Università degli studi di Padova Dipartimento di Ingegneria Industriale



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Riciclo di scorie metallurgiche in materiali vetroceramici cellulari innovativi

Relatore: Prof. Enrico Bernardo

Correlatore: Dott. Acacio Rincón

Laureando: Jacopo Giustozzi

Anno Accademico 2015-2016

A Stefano.

Indice

1	Mat	ateriali derivanti da scarti a base vetrosa					
	1.1	Introdu	zione	1			
		1.1.1	Riciclo del vetro	2			
		1.1.2	Rifiuti inorganici	2			
		1.1.3	Applicazioni da scarti del vetro	3			
		1.1.4	Materiali cellulari a base vetrosa	5			
		1.1.5	Proprietá strutturali e funzionali	7			
	1.2	rizzazione inorganica	11				
		1.2.1	Geopolimeri	12			
		1.2.2	Leganti attivati alcalinamente ricchi in Ca	13			
	1.3	Polime	ri inorganici per materiali cellulari	15			
		1.3.1	Proprietá reologiche	16			
		1.3.2	Schiumaggio	18			
	1.4	Obietti	vi	20			
2	Proc	cedura s	sperimentale	21			
	2.1	Introdu	zione	21			
	2.2	Materi	ali utilizzati	21			
		2.2.1	Scoria Metallurgica	21			
		2.2.2	Vetro	22			
		2.2.3	Soluzione alcalina	22			
		2.2.4	Tensioattivo	22			
	2.3	Proced	limento di sintesi dei campioni	25			
				I			

		2.3.1	Dissoluzione	26
		2.3.2	Prepolimerizzazione	26
		2.3.3	Schiumatura	27
		2.3.4	Trattamento termico	30
		2.3.5	Riepilogo delle prove sperimentali	30
	2.4	Caratte	erizzazioni	31
		2.4.1	Misure di densitá	31
		2.4.2	Misure di porositá	32
		2.4.3	Prove di compressione	33
		2.4.4	Spettroscopia IR	34
		2.4.5	Diffrazione a raggi X	35
		2.4.6	Prove di stabilitá in acqua	35
		2.4.7	Prove di schermatura magnetica	36
	2.5	Strume	entazione	36
		2.5.1	Agitatore meccanico	37
		2.5.2	Forno	37
		2.5.3	Picnometro	38
		2.5.4	Strumento prove di compressione	38
		2.5.5	Stereomicroscopio ottico	38
		2.5.6	Diffrattometro a raggi-X	39
3	Risu	ltati		41
	3.1	Introdu	zione	41
	3.2	Campi	oni allo stato di "verde"	41
		3.2.1	Campioni con 10% di SM	42
		3.2.2	Campioni con 20% di SM	42
		3.2.3	Campioni con 30% di SM	44
		3.2.4	Riassunto dei risultati	44
	3.3	Analisi	i termogravimetriche	45
	3.4	Campi	oni trattati termicamente	47
		3.4.1	Campioni da schiumaggio con sapone.	48
		3.4.2	Campioni da schiumaggio con Triton TM X-100.	49
		=		.,

INDICE

Bil	Bibliografia					
4	Cond	clusioni		71		
	3.11	Assorb	imento magnetico	68		
	3.10	Durabi	litá in acqua	68		
		3.9.4	Immagini al microscopio elettronico a scansione	65		
		3.9.3	Campioni SM10/20-0/2S-800/900	64		
		3.9.2	Campione SM30-0T-900	61		
		3.9.1	Materiale prima del TT	60		
	3.9	Struttu	ra cristallina	60		
	3.8	Materia	ali selezionati	58		
		3.7.2	Campioni prodotti con Triton TM X-100	58		
		3.7.1	Campioni prodotti con sapone	56		
	3.7	Resiste	nza a compressione	55		
		3.6.3	Analisi delle porositá	52		
		3.6.2	Densitá campioni con Triton TM X-100 $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	52		
		3.6.1	Densitá campioni con sapone	51		
	3.6	Porosit	á nei campioni	51		
3.5 Spettroscopia IR				50		
		3.4.3	Riassunto dei risultati	50		

Capitolo 1

Materiali derivanti da scarti a base vetrosa

1.1 Introduzione

I rifiuti inorganici, come scorie, residui solidi da incenerimento o rottami, possono essere un problema rilevante per la gestione dello smaltimento da parte delle industrie. La ricerca di soluzioni innovative, alternative allo smaltimento, o allo stoccaggio in discarica, puó avere un impatto notevole sia dal punto di vista ambientale che economico, poiché generalmente si tratta di scarti che presentano delle caratteristiche chimiche idonee ad essere sfruttate per la realizzazione di nuovi materiali. Attualmente la gestione dei rifiuti inorganici risulta essere problematica, visti i differenti flussi di rifiuti e la loro pericolositá. Infatti, generalmente, questi rifiuti solidi urbani (RSU), ma possono anche essere residui di demolizioni di edifici e infrastrutture o da frazioni non riciclabili [1]. A queste problematiche si aggiungono anche i costi legati allo stoccaggio ed alla stabilizzazione, che puó avvenire per processi chimici e fisici, tra i quali l'inertizzazione dei rifiuti che consiste nel trasformare il rifiuto in una massa solida vetrosa ed inerte [2, 3]. Pertanto la possibilitá di utilizzare tali rifiuti all'interno di un ciclo di produzione di nuovi materiali risulta un'opportunitá di recupero a basso costo.

1.1.1 Riciclo del vetro

Il vetro offre una possibilitá di riciclo ad "anello chiuso", poiché é un materiale che puó essere riciclato all'infinito, senza degradazione delle sue proprietá intrinseche. La raccolta differenziata urbana dei contenitori in vetro é cresciuta notevolmente negli ultimi anni, arrivando ad una percentuale del 73% nell'Unione Europea (2015) [4]. Questo approccio risulta adeguato in un'ottica di risparmio di materie prime ed energia [5], ma sussistono attualmente delle problematiche nella separazione e nel riciclo del vetro colorato. Infatti, viene prodotta una grande quantitá di vetro colorato, ma solo una porzione viene riutilizzata come materia prima, mentre una parte consistente non puó essere riciclata e generalmente viene dismessa in discarica [6]. A ció si devono aggiungere i vetri utilizzati in applicazioni elettroniche, che contengono metalli pesanti come Pb o Cd [7], o vetri contaminati da materiali vetroceramici, che aumentano il costo di processo di riciclaggio e riducono la qualitá del prodotto finale [8, 9]. Per questo motivo il rottame di vetro puó essere ancora considerato in una situazione di riciclo ad "anello aperto" o "downcycling", cioé il riciclo per realizzare dei prodotti diversi dall'originale e di basso impatto tecnologico e basso valore aggiunto, come ad esempio la produzione di piastrelle da vetro colorato di scarto o come componente cementante nel calcestruzzo [10, 11], poiché in parte viene stoccato come scarto di vetro.

1.1.2 Rifiuti inorganici

Nell'ambito della produzione di materiali vetrosi é possibile classificare i rifiuti inorganici in base ai composti chimici contenuti in essi.

Rifiuti ricchi in ossidi formatori di vetro

Fanno parte di questa categoria i rifiuti ricchi in silice, che favoriscono i processi di formazione del vetro. Oltre allo stesso rottame di vetro o gli scarti del vetro, possono essere annoverate anche le ceneri volanti da processi di combustione di RSU o da fanghi di depurazione [12, 13].

Rifiuti ricchi in ferro

Questo tipo di rifiuti é molto interessante per le funzionalitá legate agli ossidi di ferro e generalmente sono scarti derivanti dalla produzione primaria di metalli non ferrosi. Ad esempio, nel processo pirometallurgico di minerali per la produzione di rame si produce una notevole quantitá di scoria di ferro, fino al 40% in peso. Per molto tempo la scoria metallurgica del rame é stata considerata un rifiuto, anche se negli ultimi anni ha trovato applicazioni come additivo a basso costo per abrasivi, utensili da taglio, asfalto, nell'industria del cemento e del calcestruzzo (senza peró sfruttare le potenzialitá che puó offrire il ferro) [14]. Inoltre, sono molteplici le problematiche legate allo stoccaggio ed al trasporto, poiché i volumi prodotti sono ingenti. Si stima infatti che per ogni ton di rame si facciano 2.2 ton di scoria. Dal punto di vista della struttura, la scoria si presenta come fayalite (Fe₂SiO₄), un ortosilicato di ferro del gruppo delle olivine [15], con stato di ossidazione sia nella forma Fe²⁺ che nella forma Fe³⁺. Altri ossidi sono contenuti nella scoria del rame, principalemtne ossido di alluminio, silice e ossido di calcio, tali da mostrare comportamento pozzolanico [16].

Un altro rifiuto inorganico utilizzato come materia prima é il fango rosso derivante dal processo Bayer per l'estrazione di alluminio ed allumina dalla bauxite, ovvero uno scarto ricco in ossido di ferro, di ossido di alluminio e silice [17].

1.1.3 Applicazioni da scarti del vetro

Le vetroceramiche sono un materiale policristallino che si forma quando un vetro con una adatta composizione e scaldato ad alte temperature, presenta fenomeni di cristallizzazione controllata, anche se, tipicamente, le vetroceramiche presentano una microstruttura cristallizzata solo parzialmente (50 - 95%), il resto della struttura rimane infatti vetroso. Questo tipo di materiali possiede proprietá meccaniche superiori rispetto al vetro di partenza, e puó mostrare delle specifiche proprietá che possono essere utili per particolari applicazioni: coefficienti d'espansione termica ridotti, elevata durezza, buona resistenza meccanica, proprietá dielettriche. Le vetroceramiche sono considerate come un ottimo prodotto per valorizzare i rifiuti inorganici, tanto da esserci molteplici ricerche in questo ambito, alle quali si connette un'ampia produzione industriale. La cristallizzazione, o devetrificazione, di un vetro, per ottenere una vetroceramica, consiste in una trasformazione eterogenea in due fasi: una di nucleazione ed una di accrescimento. Piccole e stabili fasi cristalline si formano in siti preferenziali nel vetro di partenza, oppure si agisce tramite agenti nucleanti portando il vetro alla temperatura ottimale per avere la massima velocitá di nucleazione. Si porta poi il vetro ad una temperatura che favorisca la crescita dei cristalli, cui segue la fase di mantenimento e raffreddamento. Soprattutto in fase di nucleazione il processo risulta molto sensibile alla composizione del vetro, con conseguente difficoltá di controllo che porta ad un aumento dei costi. In un'ottica di risparmio energetico, di tempistiche di processo, di controllo del grado di cristallizzazione, ed in generale di costi, si possono utilizzare due metodi.

Processo petrurgico

E' un metodo che ricorda la naturale cristallizzazione delle rocce, con i cristalli che nucleano e crescono durante il raffreddamento del fuso di vetro, supportato da una fase intermedia di mantenimento della temperatura, non sempre necessaria. Questo processo é stato applicato sin dagli anni '70 per produrre le vetroceramiche "Silceram" da scoria metallurgica. La velocitá di raffreddamento deve essere controllata (da 1 a $10 \,^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) per ottenere una facilitá di cristallizzazione. Nel caso di materiali contenenti ferro, un raffreddamento piú veloce puó portare alla formazione di magnetite, che conferisce proprietá magnetiche, mentre un raffreddamento piú lento porta alla formazione di cristalli con struttura del pirosseno o del feldspato, anche come soluzioni solide [18].

Metodo delle polveri

Partendo da un compatto di polvere di vetro si possono ottenere delle vetroceramiche mediante trattamento termico che porta alla sinterizzazione con meccanismo di flusso viscoso. Questo processo prende il nome di sintercristallizzazione. Il vantaggio significativo é che si ottiene una vetroceramica a temperature inferiori rispetto a quelle di una normale sinterizzazione di polveri ceramiche. Inoltre, controllando la velocitá del flusso viscoso di sinterizzazione, la cristallizzazione, e l'interazione tra questi due processi, si hanno vetroceramiche dense in cui il processo di densificazione e cristallizzazione avviene alla stessa temperatura. Se paragonata ad una tecnica tradizionale la sintercristallizzazione é piú rapida, poiché la devetrificazione é favorita, rispetto ad un vetro massivo, dall'elevata superficie libera delle polveri, sede preferenziale per la cristallizzazione, che porta ad un processo di breve durata. Inoltre, la sinterizzazione é un processo termodinamico, ovvero portato verso la diminuzione dell'energia del sistema, che avviene minimizzando l'energia superficiale delle polveri favorendo la sintesi di un prodotto densificato. Quando la cristallizzazione, che inizia dalla superficie delle particelle, per poi continuare verso l'interno, avviene troppo velocemente rispetto alla sinterizzazione, si ottengono materiali con alto grado di cristallinitá, ma anche elevata porositá. D'altro canto, se avviene una completa sinterizzazione troppo rapidamente, questo fatto ostacolerá il processo di cristallizzazione, che dipende dalla superficie libera delle particelle. Ottimizzando tali parametri, la composizione di partenza e la temperatura di sinterizzazione, si possono ottenere fasi diverse rispetto ai metodi convenzionali, che, quindi, portano ad avere anche prodotti differenti [19, 20].

