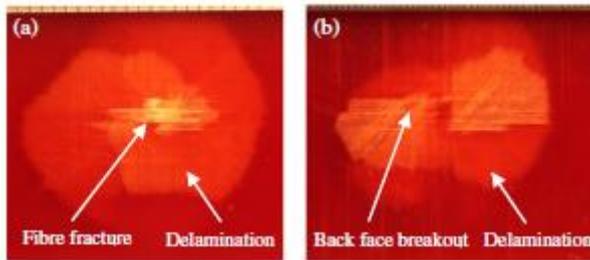


Figura 3.3.8. Danno sulla faccia inferiore con un carico di 2500 N; (a) laminato di base, (b) laminato con 4 paia di fibre cave nell'interfaccia critica

Questo suggerisce che lo strato di fibre cave contenute nel terzo a 90° ha diffuso una certa quantità dell'energia d'impatto e intrapreso un cambiamento nella modalità di guasto. Oltre al cambiamento di modalità di guasto dovuto all'urto, è stato notato un cambiamento nella modalità di rottura in condizioni di resistenza statica durante il test di flessione per i laminati non danneggiati, danneggiati e curati. Nel caso dei laminati intatti entrambi i gruppi A e C si ruppero con una frattura della faccia in trazione in mezzeria. I due laminati contenenti i danni (gruppi B e D) iniziarono a deformarsi in corrispondenza degli strati esterni sulla faccia in compressione propagandosi lungo la lunghezza del campione. I campioni finalmente si spezzarono con una rottura catastrofica delle fibre in trazione. In confronto, il laminato guarito (gruppo E) espone una deformazione limitata sulla superficie superiore e le fibre si ruppero a trazione a metà durata. Inoltre, non è stato osservato nessun cedimento tra il carico interno e i punti di sostegno esterni, una regione ad alta interlaminare lo stress in cui un legame interfacciale debole, avrebbe avviato il fallimento. Questo, quindi, suggerisce che l'inserimento dello strato di fibra cava non ha generato una interfaccia debole.

BIBLIOGRAFIA

- Bernardo E., Scarinci G., "Lezioni del corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali".
- Bevilacqua M., "celle a combustibile ad ossidi solidi, progettazione e sviluppo di materiali per catodi". Dottorato di ricerca in scienze chimiche, Università degli Studi di Trieste.
- Kingsbury BFK, Li K, 2009, "A morphological study of ceramic hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol.328, pp. 134-140.
- Li K., "Ceramic Hollow Fiber Membranes and Their Applications" *Journal of Membrane Scienc.*
- Singhal S. C., Kendall K., 2003, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications", *journal of materials science*.
- Sirichai Koonaphapdeelert, Xiaoyao Tan, Zhentao Wu, K. Li, 2008 "Solvent distillation by ceramic hollow fibre membrane contactors", *Journal of Membrane Science*, vol. 314, pp. 58–66.
- Smith W. F., 1995, *Scienza e tecnologia dei materiali*, McGraw-Hill, Milano.
- Trask R. S., Bond I. P, 2006, "Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres", *smart materials and structures* ,vol 15,pp. 704-710.
- Wu Z., Faiz R., Li T, 2013, "A controlled sintering process for more permeable ceramic hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol.446, pp. 286-293.

SITOGRAFIA

- <http://www.cicloericiclo.eu/> Luglio 2014
- <http://www.fluiten.it/> Agosto 2014
- <http://www.ing.unitn.it/> Agosto 2014
- <http://www.treccani.it/> Luglio 2014