1.1.4 Materiali cellulari a base vetrosa

In genere, i vetri con struttura cellulare offrono una vasta area superficiale, alta permeabilitá, bassa densitá, basso calore specifico, ottimo isolamento termico ed acustico e una elevata resistenza chimica. Quando possiedono per lo piú celle chiuse vengono definiti come schiume. Le schiume a base di vetro sono considerate come un'ulteriore variante del processo di sinterizzazione, in cui é necessario ottenere un bilanciamento tra il flusso viscoso di sinterizzazione ed un'evoluzione del gas di schiumaggio. Gli additivi miscelati alla polvere di vetro reagiscono ossidandosi o decomponendosi, controllando quindi l'evoluzione del gas durante il processo. Nel caso di processi di ossidazione si ha il rilascio di CO_x , ovvero monossido o diossido di carbonio, dovuti all'aggiunta di composti che contengono carbonio, come SiC o composti organici, che reagiscono con l'atmosfera. Le reazioni di decomposizione provengono invece, nella maggior parte, da carbonati (di calcio o di sodio) o solfati, con rilascio di CO_x o SO_x . Esistono varianti che riguardano la riduzione degli ossidi metallici, con conseguente rilascio di ossigeno (ad esempio MnO₂ trasformato in MnO) [21, 22]. Per la realizzazione di schiume di

Materiali derivanti da scarti a base vetrosa

vetro é necessario che il vetro non formi cristalli, dal momento che risulterebbe difficile controllare il grado di cristallizzazione ed il controllo dei gas. I materiali più adatti risultano essere gli scarti di vetro con limitata tendenza alla cristallizzazione, che, comunque, potrebbero reagire con gli additivi, formando cristalli di silicati. In ogni caso la cristallizzazione puó essere indotta utilizzando rottame o scarti di vetro, piú o meno adatti alla devetrificazione, oppure rifiuti inorganici, principalmente quelli con ossidi formatori di vetro. Per lo sviluppo di schiume ad elevata porositá la cristallizzazione risulta essere uno svantaggio. Se si vogliono ottenere delle strutture a celle aperte é vantaggiosa, poiché porta ad ottenere delle strutture tridimensionali trabecolari sul modello delle spugne di poliuretano [23]. Per quanto riguarda gli additivi, oltre ad essere generalmente costosi, quindi con impatto negativo sul bilancio costi/benefici, non consentono un controllo sul processo di schiumatura, sulla dimensione delle bolle o sulla possibilitá di avere elevate porositá aperte, dal momento che é richiesta un'elevata omogeneizzazione della miscela di polveri, ed il processo accoppia la fase di schiumaggio con quella di sintercristallizzazione [24, 25, 26]. Si ha un'alternativa utilizzando un agente schiumante a temperatura ambiente su una miscela liquida. Ció porta ad un disaccoppiamento del processo di schiumaggio dalla sinterizzazione, quindi ad un miglior controllo dei pori.

Avere una matrice vetroceramica con elevata porositá aperta consente di ottenere dei compositi, ad esempio con aggiunta di particelle ceramiche o fibre, cosí da avere dei materiali vetroceramici "ibridi" [27, 28, 29]. Questi "ibridi" combinano perfettamente le varie caratteristiche dei materiali a base vetro, come ad esempio materiali compositi a matrice vetroceramica ottenuti mediante sintercristallizzazione [30], o stratificati utilizzati come materiali per edilizia, come piastrelle leggere e con basso assorbimento di acqua [31].

Di particolare interesse sono gli ossidi di ferro, presenti nei vetri da rifiuti o scorie, poiché mostrano il fenomeno di *bloating* ad alte temperature. L'ematite, Fe₂O₃, presenta uno stato di ossidazione come Fe³⁺, ma a temperature moderate (1000°C) subisce un processo di riduzione in wustite, FeO, ovvero uno stato di ossidazione Fe²⁺, con



Figura 1.1: Esempio di materiali porosi a matrice vetrosa da rifiuti. (a) schiuma di vetro da rottame e scoria basaltica; (b) granuli di schiuma di vetro magnetica da rottame di vetro e scoria da metallurgia del piombo; (c) esempio di vetroceramica stratificata.

conseguente rilascio di ossigeno [32]:

$$2\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 \to 2\operatorname{FeO} + \operatorname{O}_2 \tag{1.1}$$

Questo rilascio di ossigeno puó essere sfruttato per la formazione di porositá sia in modo indiretto che diretto. Infatti, nel primo caso l'ossigeno ottimizza la reazione dei composti contenenti carbonio o nitruri [33], mentre nel secondo caso agisce direttamente da agente schiumante [34]. Esempi di strutture cellulari a base vetrosa sono riportate in Figura 1.1.

1.1.5 Proprietá strutturali e funzionali

Un materiale innovativo risulta funzionale quando la sua applicabilitá, potenziale e reale, e le sue prestazioni possono competere con prodotti giá esistenti sul mercato. Con la sostituzione, dagli anni '60, delle pietre naturali, come marmo o granito, i materiali vetroceramici da rifiuti hanno avuto un notevole sviluppo. Infatti, sfruttando le elevate proprietá meccaniche e con l'avvento di nuove condizioni di processo, come la sintercristallizzazzione, o la possibilitá di applicazione di smalti colorati sulla superficie, si é giunti all'utilizzo di questi materiali in competizione con i ceramici tradizionali di qualitá. A ció si aggiunge la possibilitá di ottenere proprietá non convenzionali, data la presenza in molti casi di materie prime particolari, che hanno portato all'utilizzo di

Materiali derivanti da scarti a base vetrosa



Figura 1.2: Grafico *trade-off* di resistenza specifica-conduttivitá termica per schiume (schiume non ceramiche sono mostrate in grigio). La figura ed i dati di base derivano dal pacchetto software CES EduPack 2015 [35]; dati extra sono tratti da letteratura [36, 7, 37, 38, 39].¹

materiali a base vetrosa come prodotti con molteplici e complesse funzionalitá. Tutto ció porta ad una rivisitazione dei materiali a base di scarti. Non sono piú infatti un'alternativa a basso costo rispetto a meriali ottenuti da materie prime "vergini", ma prodotti nuovi ed innovativi. Vengono ora presentate alcune proprietá, come esempio delle potenzialitá dei materiali a base vetrosa di rifiuti inorganici.

Proprietá meccaniche e termiche

Per vetri o vetroceramiche ad alta porositá le prestazioni meccaniche sono espresse in termini di resistenza a compressione, in funzione delle applicazioni principali di questi materiali, come ad esempio isolamento termico o acustico. In Figura 1.2 viene mostrato come i materiali cellulari da vetro possono essere considerati "termo-strutturali" per via della loro resistenza e delle proprietá termiche. La conducibilitá termica puó essere abbassata (soluzioni a sinistra della curva blu di *trade off*) solo con l'utilizzo di schiume polimeriche, ma, contrariamente a questo tipo di materiali cellulari, quelli di vetro sono resistenti alla fiamma e non infiammabili. Sono inoltre chimicamente inerti

¹Crediti immagine: Prof. Enrico Bernardo, Universitá degli Studi di Padova, Dipartimento di Ingegneria Industriale

e non tossici (anche se derivati da rifiuti), resistono a roditori, insetti, batteri, acqua e vapore [22]. Tra i materiali cellulari inorganici ("bolle" colorate), le schiume di vetro costituiscono il miglior compromesso tra una bassa conducibilitá termica ed una restistenza specifica elevata, mentre la maggior parte delle schiume ceramiche (in giallo) risulta essere lontana dalla curva di *trade-off*. La superioritá delle schiume di vetro puó essere giustificata dalla tipica morfologia a celle chiuse che le contrattistingue. In generale, la resistenza a compressione di un materiale cellulare deriva dalla resistenza a flessione del solido, con un fattore di scala associato alla densitá relativa (ρ_r , ovvero il rapporto tra densitá della fase porosa e la densitá del solido o densitá "vera"), in accordo con l'equazione derivata dal modello di Ashby:

$$\frac{\sigma_{cr}}{\sigma_{fs}} \approx 0.2(\phi \cdot \rho_r)^{3/2} + (1 - \phi)\rho_r \tag{1.2}$$

 ϕ rappresenta il fattore di forma, ovvero la frazione di soldi sulle pareti della cella $(1 - \phi \ \epsilon)$ la frazione di solido sulle facce della cella), $\sigma_{cr} \ \epsilon$ la resistenza a compressione del materiale poroso, σ_{fs} la resistenza a flessione. Una morfologia a celle chiuse si traduce in un significativo contributo del termine lineare, assente per le schiume a celle aperte o "spugne" ($\phi = 1$). In ogni caso, nessun materiale cellulare vetroso puó essere considerato come situazione ideale a celle chiuse nel suo comportamento meccanico. Se le pareti tra due celle chiuse sono esse stesse porose il loro contributo alla resistenza del materiale risulta infatti essere scarso, nonostante ci sia un contributo positivo all'isolamento termico. Inoltre, i materiali porosi di vetro, essendo fragili, sono soggetti ad un effetto dimensionale dovuto a differenze nella distribuzione di fase solida tra celle e facce (inserito nel fattore di forma ϕ), che permette di avere un incremento della resistenza nel caso di pori piccoli. Infine, una porositá non uniforme, sia nella forma che nella distribuzione all'interno del materiale, porta ad avere un effetto di tensione disomogenea, con fenomeni di intensificazione locale delle tensioni.

Anche una parziale cristallizzazione nelle schiume vetroceramiche fa sí che l'effetto della resistenza a compressione non sia lineare. Se da una parte aumenta la resistenza a flessione della fase solida [40], dall'altra la cristallizzazione aumenta fortemente la viscositá apparente del vetro, limitando cosí lo schiumaggio ed ostacolando la formazione di pareti solide e ben definite.

Proprietá magnetiche

Le fasi ceramiche ricche di ferro, come magnetite (Fe₃O₄) o altre ferriti (generalmente ossidi con formula $M^{2+}Fe_2O_4$ o $M^{2+}O \cdot Fe_2O_3$), presentano un ben noto comportamento ferrimagnetico [41]. Data la presenza di notevoli quantitá di ferro all'interno dei rifiuti inorganici, e per via della sua scarsa solubilitá nel vetro, é frequente trovare delle fasi ferrimagnetiche all'interno delle vetroceramiche derivate da rifiuti. Il comportamento magnetico puó essere ottimizzato cambiando composizione, temperatura di processo, tempi di ricottura, dimensioni delle particelle, velocitá di riscaldamento e raffreddamento. La cristallizzazione delle particelle di magnetite puó avvenire giá a temperature relativamente basse, circa 700 - 800 °C, mentre temperature superiori favoriscono la formazione di specie non magnetiche che portano ad una diminuzione della suscettivitá magnetica [42]. Per queste proprietá i materiali da rifiuti ricchi di ferro trovano interesse in molteplici applicazioni, sia mediche che tecnologiche. Ad esempio, la perdita di energia associata ad un ciclo di isteresi dei materiali ferro e ferrimagnetici produce un riscaldamento del campione usando un campo magnetico alternato. Questo comportamento é giá sfruttato nelle vetroceramiche biocompatibili ricche di ferro per cure contro il cancro (ad esempio l'ipertermia oncologica) [43]. Il concetto di riscaldamento indiretto puó essere applicato anche alle vetroceramiche da rifiuti ricche in ferro, sia per uso medico che per altre applicazioni, come ad esempio elementi riscaldanti innovativi, quali piani di cottura, data la resistenza allo shock termico (il basso coefficiente di dilatazione termica riduce la possibilita di formazione di cricche) e la ottima stabilitá chimica. Ulteriori applicazioni in fase di studio riguardano la schermatura elettromagnetica. Infatti le perdite di energia associate all'isteresi magnetica potrebbero essere sfruttate per la riduzione dell'intensitá delle onde elettromagnetiche a bassa frequenza.

Proprietá elettriche

Come la maggior parte dei vetri, anche quelli derivati da rifiuti mostrano una bassa conduttivitá elettrica, che, tuttavia, assieme alla polarizzabilitá, sono condizionate dalla mobilitá ionica [44]. Assieme a queste caratteristiche si misurano bassi valori di permittivitá elettrica e di fattore di perdita, oltre che di elevata resistenza agli agenti chimici. Ció rebde questi materiali degli ottimi candidati per sostituire le fibre di vetro di tipo "E" per isolanti [45]. I fattori di valenza del ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) sono fondamentali per le proprietá di conducibilitá dei vetri da rifiuti. Si puó infatti registrare un ampio *range* di resistivitá ($10^{11} - 10^{14} \Omega$ cm) in funzione del rapporto Fe³⁺/Fe²⁺ [46]. Recenti studi hanno appurato che da vetri ricchi di ferro si sono ottenute delle vetroceramiche con bassa resistivitá elettrica (20Ω m) per via della formazione di *nanocluster*. Infatti, quando la loro densitá supera un certo valore di soglia, possono dare origine ad effetti di percolazione che riducono fortemente la resistivitá del materiale, fino a valori tali da poter essere applicati in superfici antistatiche [47, 20].

1.2 Polimerizzazione inorganica

I polimeri sono materiali costituiti da macromolecole ad alto peso molecolare, formate da una serie ripetitiva di unitá strutturali, dette monomeri, che possono essere uguali o diverse tra di loro. I polimeri organici si basano su uno scheletro di tipo carbonioso, mentre i polimeri inorganici sono composti costruiti principalmente sul silicio. Generalmente i polimeri inorganici si formano dalla dissoluzione di materie prime ricche in SiO₂ ed Al₂O₃ da parte di soluzioni acquose concentrate di idrossidi alcalini, silicati, carbonati e solfati [48]. La dissoluzione dei composti allumino-silicati determina il rilascio di "oligomeri inorganici" nella soluzione acquosa, ovvero molecole con pochi ioni Si⁴⁺ e Al³⁺ legati tra loro tramite ossigeni pontanti e con gruppi terminali OH, che con il tempo tendono ad essere soggetti a reazioni di condensazione. Il rilascio di acqua porta alla formazione di un gel a bassa temperatura (temperatura ambiente o tipicicamente sotto i 100°C), che solidifica per formare uno scheletro alluminosilicato. Questi processi chimici consentono di ottenere un materiale che indurisce in una modalitá simile a quella dell'idratazione del cemento Portland, ma senza tutti i processi di manifattura e termici per la produzione del *clinker* cementizio. Assieme a queste caratteristiche i polimeri inorganici mostrano proprietá tipiche dei ceramici, oltre che un'elevata resistenza agli acidi ed al fuoco, stabilitá dimensionale e ottima adesione a rinforzi ed aggregati [49]. I polimeri inorganici da attivazione alcalina, in base alla struttura del gel, possono avere una diversa classificazione.

1.2.1 Geopolimeri

Alluminosilicati formano un legante con struttura molecolare di tipo "zeolitica", dopo attivazione alcalina forte. I materiali con questo tipo di struttura, conosciuti meglio come geopolimeri, presentano un *netrwork* tridmensionale con microstruttura sia amorfa che cristallina. Le materie prime dei geopolimeri subiscono quindi il processo di dissoluzione da parte della soluzione fortemente alcalina, ed il gel formato, diventato saturo di silice, alcali ed altri costituenti, forma la rete tridimensionale interconnessa attraverso un fenomeno di poli-condensazione inorganica [50]. In generale, il materiale risulta essere amorfo a temperatura ambiente, ma cristallizza se trattato termicamente ad alte temperature. L'attivazione alcalina risulta fondamentale, poiché l'attacco basico produce la rottura dei legami pontanti della silice [51], secondo la reazione:

$$Si - O - Si + OH^- \rightarrow Si - O + OH - Si$$

Si ottiene una riorganizzazione delle specie chimiche in una struttura continua tridimensionale, attraverso la condivisione di atomi di ossigeno. Il silicio (Si⁴⁺) infatti é posto al centro di un tetraedro formato da quattro atomi di ossigeno (O²⁻), quindi, per bilanciare l'eccesso nella distribuzione di carica negativa sui quattro atomi di ossigeno, si creano dei legami con altri tetraedri. I geopolimeri presentano tre principali strutture diverse, che sono chimicamente indicate con il termine "*poly(sialate)*"²:

- poly(sialate): (Si O Al O);
- poly(sialate-siloxo): (Si O Al O Si O);
- poly(sialate-disiloxo): (Si O Al O Si O Si O).

Il *network* consiste quindi in un'alternanza di tetraedri di SiO₄ e AlO₄, che condividono tutti gli ossigeni. Ioni positivi (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, H₃O⁺) devono essere presenti nella struttura per bilanciare le cariche negative dovute all'alluminio (Al³⁺) che si trova in numero di coordinazione IV. I "*poly(sialate)*" hanno quindi la seguente formula empirica:

$$M_n(-(SiO_2)_z-AlO_2)_n, wH_2O$$

²Il termine "sialate" é un'abbreviazione per "silicon-oxo-aluminate"

dove M é uno dei cationi presenti nel composto, jin¿¿ é il grado di policondensazione, mentre ¡¡z¿¿ vale 1,2 o 3. I composti geopolimerici sono utilizzati per applicazioni industriali, sia quelli con struttura cristallina che quelli con struttura non cristallina. Per produrre geopolimeri si possono utilizzare materie raffinate ricche di silice ed allumina, come metacaolino (2Al₂O₃ · SiO₂, prodotto da calcinazione della caolinite), ceneri volanti, fumo di silice [52, 53, 54], che presentano un alto grado di dissoluzione in ambiente alcalino, con conseguente formazione del gel alluminosilicato "zeolitico", e la struttura rigida amorfa, ma la l'attivazione di tali processi é peró assai dispendiosa. Risulta di notevole interesse la possibilitá di usare delle materie prime da scarti, con lo scopo di inertizzare queste sostanze pericolose rifacendosi alle tecniche di solidificazione e smaltimento dei rifiuti. Si ottiene un composto in modo tale da garantire la formulazione per ottenere una matrice geopolimerica, cosí da formare un solido monolitico adatto ad essere un prodotto stabile nel tempo, con un rapporto molare Al_2O_3 : $Na_2O + K_2O$ in range tra 1.5 e 4.0. Inoltre la struttura "zeolitica" permette di intrappolare molte specie pericolose, compresi elementi radioattivi, all'interno del network alluminosilicato. Inoltre il geopolimero risulta avere anche delle proprietá meccaniche superiori a quelle del moderno cemento Portland, soprattutto in termini di durabilitá in ambiente atmosferico. Queste proprietá rendono i geopolimeri un'attrattiva per smaltire rifiuti dannosi [55].

1.2.2 Leganti attivati alcalinamente ricchi in Ca

L'attivazione alcalina puó essere utilizzata su diversi materiali ricchi in silice e calcio ottenendo comunque un gel. Il prodotto finale non puó essere definito geopolimero, poiché il rapporto molare silice/allumina non rientra nei parametri standard e non presenta la struttura della zeolite. La natura di questo gel é "tobermoritica", ampiamente comparabile con quella che risulta dall'idratazione del cemento Portland. I silicati idrati derivano dalla ben nota reazione pozzolanica tra silice ed allumina amorfe o poco cristallizzate, che prende il nome dalla pozzolana, una roccia vulcanica della zona di Pozzuoli, giá utilizzata come legante dagli antichi romani [56]. La reazione puó essere cosí schematizzata (P sta per pozzolana):

$$Ca(OH)_2 + P(in acqua) \rightarrow CSH + CAH$$

dove CSH e CAH sono rispettivamente i silicati di calcio e gli alluminati di calcio idrati, derivanti dalla nomenclatura per i cementi, come riportato qui di seguito:

- Ossido di calcio, CaO = C;
- Silice, $SiO_2 = S$;
- Allumina, $Al_2O_3 = A$;
- Ossido di ferro, $Fe_2O_3 = F$;
- Acqua, $H_2O = H$.

Il gel "tobermoritico" non é caratterizzato da una struttura di tipo reticolare continua, ma da strutture a foglio, dello spessore di due o tre strati molecolari, con interposti strati monomolecolari di acqua, e presentano proprietá cementanti che formano legami internamente forti, ma deboli tra di loro. Questi fogli, nei processi di idratazione del cemento, si aggregano sotto forma di filamenti, permettendo cosí un incatenamento che attiva l'azione legante. L'alluminio nel gel deve essere contenuto in quantita moderate, circa uno ogni 6-10 siti delle catene, altrimenti il *crosslinking* tenderá a diminuirie. Altre fasi secondarie sono presenti nei prodotti da attivazione alcalina delle scorie metallurgiche. Sono numerosi infatti i composti che si possono formare con almeno sei componenti (Mg, Ca, Si, Al, Na, S). In generale, la struttura del gel risulta maggiormente ordinata nel caso si abbia attivazione alcalina con idrossidi, rispetto ai silicati o carbonati [57]. Dopo la fase di completa polimerizzazione del gel "tobermoritico" il materiale non ha caratteristiche meccaniche elevate, come succede per i gel "zeolitici", ma a seguito di un trattamento termico é possibile indurre delle trasformazioni microstrutturali. Le potenzialitá di questi gel da attivazione alcalina ne consentono l'utilizzo come leganti [58], anche per cementi [59]. Inoltre, data la versatilitá del processo, si ottengono prodotti da miscele di diverse materie prime, tra cui anche l'aggiunta di vetro riciclato [60, 61]. Allo stesso modo, se non ci si pone come obiettivo l'ottenimento di un gel "zeolitico", é possibile utilizzare come unico componente un rottame di vetro soda lime, attivato con idrossido di sodio o di potassio, per ottenere delle malte [62, 20]. La scoria metallurgica subisce attivazione alcalina a pH piú moderati rispetto alla cenere

volante o al metacaolino. Ció consente di avere un piú ampio *range* di attivatori, come carbonati dei metalli alcalini e soluzioni di solfati, in aggiunta a quelli tradizionali, ovvero gli idrossidi. Il prodotto di reazione porta ad ottenere un gel formato da silicati idrati [63].

1.3 Polimeri inorganici per materiali cellulari

Negli ultimi anni si sono sviluppate le schiume a base geopolimerica, con l'obiettivo di associare la bassa conducibilitá termica ad un materiale leggero, per ottenere un nuovo tipo di isolante termico. Il metodo piú utilizzato é quello del pre-schiumaggio, basato sull'approccio utilizzato dall'industria del cemento: ad una soluzione acquosa contentente il gel geopolimerico viene aggiunto un composto, fumo di silice o polvere di alluminio, per ottenere uno schiumaggio dovuto al rilascio "in situ" di idrogeno gassoso dato dalla reazione di ossidazione del silicio metallico o dell'alluminio in ambiente fortemente alcalino [64, 65]. Questo metodo porta tuttavia ad avere sempre delle schiume con bassa porositá, alta densitá ed alta conducibilitá termica, dal momento che non vi é alcun controllo sulla formazione delle bolle. A queste problematiche si aggiunge il costo delle materie prime utilizzate come agenti schiumanti. La polvere di alluminio metallico é infatti un materiale costoso e difficilmente reperibile, oltre al fatto che necessita di un'elevato controllo durante il maneggiamento e lo stoccaggio [66].

Geopolimeri con alta percentuale di porositá possono essere ottenuti durante i primi istanti di gelificazione mediante elevata agitazione meccanica e con l'aiuto di un tensioattivo, che permette il "congelamento" della struttura dopo la miscelazione [67]. Questo processo, denominato "*gel-casting*", puó essere applicato anche per i gel di tipo "tobermoritico", derivati da composti vetrosi, in modo da ottenere dei materiali cellulari ad elevata porositá, a temperatura ambiente.

1.3.1 Proprietá reologiche

Per studiare il processo di gelificazione e la possibilitá di schiumaggio a temperatura ambiente é necessaria una panoramica sul comportamento reologico della soluzione dopo il processo di attivazione alcalina. L'intero studio riportato é stato effettuato nel



Figura 1.3: Curve di flusso per una sospensione di vetro soda lime (65wt% di fase solida) dopo diverse ore di gelificazione. Misure effettuate nel 2016 presso il dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Universitá degli studi di Padova (Prof. Enrico Bernardo, PhD student Acacio Rincón)

2016 presso il dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Universitá degli studi di Padova (Prof. Enrico Bernardo, PhD student Acacio Rincón) [68]. Nella Figura 1.3 vengono mostrate le curve di flusso per un vetro soda lime dopo attivazione alcalina, a seguito di 3h di miscelazione e per ogni ora di gelificazione (o prepolimerizzazione) passata in stufa a 75 °C. L'andamento presentato dal gel puó essere approssimato al modello di Herschel-Beulkley:

$$\tau = \tau_0 + \mathbf{K} \cdot \dot{\gamma}^n \tag{1.3}$$

dove τ é lo sforzo di taglio ottenuto come somma di τ_0 , tensione di snervamento a taglio, e $\dot{\gamma}$, un fattore che dipende dalla velocitá di deformazione. I parametri $;;K_{\dot{c}\dot{c}}$ ed $;;n_{\dot{c}\dot{c}}$ sono costanti che prendono il nome rispettivamente di fattore di consistenza e indice del comportamento di flusso [69]. Il valore di $;;n_{\dot{c}\dot{c}}$ é 1 per i fluidi newtoniani, mentre minore di 1 per i fluidi non newtoniani pseudoplastici. Giá dopo le 3h di miscelzaione (curva 0h) il gel mostra un ciclo tissotropico e bassa viscositá, indice di una buona dispersione delle particelle. Con l'inizio del processo di polimerizzazione il ciclo tissotropico diventa gradualmente piú marcato e la viscositá aumenta, ovvero l'interazione tra i componenti della sospensione causa una resistenza viscosa, con conseguente dimi-



Figura 1.4: Misura di viscositá per determinati tempi di prepolimerizzazione. Misure effettuate nel 2016 presso il dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Universitá degli studi di Padova (Prof. Enrico Bernardo, PhD student Acacio Rincón)

nuzione dell'indice di flusso. Con il trattamento di solo 1 h non é possibile effetuare lo schiumaggio, dal momento che la struttura cellulare tenderebbe a collassare rapidamente subito dopo aver interrotto l'agitazione meccanica. É pertanto necessario un tempo di prepolimerizzazione di almeno 2 h, poiché il passaggio da alte velocitá di deformazione (agitazione meccanica) a basse velocitá di deformazione (interruzione dell'agitazione) comporta un aumento di viscositá che previene la coalescenza delle bolle. Questo comportamento puó essere descritto se viene considerata la viscositá (η) come rapporto tra sforzo di taglio e velocitá di deformazione, secondo l'equazione:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \mathbf{K} \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \tag{1.4}$$

che puó essere riscritta in forma logaritmica:

$$\operatorname{Log}(\eta) = \operatorname{Log} K + (n-1) \cdot \operatorname{Log} \dot{\gamma}$$
(1.5)

Nella Figura 1.4 é mostrato il comportamento lineare tra viscositá e velocitá di deformazione, e si puó notare come vi siano sostanziali differenze tra i vari gel. Senza fase di prepolimerizzazione il comportamento é praticamente newtoniano (n \approx 1), mentre con un adeguato tempo di prepolimerizzazione il comportamento risulta essere marcatamente pseudoplastico (n \approx 0.4 dopo 2h, n \approx 1 dopo 4h). Dopo un prolungato tempo di gelificazione la miscela mostra un comportamento tipico di un fluido pseudoplastico di Bingham (Figura 1.3). Infatti, l'interazione tra particelle ed il gel formato é tale da dover superare una tensione di snervamento prima che il fluido inzi a presentare un flusso viscoso.

1.3.2 Schiumaggio

Lo schiumaggio con il metodo "gel-casting" per ceramici tradizionali consiste in una vigorosa agitazione di una sospensione al cui interno sono aggiunti monomeri organici per favorire la formazione di un gel, e un surfactante. La reazione di polimerizzazione é favorita in modo da stabilizzare la forma della schiuma bagnata, affinché segua il processo di sinterizzazione. Le schiume bagnate sono infatti sistemi termodinamicamente instabili, poiché i processi, come il drenaggio della fase liquida e l'ingrossamento delle bolle, portano ad una crescita incontrollata della dimensione delle celle, con conseguente collasso della struttura per via della rottura del film liquido. Si instaura cosí una diffusione di gas tra bolle di differente dimensione, dovuta ad un gradiente di concentrazione che si tramuta in una differenza di pressione, secondo la legge di Laplace, che porta quindi alla coalescenza delle bolle di dimensione maggiore (maturazione di Ostwald), fino alla degradazione della struttura espansa, governata dalla ricerca di riduzione dell'energia libera di Gibbs nel sistema [70]. Per ovviare a questo fenomeno, il tensioattivo puó essere utilizzato come agente attivo per la stabilizzazione delle schiume bagnate, in quanto diminuisce la tensione superficiale del sistema, stabilizzando l'interfaccia liquido-gas, assorbendosi sulla superficie delle bolle di gas, ma rimanendo in contatto con la fase acquosa. La capacitá di schiumaggio di un tensioattivo é proporzionale alla sua capacitá di diminuire l'energia tra l'interfaccia liquido-gas. I surfactanti sono divisi in base alla natura del gruppo idrofilico, come anionici, cationici, non ionici a anfoterici. Nel caso di una miscela geopolimerica o da attivazione alcalina é la stessa soluzione che permette la formazione rapida del gel, semplicemente con le reazioni di prepolimerizzazione stesse. Non sono pertanto necessari additivi come monomeri organici o gelificanti [71]. É ovviamente necessaria una correlazione con il comportamente reologico del gel. Infatti, la differenza é ben visibile anche nel processo di schiumaggio stesso e nella microstruttura del "verde", ovvero dopo 24h dalla schiumatura. La



Figura 1.5: Dettaglio della microstruttura e distribuzione media dei pori per un gel schiumato indurito. Misure effettuate nel 2016 presso il dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Universitá degli studi di Padova (Prof. Enrico Bernardo, PhD student Acacio Rincón)

Figura 1.5 mostra come dopo 2h di prepolimerizzazione sia presente una microstruttura piuttosto grossolana, con pori interconnessi di grandi dimensioni, circondati dai piú piccoli (Figura 1.5.a). All'aumentare del comportamento pseudoplastico, dovuto a maggior tempo di gelificazione, si riduce anche la coalescenza delle bolle (Figura 1.5.b), e in particolare, per 4h di prepolimerizzazione, é stato riscontrato un miglioramento nell'uniformitá della schiuma (Figura 1.5.c).

1.4 Obiettivi

Questo lavoro di tesi si pone come obietto l'utilizzo di materie prime di scarto, quali parti di vetro non riciclabile e scoria da lavorazione metallurgica, per la realizzazione di prodotti a basso costo con applicazioni tecnologiche a livello industriale. La scelta é ricaduta su strutture cellulari, dal momento che riescono a minimizzare sia i consumi energetici che l'emissione di CO_2 nel processo di riciclo dei materiali a base vetrosa [72]. Il processo di schiumatura diretta con tensioattivo a temperatura ambiente (metodo *gel-casting* inorganico) consente di realizzare forme complesse e di grandi dimensioni, rimanendo nell'ottica di un processo semplice ed economico, oltre al fatto di avere un

Materiali derivanti da scarti a base vetrosa

miglior controllo della porositá del materiale. Per la soluzione da schiumare, il gel "tobermoritico" da attivazione alcalina debole é risultato la migliore alternativa, poiché incorpora sia la possibilitá di controllare la reologia della miscela, fondamentale per ottenere una struttura cellulare ottimale, sia una certa versatilitá che consente di variare e studiare soluzioni a diverse concentrazioni della fase solida. Inoltre la realizzazione di questi materiali permette di sfruttare le proprietá del ferro, che risultano essere un' ulteriore aggiunta tecnologica.

Un altro obiettivo é quello di riuscire ad espandere il campo di applicazione di questi materiali cellulari a base vetrosa sfruttando a pieno le possibilitá di impiego, in ambito strutturale, dell'isolamento termico ed acustico, ed esplorando, inoltre, settori quali sistemi di filtraggio, di catalisi, di barriera elettromagnetica.

Capitolo 2

Procedura sperimentale

2.1 Introduzione

La procedura sperimentale per la realizzazione dei campioni é stata strutturata come continuazione di precedenti lavori [73].

Si é proceduto con delle prove preliminari di schiumaggio variando la percentuale in massa delle frazioni liquido/solido della sospensione, e, una volta identificata la soluzione piú idonea, sono stati effettuati successivi campioni variando la quantitá di scoria all'interno della fase solida.

Sono stati eseguiti successivamente i trattamenti per la stabilizzazione del materiale e per la caratterizzazione sia dal punto di vista delle proprietá fisiche che di quelle meccaniche e della struttura.

2.2 Materiali utilizzati

2.2.1 Scoria Metallurgica

La scoria metallurgica fayalitica, denominata SM, deriva da processi di fusione di minerali per metallurgia del rame ed é stata fornita giá sotto forma di polvere fine. La composizione é riportata in Tabella 2.1.

2.2.2 Vetro

Il vetro utilizzato per la realizzazione dei campioni é stato fornito dall'azienda SA-SIL SpA, sotto forma di polvere da scarto di rottame di vetro. Il materiale fornito é un vetro soda lime (SLS), con composizione chimica riportata in Tabella 2.2, ovvero un vetro di silice ricco di ossidi di calcio CaO e sodio Na₂O.

2.2.3 Soluzione alcalina

La fase di dissoluzione prevede il processo di attivazione alcalina delle polveri solide di SM e SLS mediante una soluzione basica. É stata utilizzata una soluzione di idrossido di potassio (KOH) in acqua distillata raggiungendo la concentrazione molare di 2.5 M. La base é fornita sotto forma di pellets prodotti dall'azienda chimica "Sigma-Aldrich Corporation[©]".

2.2.4 Tensioattivo

Per la fase di schiumaggio sono stati scelti due diversi tensioattivi, uno di natura non ionica ed un secondo di natura ionica.

Il tensioattivo di natura non ionica usato, Triton[™] X-100, presenta un gruppo idrofilo di ossido di polietilene e la sua formula molecolare é la seguente: $(C_2H_4O)_n C_{14}H_{22}O$. La scelta di questo tensioattivo é derivata da studi precedenti [71], che hanno dimostrato come sia piú efficace ad incorporare quantitá maggiori di gas all'interno del liquido, ovvero ad avere un quantitativo di porositá maggiore. Come agente surfactante a base di tensioattivo di natura ionica si é optato per il detergente liquido per mani prodotto dalla "Oxalis", presente in laboratorio. La scelta é stata effettuata in via del tutto sperimentale, in quanto, generalmente, i tensioattivi ionici presentano un potere surfattante maggiore rispetto a quelli non ionici. Inoltre, il sapone da discount é un reagenente molto economico. In ogni caso, non é stato possibile, nell'arco della sperimentazione di questa tesi, reperire un tensioattivo ionico puro, senza aggiunte di acqua ed altri composti organici, presenti nel sapone utilizzato.

Componente	SM		
	(%in peso)		
SiO ₂	29		
FeO	52		
Al_2O_3	4		
CaO	2		
MgO	1		
Na ₂ O	< 1		
K ₂ O	< 1		
ZnO	7		

 Tabella 2.1:
 Composizione chimica della scoria metallurgica

Tabella 2	2.2:	Composizione	chimica	della	vetro soda	lime
-----------	------	--------------	---------	-------	------------	------

Componente	SLS		
	(%in peso)		
SiO ₂	70.8		
Na ₂ O	13		
CaO	9.4		
Al_2O_3	2.4		
MgO	2.1		
K ₂ O	1.1		
Fe ₂ O ₃	0.3		
BaO	0.2		
ZnO	0.12		
B_2O_3	0.12		
PbO	0.07		

2.3 Procedimento di sintesi dei campioni

Il procedimento di sintesi dei campioni è stato riportato in maniera schematica in Figura 2.1



Figura 2.1: Schema del procedimento seguito per la sintesi dei campioni

2.3.1 Dissoluzione

La procedura inizia con la preparazione della soluzione alcalina di idrossido di potassio 2.5 M, aggiungendo l'acqua distillata alle pastiglie e lasciando riposare la soluzione per farla tornare a temperatura ambiente.

Le polveri, in quantitá variabile a seconda dei campioni che si desidera ottenere, sono state pesate separatamente con una bilancia tecnica, e poste in appositi recipienti (Figura 2.2a).

La soluzione alcalina é stata versata all'interno di un *beker* in vetro da 400 mL, variandone la quantitá a seconda del numero di campioni da produrre, e posta in agitazione debole, (250 rpm). A questa operazione é seguita l'aggiunta delle polveri, partendo da quella di SM. Dopo che risultava ben disciolta, si é proceduto all'aggiunta della polvere di SLS, utilizzando rapporti percentuali di solido/liquido pari a wt%65/35, wt%67.5/32.5 e wt%70/30, in fase preliminare, e mantendo successivamente un rapporto solido/liquido di wt%65/35 per la preparazione dei campioni prodotti ed analizzati. Una volta controllato ad occhio che la sospensione risultava senza agglomerati solidi, si é proceduto a coprirla con del parafilm per la durata di 3 h, mantenendo l'agitazione debole a temperatura ambiente, cosí da evitare l'evaporazione del solvente (Figura 2.2b).

Terminata la fase di dissoluzione, la sospensione é stata versata in contenitori cilindrici in polistirente (Figura 2.2c). Per ogni composizione sono stati prodotti almeno 6 campioni da 20 g o 30 g.

2.3.2 Prepolimerizzazione

Un certo numero di campioni, prelevati alla fine della dissoluzione, é stato posto, sigillato con il tappo del contenitore per evitare l'evaporazione della fase liquida, in stufa a 75 °C, cosí da accelerare il processo di gelificazione.

L'obiettivo della prepolimerizzazione é di ottenere una sospensione con viscositá maggiore rispetto a quella ottenuta da sola dissoluzione.

La durata di permanenza in stufa é stata di 1 h, 2 h, 4 h nelle prove preliminari, seguendo le indicazioni di lavori precedenti [68] e poi costante a 2 h per i campioni prodotti ed analizzati per il resto della durata della sperimentazione.

Procedura sperimentale

Si é deciso di procedere questo modo poiché ad 1 h i campioni non presentavano variazioni sostanziali di viscositá, mentre a 4 h i campioni non mostravano alcuna marcata differenza rispetto a quelli a 2 h. Pertanto, nell'ottica di un processo produttivo, si é optato per mantenere la soluzione che fornisse tempi, e costi, di lavorazione minori.

2.3.3 Schiumatura

La schiumatura prevede che mediante agitazione forte ed ausilio di un tensioattivo il campione inglobi aria per formare delle bolle.

Ai campioni che non hanno subito la fase di prepolimerizzazione, subito dopo la fase di dissoluzione, é stato aggiunto, in quantitá del 4% in peso, uno dei tensioattivi utilizzati. Come illustrato in Figura 2.2d, la sospensione é stata mescolata con agitazione forte (2200 rpm), utilizzando l'apposita testa montata sull'agitatore meccanico, al fine di ottenere la schiuma.

I campioni sottoposti a fase di prepolimerizzazione sono stati invece dapprima tolti dalla stufa a 75 °C e successivamente agitati su *vortex* per omogenizzare la sospensione, che presentava una separazione di fase tra una piú melmosa ed una liquida. Dopo l'omogenizzazione c'é stata l'aggiunta di tensioattivo, sempre al 4% in peso, cui é seguita l'operazione di schiumatura, sempre in agitazione forte (2200 rpm).

Il campione schiumato é stato nuovamente posto in stufa a 75 °C per 24 h, questa volta senza alcuna copertura, affinché si potesse completare il processo di polimerizzazione. Il solido ottenuto, definito "verde", é stato successivamente preparato per subire la fase di trattamento termico.



Figura 2.2: Fasi seguite nella preparazione dei campioni: 2.2a miscelazione delle polveri con la soluzione alcalina, 2.2b dissoluzione ed attivazione alcalina, 2.2c preparazione dei campioni alla fine della fase di dissoluzione, 2.2d schiumatura dei campioni dopo la fase di prepolimerizzazione mediante agitazione meccanica della sospensione parzialmente gelificata.

2.3.4 Trattamento termico

I trattamenti termici (TT) sono stati effettuati in forno elettrico programmabile a muffola, in cui é stato possibile programmare la rampa di riscaldamento e la fase di mantenimento. I campioni sono stati tolti dai contenitori di polistirene e posti in forno sotto forma di dischi del diametro di circa 5 cm, con altezza variabile (da 1 cm a 1.5 cm) in base all'entitá dello schiumaggio. La Tabella 2.3 riassume i trattamenti eseguiti per ogni composizione dei vari campioni.

Temperatura	Mantenimento	Incremento	Raffreddamento
$[^{\circ}C]$	[h]	$[^{\circ}C/min]$	
800	1	10	Narturale
900	1	10	Narturale
1000	1	10	Narturale

Tabella 2.3: Trattamenti termici

2.3.5 Riepilogo delle prove sperimentali

Nella Tabella 2.4 vengono descritte in maniera sintetica e schematica le prove sperimentali eseguite.

Per semplificare la nomenclatura dei campioni si é introdotto un codice alfanumerico identificativo. Le lettere SM, affiancate da una cifra identificano la percentuale di SM all'interno della fase solida. Vengono seguite da il tempo di prepolimerizzazione (0,2) e dal tensioattivo utilizzato (sapone = S, TritonTM X-100 = T). Chiude la temperatura di TT. Un esempio di codice é SM10-0S-900 per il campione con 10% di SM, con 0h di prepolimerizzazione, schiumato con sapone e trattato a 900°C.
Campioni		Tensioattivo			Polvere		Prepolimerizzazione
Massa	Numero	Sapone	Triton	⁴ X-100	Tipo di polvere		Durata
					SM	SLS	ore
20 g	9	٠			10%	90%	0, 2
20 g	3			•	10%	90%	0, 2
20 g	7	•			20%	80%	0,2
20 g	3			•	20%	80%	0,2
20 g	3	•			30%	70%	0,2
30 g	7			Ð	30%	70%	0, 2

 Tabella 2.4:
 Riepilogo delle prove sperimentali eseguite

2.4 Caratterizzazioni

2.4.1 Misure di densitá

Su ogni campione sono state effettuate tre misure di densitá: densitá geometrica, densitá apparente, densitá vera. La misura di densitá geometrica é stata ottenuta dividendo la massa del campione per il suo volume geometrico, ottenuto mediante un calibro. Le misure di densitá apparente e densitá vera sono state effettuate servendosi di un picnometro.

Densitá geometrica. Per ogni materiale sono stati prodotti da 3 a 7 campioni della forma di piccoli parallelepipedi, ottenuti mediante taglio con seghetto a mano e successiva lappatura a secco. Il volume di ogni campione è stato ricavato dopo aver preso le misure di altezza, larghezza, profonditá, con il calibro, effettuando tre misurazioni per ogni dimensione, cosí da minimizzare l'errore su ogni valore. I campioni sono stati in seguito pesati con una bilancia analitica elettronica di precisione, con risoluzione *SIO*.1*mg*. Per ottenere il valore di densitá geometrica è bastato calcolare il rapporto tra massa e volume di ogni campione di materiale.

Procedura sperimentale

Il valore di densitá geometrica che si ottiene é quindi il seguente:

$$\rho_g = \frac{m}{V_G} \tag{2.1}$$

dove ρ_g rappresenta la densitá geometrica, *m* la massa del campione, V_G il volume geometrico.

Densitá apparente. Tramite il picnometro é possibile ottenere misure di volume e, di conseguenza, di densitá di solidi con porositá aperte. Il valore ottenuto risulta essere il volume del campione *bulk* e delle porositá chiuse, cosí da escludere la porositá aperta. Per ogni materiale sono state effettuate misure di densitá apparente su 3 campioni, scelti tra quelli giá usati per le misure di densitá geometrica. Il valore di densitá apparente che si ottiene é, quindi, il seguente:

$$\rho_a = \frac{m}{V_G - V_{PA}} \tag{2.2}$$

dove ρ_a rappresenta la densitá apparente, mentre V_{PA} é il volume occupato dalla porositá aperta.

Densitá vera. Per concludere la caratterizzazione dei campioni é necessario ottenere il valore di densitá senza porositá. Per questa prova i campioni sono stati ridotti in polvere fine attraverso macinazione manuale in mortaio d'agata. Questa operazione ha consentito di escludere, effettuando le misurazioni con il picnometro, il volume occupato dalla porositá chiusa. Per ogni materiale sono state effettuate 3 misurazioni di polveri con il picnometro. Il valore di densitá vera che si ottiene é, quindi, il seguente:

$$\rho_t = \frac{m}{V_G - V_{PA} - V_{PC}} \tag{2.3}$$

dove ρ_t rappresenta la densitá vera, mentre V_{PC} é il volume occupato dalla porositá chiusa.

2.4.2 Misure di porositá

Attraverso i valori ottenuti di densitá è stato possibile ricavare la stima di porositá di ogni materiale. Infatti la densitá geometrica tiene conto della porositá totale, cioé di

quella aperta e di quella chiusa. La densitá apparente, ovvero quella ottenuta tramite misurazione del campione solido con il picnometro, tiene conto solo della porositá chiusa. Infine, la densitá vera è la densitá delle polveri, ovvero del solo materiale *bulk*, senza porositá.

Tramite le seguenti formule, alla luce dei vari valori di densitá, é stato possibile ricavare le informazioni sulla porositá dei campioni analizzati.

$$\phi_{aperta} = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \tag{2.4}$$

$$\phi_{chiusa} = 1 - \phi_{aperta} - \frac{\rho_g}{\rho_t} \tag{2.5}$$

$$\phi_{totale} = \frac{\rho_t - \rho_g}{\rho_t} = \phi_{aperta} + \phi_{chiusa}$$
(2.6)

Con ϕ_{aperta} si indica la porositá aperta; con ϕ_{chiusa} si indica la porositá chiusa; con ϕ_{totale} si indica la porositá totale.

I valori di porositá possono permettere delle osservazioni sui materiali ottenuti. Infatti, ad esempio, un valore teorico di porositá totale uguale a zero indica un materiale completamente pieno, quindi privo di pori. D'altro canto, la porositá aperta (o efficace) risulta essere collegata ai pori fisicamente interconnessi tra di loro, indica cioé la porositá che permette il passaggio di un fluido. Pertanto, per un materiale permeabile é necessaria un'elevata percentuale di porositá aperta. Infine, la porositá chiusa tiene conto della porositá non interconnessa, che, quindi, non permette il passaggio di fluidi, ma rappresenta una discontinuitá nel materiale massivo.

2.4.3 Prove di compressione

Con i campioni ottenuti per le misure di densitá geometrica sono stati effettuati anche i test di compressione tramite una INSTRON[©] tensile testing machine MODEL 1121.

Ogni campione a forma di parallelepipedo è stato accuratamente posizionato al centro del supporto inferiore, previa misurazione dell'area della faccia soggetta a compressione (Figura 2.3). L'estremitá superiore dello strumento é stata fatta scendere a velocitá controllata di 1 mm/min per comprimere il campione. I valori di forza istantanea e di

Procedura sperimentale

forza ultima, che ha portato a rottura, sono stati misurati in tempo reale dalla cella di carico.



Figura 2.3: Prova di compressione

2.4.4 Spettroscopia IR

Sono state effettuate delle misure di spettroscopia IR in trasformata di Fourier per le miscele secche di SM e SLS ed anche per le polveri del verde e dopo TT a 900°C, nelle diverse composizioni (10%, 20% e 30% di SM nella frazione solida). Per la realizzazione dei campioni, sotto forma di pastiglie di circa 1 cm, si é proceduto con la miscelazione a bromuro di potassio (KBr) e successiva pressatura. La polvere di KBr é stata precedentemente disidratata in forno a 120°C per 24h e successivamente pesata con una bilancia analitica elettronica di precisione, con risoluzione 0.1 mg, per una quantitá di circa 120 mg per ogni campione. Ad essa é stata aggiunta, per ogni campione, circa 1 mg di polvere con la specifica composizione da analizzare. In seguito si é passati alla pressatura con macchina pastigliatrice per la realizzazione delle pastiglie. I campioni sono stati tenuti in stufa a 100°C in contenitori di vetro fino al momento della misurazione con lo strumento d'analisi, per evitare assorbimento di acqua.

2.4.5 Diffrazione a raggi X

Per effettuare le misurazioni di diffrazione a raggi X (XRD) é stato necessario preparare i campioni in forma di polveri fini. Pertanto, ogni materiale, giá ridotto in polvere da precedenti misure di densitá vera, é stato ulteriormente macinato a mano in un mortaio d'agata. La polvere di ogni campione é stata disposta nell'apposito portacampioni in acciaio ed accuratemente compattata e livellata in modo tale che la superficie risultasse planare e senza discontinuitá. Infine, il portacampioni con la polvere é stato inserito entro l'apposito supporto nel diffrattometro, per poi iniziare la misurazione. La diffrazione a raggi X é stata effettuata utilizzando un diffrattometro BRUKER D8 ADVANCE, con parametri di set-up che prevendono un range di scansione 2ϑ da 10° a 70° con avanzamento pari a 0.05° /step, ed un tempo di analisi pari a 2s/step. Il tubo radiogeno prevede un'alimentazione ad una tensione di 40kV ed una corrente di 40mA.

I profili di diffrazione ottenuti sono stati analizzati con l'ausilio del software Match![©], confrontando la figura di diffrazione del campione con un database contenente dei modelli di riferimento, al fine di identificare le fasi cristalline presenti.

2.4.6 Prove di stabilitá in acqua

Le prove di stabilitá in acqua e rilascio di metalli pesanti sono state effettuate solo per i campioni ritenuti rilevanti, applicando il protocollo Toxicity Control Leaching *Procedure* (TCLP). Particelle di diametro non superiore a 4 mm devono essere immerse in acqua distillata, preparata in accordo con gli standard europei per la valutazione della tossicitá dei rifiuti (EN 12457-2), in rapporto solido/liquido pari a 1/20 in massa, e lasciate in leggera agitazione per 24h. A tale scopo ogni campione é stato frantumato con il martello e passato in due setacci posti in colonna: il primo con maglie di 4mm, il secondo con maglie di 1.7 mm, cosí da scartare le particelle troppo grandi ed anche le polveri fini. Le particelle ottenute sono state poste in una boccetta di vetro e pesate. Ad esse é stata aggiunta acqua distillata in rapporto 1/10 per ottenere un ambiente di corrosione piú drastico rispetto alla normativa. Una misura di verifica del pH é stata eseguita con cartina tornasole a pochi minuti dall'immersione del materiale in acqua. I campioni sono stati lasciati in immersione, mantenuta in agitazione con ausilio di un agitatore magnetico, per 24 ore, per poi subire un secondo test di verifica del pH con cartina tornasole. La sospensione é stata filtrata mediante carta da filtro da 0.6 mm, per rimuovere la frazione solida, ed il liquido é stato analizzato mediante ICP [74].

2.4.7 Prove di schermatura magnetica

Presso un laboratorio del dipartimento di ingegneria industiale sono state effettuate delle prove di schermatura magnetica untilizzando una guida d'onda coassiale [75]. I campioni sono stati dapprima preparati mediante lappatura e successiva foratura per ottenere dischi forati del diametro esterno di 30mm e foro centrale di 5mm. In seguito sono stati analizzati, utilizzando solamente campioni schiumati con Triton[™] X-100 con 20% e 30% di SM all'interno della miscela delle polveri e con TT di 900°C.



Figura 2.4: Campione utilizzato per le prove di impedenza magnetica

2.5 Strumentazione

Si riportano in seguito i principali strumenti utilizzati per la preparazione dei campioni, per le prove di caratterizzazione, per le prove di compressione.

2.5.1 Agitatore meccanico

Lo strumento utilizzato per la dissoluzione e miscelazaione delle polveri di SM e SLS con la soluzione alcalina e per la schiumatura è un miscelatore ad asta ARGO-LAB[®] modello AM20D (Figura 2.5a), che assicura velocità di rotazione costante anche

ad alte viscositá. Un controllo della velocitá ne permette la regolazione in base all'esigenza di miscelazione (250 rpm) o schiumaggio (2200 rpm).

Questo strumento è formato da un mandrino ad asse verticale cui é apposta un'asta rotante intercambiabile, cosí da poter scegliere la testa piú idonea per la fase di lavorazione. Nella Figura 2.5b sono mostrate le aste utilizzate per la dissoluzione (sinistra) e per lo schiumaggio (destra).



Figura 2.5: Agitatore meccanico



Figura 2.6: Forno

2.5.2 Forno

Per effettuare i trattamenti termici necessari è stato utilizzato un forno a muffola TERSID[©] elite BRF 16/5 (Figura 2.6), capace di arrivare e mantenere alte temperature. Il forno é equipaggiato da un sistema di controllo PID Eurotherm 2416 CG a doppio display, programmabile con 8 segmenti a formato libero. Ogni segmento può essere programmato, impostandone la velocità, come rampa di temperatura crescente o decrescente, come mantenimento a temperatura costante o come fine del programma. Il sistema di riscaldamento consiste in elementi riscaldanti in carburo di silicio, posti ai lati, che possono portare il forno fino a 1600 °C.

2.5.3 Picnometro

Per effettuare le misure di densità su campioni e polveri è stato utilizzato un picnometro ad elio MICROMETRICS[™] ACCUPYC 1330. Lo strumento si basa su principi

Procedura sperimentale

fisici che legano la pressione di un gas con il suo volume (legge di Boyle). Pertanto, il volume del campione viene misurato come variazione di pressione dell'elio in una camera standard. La densità viene poi calcolata automaticamente dallo strumento dividendo la massa del campione per il volume trovato. Il gas utilizzato è elio, date le sue ridotte dimensioni molecolari, oltre al fatto che risulta inerte, e presenta un comportamento che si avvicina a quello di un gas ideale.

2.5.4 Strumento prove di compressione

Il macchinario utilizzato per le prove di compressione sui campioni è una INSTRON[©] Tensile Testing Machine model 1121 (Figura 2.7). Lo strumento é formato da



Figura 2.7

una colonna verticale con strumentazione di controllo della forza e della velocità di discesa o salita della cella di carico. Al sistema di acquisizioni dati originale è stato affiancato un sistema digitale, collegato ad un elaboratore elettronico, così da ottenere in tempo reale i dati forniti dalla cella di carico. Si ottiene, tramite il software apposito, l'output della forza applicata al provino durante il test, attraverso un grafico in tempo reale forza/tempo generati dal computer. In questo caso il macchinario è stato utilizzato nella configurazione di test a compressione, ma presenta anche la possibilità di effettuare prove di trazione o di flessione.

2.5.5 Stereomicroscopio ottico

Per poter ottenere una visuale ad elevata risoluzione delle superfici e delle porosità dei materiali è stato utilizzato uno stereomicroscopio ottico Zeiss Stemi 2000C (Figura 2.8a). Lo strumento consente di osservare ad occhio nudo l'immagine del campione in ingrandimento da 1X a 5X. La possibilità di associare alla strumentazione ottica

l'apparecchiatura digitale AxioCam ERc5s (Figura 2.8b) permette di digitalizzare le immagini delle zone di interesse del campione.



Figura 2.8: Stereomicroscopio ottico

2.5.6 Diffrattometro a raggi-X

Per la diffrazione a raggi-X é stato utilizzato lo strumento BRUKER[©] D8



Figura 2.9

ADVANCE (Figura 2.9) per diffrattometria di polveri. Questa tecnica risulta essere molto importante per lo studio dello stato solido dei materiali, poiché permette di riconoscere e quantificare le varie fasi cristalline che compongono il campione. Lo strumento sfrutta il fenomeno della diffrazione, associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino. Gli effetti dovuti alla diffrazione avvengono quando la lunghezza d'onda incidente é comparabile con le dimensioni dell'ostacolo. Pertanto, un'onda elettromagnetica ad una precisa frequenza viene fatta incidere sul campione di materiale. Così, sfruttando le leggi della diffrazione, si possono ricavare informazioni riguardanti la spaziatura tra gli atomi. La sorgente del diffrattometro, che

consiste in un fascio di raggi X di potenza 2kW (40kV, 40mA), emette delle onde a fre-

Procedura sperimentale

quenza nota in modo tale che l'interazione con la materia produca calore, emissione di fotoni, fluorescenza, assorbimento e *scattering* (coerente o incoerente). É il fenomeno di scattering coerente che é responsabile degli effetti di diffrazione. Infatti gli elettroni diffratti diventano sorgenti secondarie di radiazione X avente la medesima lunghezza d'onda della radiazione incidente. L'interazione con un materiale cristallino ha come conseguenza che i fasci diffusi si ricombinano costruttivamente solo in talune direzioni. In diffrattometria vengono sfruttati i raggi X, in quanto la loro lunghezza d'onda é paragonabile con la spaziatura tra gli atomi in un cristallo, quindi risultano essere la sorgente adatta alla diffrazione su scala interatomica. Nel momento in cui queste onde interagiscono con gli atomi del campione questi si comportano da reticolo di diffrazione, producendo raggi deviati solo per particolari angoli. Si puó, attraverso il rilevatore, misurare questi angoli e ricavare il valore di spaziatura del reticolo di diffrazione, ovvero la distanza tra i nuclei degli atomi nel materiale. Nel *pattern* ottenuto il picco rappresenta l'evento di diffrazione e la sua altezza é direttamente proporzionale all'intensiatá di avvenimento dell'evento stesso.

Capitolo 3

Risultati

3.1 Introduzione

In questo capitolo vengono riportati i risultati ottentuti tramite le prove di caratterizzazione descritte precedentemente. Il comportamento pseudoplastico della sospensione é risultato evidente nella fase di schiumaggio. Si é potuta constatare una notevole diminuzione di viscositá durante il processo legata alla elevata velocitá di deformazione dovuta all'azione meccanica di agitazione forte della testa dell'agitatore. Una volta terminata la fase di agitazione forte, la sospensione, ormai schiumata, ritornava ad avere una viscositá simile a quella di partenza, tale da mantenere la porositá ottentuta, senza collassare[68]. Inoltre, é stato rilevato come all'aumentare della percentuale di scoria, all'interno della miscela delle polveri la sospensione risultava essere piú fluida sia a bassa che ad alta agitazione. Questo fenomeno puó essere legato all'azione cementante dei composti idrati che vengono formati dalla dissoluzione alcalina del vetro. Pertanto un aumento della fase di SLS porta ad avere un fluido piú cementante e dunque con viscositá piú elevata.

3.2 Campioni allo stato di "verde"

Il "verde" di quasi tutti i campioni ha dimostrato una sufficiente lavorabilitá, cosí da poter essere maneggiato per ottenere le misure necessarie alla sua caratterizzazione ed

Risultati

essere posto nel forno a muffola per i TT. In tutti i campioni é stato possibile osservare la fase delle porositá ottenuta mediante schiumaggio con tensioattivo.

3.2.1 Campioni con 10% di SM

Le Figure 3.1c e 3.1e mostrano i campioni ottenuti mediante schiumaggio con sapone, dopo prepolimerizzazione di 2h e 4h. Le Figure 3.1d e 3.1f mostrano invece i campioni ottenuti mediante schiumaggio con TritonTM X-100, sempre dopo prepolimerizzazione di 2h e 4h. Si puó notare come, anche con tensioattivo diverso, il tempo aggiuntivo di 2h nella fase di prepolimerizzazione non porta alcun cambiamento al verde. Pertanto, dopo questa osservazione, si é deciso di procedere alla realizzazione degli ulteriori campioni solo con un tempo massimo di prepolimerizzazione di 2h. Le Figure 3.1a e 3.1b mostrano i campioni ottenuti rispettivamente con sapone e TritonTM X-100, ma senza fase di prepolimerizzazione. Si puó notare come, in entrambi i casi, la struttura sia diversa rispetto a quella ottenuta nei campioni prepolimerizzati, il che ha portato ad indagare, tramite le prove successive di caratterizzazione, sulla possibilitá di escludere o meno la fase di prepolimerizzazione.

3.2.2 Campioni con 20% di SM

Le Figure 3.2a e 3.2c mostrano i campioni ottenuti con sapone, senza e dopo 2h di prepolimerizzazione. Si puó notare facilmente come entrambi i campioni presentino una elevata porositá interconnessa. Diversamente dal caso mostrato in Figura 3.1, la differenza tra il campione con e senza prepolimerizzaione risulta meno evidente. Le Figure 3.2b e 3.2d rappresentano i campioni da schiumaggio con Triton[™] X-100, rispettivamente senza e dopo 2h di prepolimerizzazione. In questo caso la differenza tra l'entitá e la distribuzione delle porositá nei due campioni risulta essere ben visibile.



Figura 3.1: Verde di campioni SM10 con stereomicroscopio in ingrandimento 1X



Figura 3.2: Verde di campioni SM20 con stereomicroscopio in ingrandimento 1X



Figura 3.3: Verde di campioni SM30 con stereomicroscopio in ingrandimento 1X

3.2.3 Campioni con 30% di SM

La Figura 3.3c mostra il campione ottenuto dallo schiumaggio con sapone a 2h di prepolimerizzazione. Per il campione non prepolimerizzato non é stato possibile ottenere un'immagine del verde, data la facilitá a sgretolarsi dello stesso durante le fasi di maneggiatura. Si puó dunque affermare che il 30% di SM, nella miscela delle polveri, sia il limite per poter ottenere dei campioni che presentino una minima resistenza al verde.

3.2.4 Riassunto dei risultati

Dall'analisi del verde si é potuto vedere come, nel caso della sospensione presa in esame, una durata di prepolimerizzazione superiore alle 2h non porti alcun significativo cambiamento dello stato della porositá dei campioni. Risulta invece interessante il confronto tra le diverse composizioni, ovvero al variare della percentuale di SM all'interno della fase solida, anche in relazione al tipo di agente schiumante utilizzato. Paragonando le Figure 3.1c, 3.2c e 3.3c si puó notare come una maggiore quantitá di SM porti ad avere dei pori piú grandi, riscontrabili visivamente, in termini di volume del campione, sia durante la fase di schiumaggio che sul verde stesso. Se invece si confrontano le Figure 3.1b, 3.2b e 3.3b si puó constatare come l'aumento della SM all'interno della

fase solida porti ad avere una schiuma con bolle sempre piú piccole. Anche in questo caso il volume delle schiume presenta una proporzionalitá diretta con percentuale di SM all'interno della fase solida. Entrambi i fenomeni possono essere spiegati dal fatto che il diminuire della viscositá incrementi la quantitá di aria e quindi di bolle disciolte all'interno della sospensione [71]. Nel caso del sapone, oltre ad avere una capacitá schiumante maggiore rispetto al TritonTM X-100, si deve anche considerare che si tratta di un prodotto di uso domestico, quindi non un prodotto puro, ma una soluzione con acqua ed altri solventi. Ció porta ad avere una diluizione ulteriore della sospensione, abbassandone ulteriormente la viscositá.

3.3 Analisi termogravimetriche

Sono state effettuate misure termogravimetriche per riuscire ad osservare il comportamento alle temperature di TT degli agenti schiumanti e del vetro SLS dopo attivazione alcalina. La Figura 3.4 mostra le misure ottenute per sapone e TritonTM X-100 normalizzate al 4%, in accordo con la procedura di preparazione dei campioni. Si puó notare come i due schiumanti presentino differenti vie nel processo di degradazione. Il TritonTM X-100 inizia a perdere peso a circa 100 °C. La vera e propria degradazione ed evaporazione inizia peró a circa 250 °C per terminare del tutto a 500 °C, con la completa scomparsa. Il sapone mostra una notevole perdita di peso a 100 °C e 400 °C per via degli altri composti organici, quali il tensioattivo ed il profumo, lasciando comunque un residuo inorganico che puó essere inglobato nella matrice ceramica durante i TT dei campioni. Questo comportamento del sapone va a confermare il fatto che la sospensione subisce una significativa diluizione durante il processo di schiumaggio e ne diminuisce la viscositá.

La curva del SLS (Figura 3.5) mostra come tra 110 °C e 600 °C ci sia un notevole decremento di peso dovuto alla perdita di acqua di idratazione dei CSH, che peró non occorre al fenomeno di schiumaggio secondario, poiché la temperatura risulta essere sotto la T_g [68]. É invece rilevante l'evaporazione dei composti idrati a temperatura superiore, tra i 600 °C ed gli 800 °C, poiché sará proprio questa a determinare l'entitá dello schiumag-



Figura 3.4: Misure termogravimetriche di campioni di sapone e Triton[™] X-100.



Figura 3.5: Misure termogravimetriche per campioni con 30% di SM

gio secondario ad alta temperatura. Dopo la temperatura di 800 °C non si hanno piú perdite di acqua d'idratazione o altri composti da parte dei CSH e del vetro stesso. I campioni schiumati con TritonTM X-100 (Figura 3.5a) mostrano un andamento simile a quello del solo SLS, ma con una minore perdita in peso (circa il 30%), che é pari alla quantitá di SM presente nella fase solida. Per temperature superiori a 800 °C si ha un aumento di peso dovuto a fenomeni di ossidazione. Per i campioni schiumati con il sapone (Figura 3.5b) l'andamento della prova si discosta notevolmente da quella di solo SLS. É possibile, pertanto, che il sapone porti alla formazione di un gel diverso rispetto al TritonTM X-100. Anche in questo caso sono presenti fenomeni di ossidazione ad alta temperatura, disturbati nella misura da artefatti del macchinario.

3.4 Campioni trattati termicamente

Come giá specificato in Tabella 2.3, ogni campione é stato sottoposto a trattamento termico a 800 °C, 900 °C e 1000 °C, con mantenimento in temperatura di 1 h e raffreddamento naturale in forno. Si é potuto notare come i campioni schiumati con sapone abbiano subito una contrazione volumetrica, mentre i campioni schiumati con TritonTM X-100 presentavano un'espansione volumetrica, in entrambi i casi se riferiti al verde. In ogni modo, in tutti i campioni era ben visibile la fase porosa ad occhio nudo.

In seguito vengono riportate le osservazioni sui campioni dopo TT, confrontando le immagini ottentute tramite steremicroscopio Zeiss Stemi 2000C in ingrandimento 1X. Per comoditá vengono riportati solo i campioni con 2h di prepolimerizzazione, dal momento che non sono state riscontrate differenze rilevanti con i campioni non prepolimerizzati. La Figure 3.6 e 3.7 mostrano, andando nella lettura verso destra, i campioni trattati termicamente a temperatura crescente (800 °C, 900 °C e 1000 °C), mentre, se lette dall'alto al basso, mostrano i campioni con quantitá di SM, all'interno della frazione di polveri, sempre maggiore (10%, 20% e 30%).

3.4.1 Campioni da schiumaggio con sapone.

La notevole evoluzione delle porositá al variare del TT va a confermare che ci sono dei processi di schiumaggio secondario ad alta temperatura [34]. Come si vede dal-

Risultati



Figura 3.6: Immagini dopo i diversi TT di campioni da schiumaggio con sapone, nelle varie concentrazioni di SM, ottenute con stereomicroscopio Zeiss Stemi 2000C in ingrandimento 1X

le Figure 3.6a, 3.6d e3.6g é ancora presente un residuo della matrice vetrosa, che poi scompare definitivamente a TT di 900°C e superiori. I campioni trattati a 1000°C risultano essere molto diversi rispetto a quelli trattati a temperature minori, dal momento che si puó notare anzitutto una colorazione differente, associabile all'alto grado di cristallinitá del materiale e probabilmente alla scomparsa di alcune fasi cristalline a quelle temperature. Inoltre, analizzando la porositá, si puó notare una coalescenza delle bolle che porta anche alla chiusura dei pori, rompendo così il *network* connesso, visibile nei campioni trattati a 800°C e 900°C, data la formazione di membrane di materiale sulle pareti dei pori.

3.4.2 Campioni da schiumaggio con TritonTM X-100.

I campioni che hanno subito la fase di schiumaggio con TritonTM X-100 (Figura 3.7) presentano un comportamento del tutto analogo a quello mostrato in Figura 3.6 dai campioni schiumati con sapone. Si puó notare una coalescenza delle bolle ed anche la progressiva scomparsa della matrice vetrosa all'aumentare della temperatura di trattamento. Il comportamento a 1000 °C, giá descritto in precedenza, é osservabile anche nei campioni schiumati con TritonTM X-100 (Figure 3.7c, 3.7f e 3.7i).



Figura 3.7: Immagini dopo i diversi TT di campioni da schiumaggio con Triton[™] X-100, nelle varie concentrazioni di SM, ottenute con stereomicroscopio Zeiss Stemi 2000C in ingrandimento 1X

3.4.3 Riassunto dei risultati

Dall'osservazione dei campioni dopo TT si può dire che i meccanismi instaurati in fase di ceramizzazione portano a risultati comparabili, partendo dal verde schiumato

Risultati

con sapone che con TritonTM X-100. Non é stata eseguita un'analisi sulla dispersione statistica o sulle dimensioni medie dei pori, ma si puó osservare che mediamente le bolle dei campioni da schiumaggio con sapone (Figura 3.6), a paritá di TT o composizione, sono piú piccole rispetto a quelle dei campioni schiumati con TritonTM X-100 (Figura 3.7). In entrambi i casi, comunque, risultano ben disperse e mediamente omogenee nelle dimensioni.

Tutti i campioni con percentuale di SM pari a 20% e 30% e con TT di 800°C e 900°C presentano comportamento ferrimagnetico rilevabile tramite magnete. Tale comportamento non si manifesta nei campioni a 1000°C. Pertanto si suppone che la fase ferrimagnetica possa scomparire a quelle temperature.

3.5 Spettroscopia IR

Per ottenre una conferma sullo schiumaggio secondario da parte dei composti idrati é stata effettuata la misurazione delle vibrazioni tra i legami tramite spettroscopia IR. In Figura 3.8a sono mostrati gli spettri ai quali sono stati associati i tipi di legami in base al picco caratteristico di assorbimento. Le bande di assorbimento per lo stretching dei legami OH sono attorno ai 3400 cm⁻¹ e 1645 cm⁻¹, mentre a circa 1400 cm⁻¹ lo stretching dei legami CO dei carbonati. Dal momento che la disidratazione dei composti idrati inizia a poco piú di 100°C e termina a circa 800°C, si puó notare come nel campione SM30-0S-900 si abbia un appiattimento della banda per i legami OH e CO, specialmente a piú bassi numeri d'onda. É ma comunque presente il picco a $3400 \,\mathrm{cm}^{-1}$ per via dell'umiditá assorbita dal provino usato nella misura. La larga banda presente in tutti i campioni tra 1160 cm^{-1} e 750 cm^{-1} é associata allo *stretching* dei legami silicio-ossigeno, mentre a 945 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ ed 830 cm⁻¹ si trovano i picchi della fayalite (Figura 3.8b). Sempre nella Figura 3.8b si possono rilevare dei picchi a circa 1183 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹ e 830 cm⁻¹ nel campione SM30-0S-900, dovuti rispettivamente allo stretching asimmetrico della struttura e dei piani, allo stretching asimmetrico delle catene, allo stretching asimmetrico dei singoli tetraedri. Per concludere si osserva come il picco a $550 \,\mathrm{cm}^{-1}$ sia del legame Fe–O [76].



Figura 3.8: Misure di spettroscopia IR in assorbimento per SM, SLS, campione verde e dopo TT.

3.6 Porositá nei campioni

I dati ottenuti dalle prove di densitá, giá viste nel Capitolo 2, vengono solamente riportati in tabella. Utilizzando le Formule 2.4, 2.5, 2.6 si é proceduto al calcolo della percentuale di porositá nei vari campioni ed alla realizzazione di istogrammi esplicativi.

3.6.1 Densitá campioni con sapone

In Tabella 3.1a sono riportati i valori di densitá dei campioni con SM10, in Tabella 3.1b i campioni con SM20, in Tabella 3.1c i campioni SM30. Osservando i dati di densitá geometrica e quelli di densitá reale in ogni campione si nota una notevole differenza tra i due valori, fenomeno tipico di un materiale leggero.

3.6.2 Densitá campioni con Triton[™] X-100

In Tabella 3.2a sono riportati i valori di densitá dei campioni SM10, in Tabella 3.2b i campioni SM20, in Tabella 3.2c i campioni SM30. Anche in questo caso si nota una marcata differenza tra i valori di densitá geometrica rispetto a quella reale. Pertanto, anche i campioni prodotti con Triton[™] X-100 portano ad avere un materiale leggero.

(a) SM10								
TT	Prepol.	$ ho_g$	$ ho_a$	$ ho_t$				
[°C]	[h]	$\left[g/cm^3\right]$	[g/cm ³]	[g/cm ³]				
Varda	0	0.79 ± 0.06	2.30 ± 0.01	2.617 ± 0.001				
verue	2	0.64 ± 0.04	2.313 ± 0.009	2.617 ± 0.001				
800	0	0.39 ± 0.03	1.1 ± 0.2	2.514 ± 0.002				
800	2	0.34 ± 0.04	1.0 ± 0.1	2.509 ± 0.001				
000	0	0.39 ± 0.03	2.50 ± 0.06	2.514 ± 0.005				
900	2	0.35 ± 0.02	2.44 ± 0.03	2.567 ± 0.001				
1000	0	0.58 ± 0.03	1.5 ± 0.1	2.57 ± 0.02				
1000	2	0.60 ± 0.05	1.6 ± 0.3	2.578 ± 0.001				
		(b) S	M20					
TT	Prepol.	$ ho_{g}$	$ ho_a$	$ ho_t$				
$[^{\circ}C]$	[h]	$\left[g/cm^3\right]$	$\left[g/cm^{3} ight]$	$\left[g/cm^{3} ight]$				
Vanda	0	0.324 ± 0.001	2.687 ± 0.001	2.762 ± 0.001				
verue	2	0.295 ± 0.001	2.735 ± 0.001	2.763 ± 0.001				
200	0	0.49 ± 0.04	1.09 ± 0.03	2.587 ± 0.006				
800	2	0.53 ± 0.03	1.3 ± 0.2	2.594 ± 0.001				
000	0	0.72 ± 0.02	2.1 ± 0.4	2.592 ± 0.001				
900	2	0.61 ± 0.03	2.04 ± 0.04	2.616 ± 0.002				
1000	0	0.80 ± 0.02	1.20 ± 0.09	2.675 ± 0.001				
1000	2	0.77 ± 0.03	1.46 ± 0.07	2.782 ± 0.002				
		(c) S	M30					
TT	Prepol.	$ ho_g$	$ ho_a$	ρ_t				
$[^{\circ}C]$	[h]	$\left[g/cm^{3} ight]$	$\left[g/cm^{3} ight]$	$\left[g/cm^3\right]$				
Varda	0	0.189 ± 0.001	2.51 ± 0.03	2.630 ± 0.001				
verue	2	0.306 ± 0.001	2.547 ± 0.001	2.635 ± 0.002				
800	0	0.50 ± 0.06	1.99 ± 0.09	2.864 ± 0.004				
000	2	0.490 ± 0.001	2.137 ± 0.008	2.894 ± 0.002				
000	0	0.57 ± 0.02	2.22 ± 0.06	2.842 ± 0.005				
900	2	0.503 ± 0.001	2.260 ± 0.008	3.045 ± 0.003				
1000	0	0.880 ± 0.001	1.460 ± 0.003	3.185 ± 0.003				
1000	2	-	-	-				

 Tabella 3.1:
 Densitá campioni con sapone.

(a) SM10							
TT	Prepol.	$ ho_g$	ρ_a	ρ_t			
$[^{\circ}C]$	[h]	$\left[g/cm^3\right]$	$\left[g/cm^3\right]$	$\left[g/cm^3\right]$			
T 7 1	0	0.79 ± 0.06	2.30 ± 0.01	2.617 ± 0.001			
verde	2	0.64 ± 0.04	2.313 ± 0.009	2.617 ± 0.001			
800	0	0.39 ± 0.03	1.1 ± 0.2	2.514 ± 0.002			
800	2	0.34 ± 0.04	1.0 ± 0.1	2.509 ± 0.001			
000	0	0.39 ± 0.03	2.50 ± 0.06	2.514 ± 0.005			
900	2	0.35 ± 0.02	2.44 ± 0.03	2.567 ± 0.001			
1000	0	0.58 ± 0.03	1.5 ± 0.1	2.571 ± 0.02			
1000	2	0.60 ± 0.05	1.6 ± 0.3	2.578 ± 0.001			
		(b) S	SM20				
TT	Prepol.	ρ_{g}	ρ_a	ρ_t			
$[^{\circ}C]$	[h]	[g/cm ³]	$[g/cm^3]$	$[g/cm^3]$			
X 7 1	0	0.81 ± 0.05	2.295 ± 0.007	2.763 ± 0.001			
verde	2	0.64 ± 0.04	2.313 ± 0.009	2.763 ± 0.001			
800	0	0.54 ± 0.03	1.5 ± 0.1	2.555 ± 0.002			
800	2	0.55 ± 0.02	1.63 ± 0.08	2.638 ± 0.002			
000	0	0.48 ± 0.02	1.90 ± 0.08	2.581 ± 0.002			
900	2	0.47 ± 0.02	1.9 ± 0.1	2.632 ± 0.002			
1000	0	0.61 ± 0.02	1.24 ± 0.04	2.768 ± 0.001			
1000	2	0.590 ± 0.04	1.13 ± 0.06	2.745 ± 0.002			
		(c) S	SM30				
TT	Prepol.	$ ho_g$	$ ho_a$	$ ho_t$			
$[^{\circ}C]$	[h]	$\left[g/cm^{3} ight]$	$\left[g/cm^{3} ight]$	$\left[g/cm^{3} ight]$			
Varda	0	1.01 ± 0.02	2.510 ± 0.02	2.909 ± 0.002			
verue	2	0.9 ± 0.3	2.576 ± 0.002	2.909 ± 0.002			
800	0	0.67 ± 0.06	1.9 ± 0.1	2.716 ± 0.002			
800	2	0.62 ± 0.02	1.5 ± 0.2	2.670 ± 0.001			
000	0	0.48 ± 0.04	2.301 ± 0.007	2.75 ± 0.07			
900	2	0.59 ± 0.02	1.999 ± 0.007	2.716 ± 0.001			
	0	0.68 ± 0.06	1.38 ± 0.05	2.833 ± 0.002			

1000

2

 0.69 ± 0.5

 1.33 ± 0.03

 2.831 ± 0.003

Tabella 3.2: Densitá campioni con Triton[™] X-100.

3.6.3 Analisi delle porositá

Tutti i campioni hanno mantenuto un'elevata percentuale di porositá dopo TT a 800 °C, 900 °C e 1000 °C, a conferma del fatto che i fenomeni di schiumaggio secondario riescono a mantenere la porositá giá presente nel verde senza che avvenga il collasso del sistema. É doverosa una precisazione sui campioni trattati a 1000 °C. I valori di porositá aperta non rispecchiano la situazione reale, dal momento che i provini, di dimensioni ridotte per effettuare le misurazioni, presentavano superficialmente delle bolle chiuse di grandi dimensioni, che sono erroneamente rientrate nel computo della porositá aperta da parte dello strumento. I dati, con le relative deviazioni, sono mostrati graficamente sia per campioni da schiumaggio con sapone (Figura 3.9) che per i campioni da schiumaggio con TritonTM X-100 (Figura 3.9). In entrambi i casi la quantitá di SM (10%, 20% e 30%) aumenta leggendo la figura dall'alto in basso. Vengono definiti come Φ_t la porositá totale, Φ_a la porositá aperta e Φ_c la porositá chiusa.

Campioni schiumati con sapone

I materiali ottenuti da schiumaggio con sapone presentano una porositá superiore al 70% indipendentemente dal TT effettuato. Il verde mostra un'elevata porositá, quasi tutta aperta, che tende ad aumentare con la quantitá di SM introdotta. Durante il processo di sintercristallizzazione il vetro inizia a reagire con la scoria. L'eccesso tende a creare, per flusso viscoso, delle membrane che colano dalle pareti delle bolle, chiudendo quindi la porositá del materiale. L'evaporazione dei composti idrati tende comunque a contrastare questo fenomeno. Pertanto, con la creazione di nuove bolle, si mantiene una percentuale consistente di porositá aperta. Questi fenomeni si osservano nei campioni trattati a 800°C, anche se tendono a diminurie all'aumentare di SM nei campioni. Infatti la minore quantitá di SLS reagisce con la maggiore quantitá di SM presente. Quindi si avrá minor eccesso di vetro che fluisce per chiudere i pori. Si osserva, inoltre, una nuova apertura della porositá a 900°C, che suggerisce un fenomeno di ulteriore schiumaggio legato alla riduzione degli ossidi di ferro, quindi non dovuto al rilascio di acqua di cristallizzazione da parte dei composti idrati (Figura 3.5) che si esaurisce dopo gli 800°C. Infine, la diminuzione consistente della porositá totale e l'aumento della porositá chiusa a 1000°C puó indicare che non ci sono ulteriori fenomeni di schiumaggio, e che il sistema inizia a collassare. Non sono presenti differenze sostanziali tra le percentuali di porositá dei campioni senza prepolimerizzazione e quelle dei campioni con 2h di prepolimerizzazione.



Figura 3.9: % porositá per campioni schiumati con sapone.

Risultati

Campioni schiumati con Triton[™] X-100

I materiali ottenuti da schiumaggio con TritonTM X-100 presentano valori di porositá totale superiori al 75% e un comportamento simile rispetto a quelli ottenuti da schiumaggio con sapone, solo, peró, per TT a temperature superiori ai 900°C. Infatti la fase di schiumaggio da parte dei composti idrati risulta essere forte (Figura 3.5a), tanto che la porositá totale tende ad aumentare rimanendo comunque molto aperta. Si riscontra anche in questo caso un'ulteriore apertua dei pori per TT a 900°C, dovuta all'aggiunta di fenomeni di schiumaggio da parte di reazioni di riduzione degli ossidi di ferro. Si ha, infine, la successiva diminuzione della porositá totale con aumento di quella chiusa per temperature di 1000 °C. Allo stesso modo non si riscontrano notevoli differenze tra i campioni senza e con 2h di prepolimerizzazione.





900°C

 $\Phi_t \Phi_a \Phi_c$

1000°C



Figura 3.9: % porositá per campioni schiumati con Triton[™] X-100.

3.7 Resistenza a compressione

I materiali porosi presentano un andamento a compressione tipico della Figura 3.10. Si puó notare la presenza di piú picchi che succedono a quello principale di frattura, causati dall'impaccamento delle celle, cosí da permettere al materiale anche di caricarsi nuovamente, prima del cedimento definitivo.



Figura 3.10: Esempio di grafico forza vs. tempo, ottenuto da prova di compressione di materiale a struttura cellulare.

3.7.1 Campioni prodotti con sapone

Di seguito sono riportati per i campioni, divisi per concentrazione di SM, i risultati con i relativi errori delle misure di densitá relativa e di tensione di rottura a compressione. I campioni con porositá aperta elevata presentano una resistenza minore. É infatti possibile notare come il materiale che subisce un TT a 900 °C presenti generalemnte valori di σ_c inferiori rispetto a quello trattato a 800 °C o 1000 °C. Tale fenomeno é stato spiegato, con la trattazione fornita da Ashby (Formula 1.2), dal modello di resistenza a compressione per materiali cellulari [77] in cui le pareti delle porositá possono contribuire attivamente alla resistenza a compressione.

(a) SM10				(b) SM20			
Prepol.	TT [°C]	$ ho_{rel}$	σ_c [MPa]	 Prepol.	TT [°C]	$ ho_{rel}$	σ _c [MPa]
	800	0.23 ± 0.05	$3,3 \pm 0,9$		800	0.19 ± 0.09	1.7 ± 0.7
0 h	900	0.23 ± 0.03	2.5 ± 0.7	0h	900	0.28 ± 0.02	2.7 ± 0.9
	1000	0.3 ± 0.1	2.5 ± 1.5		1000	0.30 ± 0.03	4.3 ± 0.7
2h	800	0.2 ± 0.05	3.0 ± 0.5		800	0.20 ± 0.06	2.9 ± 1.2
	900	0.22 ± 0.04	2.2 ± 0.4	2h	900	0.23 ± 0.05	2.5 ± 0.9
	1000	0.27 ± 0.07	3 ± 2		1000	0.28 ± 0.04	4 ± 2

 Tabella 3.3:
 Resistenza a compressione per i campioni prodotti con sapone.

(c)	SM30
-----	------

Prepol.	TT [°C]	$ ho_{rel}$	σ_c [MPa]
Oh	800 900 1000	0.2 ± 0.1 0.20 ± 0.03 0.276 ± 0.001	$\begin{array}{c} 1.0 \pm 0.4 \\ 1.8 \pm 0.9 \\ 5.14 \pm 0.01 \end{array}$
2h	800 900 1000	0.169 ± 0.001 0.165 ± 0.001 -	0.68 ± 0.01 0.78 ± 0.01

3.7.2 Campioni prodotti con TritonTM X-100

Di seguito sono riportati, per i campioni divisi per concentrazione di SM, i risultati con i relativi errori delle misure di densitá relativa e di tensione di rottura a compressione. Si riscontrano comportamenti simili ai campioni che hanno subito schiumaggio con sapone. Pertanto anche in questo caso é presente il rinforzo da parte delle pareti dei pori.

(a) SM10					(b) SM20			
Prepol.	TT [°C]	$ ho_{rel}$	σ _c [MPa]		Prepol.	TT [°C]	$ ho_{rel}$	σ _c [MPa]
	800	0.16 ± 0.08	0.9 ± 0.4			800	0.21 ± 0.06	2.6 ± 0.9
0 h	900	0.16 ± 0.07	0.7 ± 0.2	0.2 0h	0 h	900	0.19 ± 0.04	1.1 ± 0.2
	1000	0.23 ± 0.05	1.3 ± 0.4			1000	0.22 ± 0.03	2.4 ± 0.4
	800	0.1 ± 0.1	0.9 ± 0.5			800	0.21 ± 0.08	1.6 ± 0.8
2 h	900	0.14 ± 0.07	0.6 ± 0.1		2 h	900	0.18 ± 0.04	1.3 ± 0.1
	1000	0.23 ± 0.09	1.5 ± 0.8			1000	0.21 ± 0.08	2.2 ± 0.4

Tabella 3.4: Resistenza a compressione per i campioni prodotti con Triton[™] X-100.

(c) SM30							
Prepol.	TT	$ ho_{rel}$	σ_{c}				
	$[^{\circ}C]$		[MPa]				
	800	0.25 ± 0.08	2.4 ± 0.7				
0 h	900	0.2 ± 0.1	1.6 ± 0.5				
	1000	0.24 ± 0.09	2.6 ± 0.2				
	800	0.23 ± 0.03	4.3 ± 0.9				
2 h	900	0.22 ± 0.03	2.3 ± 0.4				
	1000	0.24 ± 0.07	3.3 ± 1.1				



Figura 3.11: Grafico di densità relativa contro resistenza a compressione per i materiali selezionati.

3.8 Materiali selezionati

La selezione dei campioni tecnologicamente interessanti é avvenuta tramite valutazione delle proprietá meccaniche dei materiali, del grado di porositá e della presenza di comportamento magnetico. La Figura 3.11 mostra le proprietá meccaniche tramite il fattore di forma ϕ per i vari campioni selezionati. Confrontando i risultati ottenuti con dati trovati in letteratura si puó notare come il metodo utilizzato risulti essere competitivo. Infatti, da agenti schiumanti costosi, come SiC, borace, carbonati di calcio, si ottengono dei materiali con porositá chiusa e prestazioni meccaniche del tutto paragonabili con quelle ottenute tramite schiumaggio con sapone [24, 25, 26]. Schiume ottenute tramite altri agenti schiumanti di recupero presentano invece una struttura disomogenea, porositá chiusa, prestazioni meccaniche inferiori rispetto ai materiali prodotti tramite schiumaggio con sapone e TritonTM X-100 e trattati termicamente [78, 79].

3.9 Struttura cristallina

Vengono riportati i *patterns* ottenuti tramite XRD per avere una panoramica sulle strutture cristalline che si formano durante il processo di sintercristallizzazione. I campioni selezionati in precedenza vengono confrontati con altre composizioni a paritá di TT, o con altre temperature di TT a paritá di composizione.

3.9.1 Materiale prima del TT

La SM presenta, come da previsione, un diffrattogramma che approssima perfettamente quello della fayalite ($Fe_2(SiO_4)$), mentre il SLS risulta essere amorfo, come riportato in Figura 3.12. Il composto SM20-0S-Verde é stato scelto per comparare la struttura del verde con la SM e il SLS. Dopo il processo di attivazione alcalina é ancora presente la fase della fayalite e la struttura amorfa del vetro. Si puó anche osservare la presenza dei composti idrati poiché nel diffrattogramma del SM20-0S-Verde il massimo dell'alone amorfo si sposta ad angoli maggiori rispetto a quello del solo SLS.



Figura 3.12: Confronto tra diffrattogrammi di SLS, SM e SM20-0S-Verde.

3.9.2 Campione SM30-0T-900

In Figura 3.13a si confronta il campione SM30-0T-900 con gli altri a pari composizione, ma a TT diversa. L'analisi XRD mostra come la cristallizzazione sia maggiore per TT piú elevate e si hanno fasi con picchi piú definiti. Le fasi principali sono la wollastonite (silicato di calcio con formula CaSiO₃) ed un composto con struttura del pirosseno (silicato con formula XY(Si₂O₆), dove X ed Y sono occupati da ioni metallici). In questo campione é presente, fino a 900°C, ossido di ferro, come ematite (come Fe^{3+}) che a temperature superiori reagisce con i silicati giá formati rilasciando ossigeno [80], dando l'effetto di schiumaggio secondario non attribuibile ai composti idrati. In Figura 3.13b il campione SM30-0T-900 é confrontato con campioni che hanno subito lo stesso TT, ma hanno composizione diversa. Si nota come la maggiore quantá di SM consenta la cristallizzazione di fasi ferrose, come ematite e magnetite, non presenti nel campione SM10-0T-900. La fase della wollastonite risulta essere piú presente nei campioni a piú basso contenuto in SM, che invece in maggiore quantitá favorisce la cristallizzazione del pirosseno. Il campione SM10-0T-900 mostra la presenza consistente di una fase amorfa, attribuibile al vistoso alone tra 20° ed 35°. Dal momento che risulta essere la piú importante del campione SM30-0T-900 é doverosa un'analisi piú dettagliata della fase con struttura del pirosseno. Confrontando il diffrattogramma con quelli presenti nel database del programma di analisi Match![©], risulta un'ottima correlazione sia con hedenbergite (Figura 3.14a), ovvero un silicato di calcio ricco di Fe^{2+} , con formula $CaFe(Si_2O_6)$, che con egirina (Figura 3.14b), ovvero un silicato di sodio ricco di Fe^{3+} , con formula NaFe(Si₂O₆). Alcuni picchi non risultano essere perfettamente centrati poiché le due fasi formano una soluzione solida e quindi sono presenti delle deformazioni reticolari, dovute alla differente dimensione tra il catione Ca²⁺ ed il catione Na⁺ [81]. Si puó notare come a 800 °C non sia piú presente la favalite, che quindi risulta essere giá decomposta a temperature minori [76].



Figura 3.13: Confrontato tra diffrattogramma di SM30-0T-900 con campioni a TT o composizione diversa.



Figura 3.14: Confronto tra diffrattogramma di SM30-0T-1000 con quelli forniti dal database del programma d'analisi Match![©].

Risultati

3.9.3 Campioni SM10/20-0/2S-800/900

Non sono state riscontrate differenze tra campioni senza e con 2h di prepolimerizzazione. Pertanto verranno riportati a titolo esplicativo solo i diffrattogrammi di SM10/20/30-0S. Anche i campioni schiumati con sapone formano le stesse fasi viste in quelli da schiumaggio con TritonTM X-100, ovvero silicati come wollastonite e la soluzione solida con struttura del pirosseno, oltre a composti degli ossidi di ferro (magnetite ed ematite). I campioni SM10-0/2S-800 presentano una struttura fortemente amorfa in cui non é possibile distinguere le varie fasi cristalline, mentre nei campioni SM10-0/2S-900 sono distinguibili le fasi dei silicati, prevalentemente wollastonite (Figura 3.15a). Dal momento che la SM é presente in basse concentrazioni, i diffrattogrammi non mostrano una presenza consistente delle fasi degli ossidi di ferro, che sono stati quasi tutti disciolti all'interno del pirosseno. All'aumentare della SM compaiono le fasi di ematite e magnetite (campioni SM20-0/2S-800/900, Figura 3.15b), sempre in presenza delle fasi dei silicati. Come giá visto nei campioni con TritonTM X-100, il silicato con struttura del pirosseno diventa la fase principale all'aumentare della quantitá di SM, a scapito della wollastonite. Tutti i campioni da TT a 800 °C presentano un forte





Figura 3.14: Confrontato tra diffrattogramma di SM10/20-0S-800/900 con campioni a TT o composizione diversa.

residuo della fase amorfa del vetro, presente anche nei campioni SM10-0/2S, anche se trattati a temperature superiori.

3.9.4 Immagini al microscopio elettronico a scansione

Dalle immagini ottenute al SEM in Figura 3.15, si ottiene una panoramica sia sull'andamento delle porositá che sulla dispersione di alcune fasi all'interno della matrice vetrosa durante il processo di sintercristallizzazione. Lo schiumaggio secondario, dovuto al rilascio di ossigeno da parte degli ossidi di ferro, é ben evidente nella Figure 3.15e e 3.15h, dove i pori sono visibilmente interconnessi e con pareti molto sottili. Le Figure 3.15c, 3.15f e 3.15i mostrano invece come a TT di 1000°C si chiudano i pori con delle membrane di materiale cristallino, e le pareti tra le macro porositá siano indebolite dalla presenza di molte piccole bolle chiuse. L'ingrandimento non é sufficiente a visualizzare le dimensioni dei cristalli, ma fornisce informazioni su alcune possibili fasi. I numerosi

Risultati

punti bianchi presenti nelle Figure 3.15a, 3.15d e 3.15g possono indicare dei cristalli ricchi di ferro, come ematite o magnetite, non ancora disciolti all'interno dei silicati. Nelle Figure 3.15b, 3.15e e 3.15h sono ancora presenti queste fasi, in linea con i diffrat-togrammi, mentre dopo TT di 1000 °C risultano scomparse del tutto, quindi inglobate nella matrice di silicato per formare i composti con struttura del pirosseno.



Figura 3.15: Immagini al SEM FEI Quanta 200 dei campioni SM10-0S-800/900/1000, SM20-0S-800/900/1000 e SM30-0T-800/900/1000 in ingrandimento 50X.
La Figura 3.16 (400X) consente di osservare i cristalli, evidenziati in alcune figure. Nei campioni trattati a 1000 °C sono presenti nuomerosi cristalli, indice dell'avvenuto processo di sintercristallizzazione. Anche i campioni che hanno subito TT a 900 °C hanno cristalli di dimensioni di qualche micron, come evidenziato in Figura 3.16h. In tutte le immagini si puó notare la fase vetrosa, come struttura monolitica che fa da matrice, inglobando i cristalli formati. Sulle pareti si possono osservare bolle di dimensioni micrometriche, attribuibili a fenomeni di schiumaggio secondario ad alta temperatura.







Figura 3.16: Immagini al SEM FEI Quanta 200 dei campioni SM10-0S-800/900/1000, SM20-0S-800/900/1000 e SM30-0T-800/900/1000 in ingrandimento 400X.

3.10 Durabilitá in acqua

I dati ottenuti dalle misure ICP sono riportati in Tabella 3.5. Risulta che il campione SM10-2S-900 supera il limite per la concentrazione del cromo (Cr), mentre i campioni SM20-2S-800 e SM20-2S-900 superano i limiti per la concentrazione di antimonio (Sb). Il resto dei campioni risulta avere una concentrazione, per ogni elemento analizzato, inferiore al limite imposto dalla normativa EN12347-2. É doveroso dire che il test effettuato risulta essere molto aggressivo, soprattutto per materiali con elevata porositá, che, quindi, presentano una grande superficie specifica esposta all'attacco. Inoltre, la concentrazione di acqua distillata é stata doppia rispetto a quella standard della normativa, proprio perché era intenzione introdurre i campioni in un ambiente piú drastico possibile.

Elemento	SM10-2S-800	SM10-0S-900	SM30-0T-900	SM10-2S-900	SM20-2S-800	SM20-2S-900	limiti EN
				[ppm]			
As	0.0075	0.0067	< 0.0049	0.007	0.0118	0.0067	0.5
Ba	0.0053	0.0028	0.0038	0.0103	0.0148	0.0032	20
Cd	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002	0.04
Cr	0.4411	0.3622	0.2056	0.7143	0.4419	0.2677	0.5
Cu	0.0263	0.0273	0.0355	0.0269	0.0666	0.0302	2
Hg	< 0.0004	< 0.0004	< 0.0004	< 0.0004	< 0.0004	0.0009	0.001
Мо	0.1030	0.1120	0.0159	0.1857	0.1177	0.0883	0.5
Ni	< 0.0014	0.0330	< 0.0014	< 0.0014	0.0018	< 0.0014	0.4
Pb	< 0.0047	< 0.0047	0.0057	0.0053	0.0293	0.0049	0.5
Sb	< 0.0099	< 0.0099	0.2329	< 0.0099	<> 0.9384	0.0935	0.06
Se	< 0.0122	0.0156	< 0.0122	< 0.0122	< 0.0122	< 0.0122	0.1
Zn	< 0.0203	< 0.0203	0.0270	< 0.0203	0.1694	0.0383	4

Tabella 3.5: Analisi chimica con ICP

3.11 Assorbimento magnetico

La prova di assorbimento magnetico si é deciso di effetturarla sui campioni SM20-2T-900 e SM30-2T-900, per riuscire ad avere una prima idea sulle potenzialitá del materiale. Ulteriori prove sono raccomandabili in futuro, per poter ottenere dei risultati piú dettagliati. In Figura 3.17 é mostrato l'andamento di assorbimento da parte dei due campioni, con un picco a circa 2.5 GHz, ovvero nel campo della banda S delle microonde.



Figura 3.17: Grafico frequenza (GHz), assorbimento (dB) per i campioni SM20-2T-900 e SM30-2T-900.

Capitolo 4

Conclusioni

I campioni realizzati mostrano come sia possibile ottenere dei materiali cellulari a partire da scarti di vetro e scoria metallurgica.

I dati sull'elevata porositá totale e sull'alta percentuale di porositá aperta confermano la validitá del metodo dello schiumaggio diretto a temperatura ambiente: oltre ad essere un metodo facilmente applicabile, consente di avere un eccellente controllo sulla porositá dei campioni.

I risultati ottenuti sulla durabilitá dei campioni hanno dato un riscontro positivo, non avendo, quasi tutti i campioni non hanno superato i limiti imposti dalla normativa. Questo processo risulta pertanto essere efficace per stabilizzare dei materiali inquinanti dopo ceramizzazione del "verde".

Inoltre é stato possibile effettuare delle indagini esplorative sulle potenzialitá di questo tipo di prodotti in ambiti particolari (come potrebbe essere l'assorbimento elettromagnetico).

La selezione dei campioni ha permesso di valutare le composizioni ed i trattamenti termici ritenuti piú interessanti.

In Figura 4.1 i materiali selezionati sono confrontati con materiali giá esistenti per resistenza a compressione specifica $(\frac{\sigma_c}{\rho_a})$.

La retta, con pendenza 2, mostra il luogo dei punti con uguale resistenza specifica a compressione, secondo un indice di selzione per pannelli inflessi, ovvero una delle applicazioni principali per cui utilizzare questi materiali.

Conclusioni



Figura 4.1: In questo grafico sono confrontati i materiali selezionati, con altri materiali esistenti, come schiume, ceramici non tecnici e vetri. La figura ed i dati di base derivano dal pacchetto CES EduPack 2015 [35]

Tutti i campioni risultano essere delle valide alternative a calcestruzzi leggeri o areati, mentre i campioni SM10-0S-800, SM10-2S-800, SM20-2S-800 possono essere paragonati, in termini di prestazioni, a calcestruzzi altoprestazionali o a calcestruzzi ottenuti da cenere volante.

Materiali come SM20-2S-900 e SM30-0T-900 presentano inoltre proprietá magnetiche interessanti; il che li rende adatti anche come eventuali filtri magnetici o schermi di onde elettromagnetiche.

Il materiale SM10-0S-900, data l'elevata porositá, puó essere anche utilizzato in ambito di isolamento termico ed acustico.

Bibliografia

- A. Pappu, M. Saxena, and S.R. Asolekar. Solid wastes generation in india and their recycling potential in building materials. *Building and Environment*, 42(6):2311– 2320, 2007.
- [2] P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, and G. Scarinci. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(3):225–239, 2003.
- [3] Y.J. Park and J. Heo. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1):83–93, 2002.
- [4] FEVE the European glass container federation. *European container glass industry* welcomes long awaited circulareconomy package. Using waste as a secondary raw material in a closed loop is key. Brussels, 2015.
- [5] R. Beerkens, G. Kers, and E. van Santen. Recycling of post-consumer glass: Energy savings, co 2 emission reduction, effects of glass quality and glass melting. In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 32, pages 167–194. American Ceramic Society, 2011.
- [6] D. Chen and H. Masui. Investigation on a recycling process of waste colored glass. In *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries VIII.*, volume 143, page 23. American Ceramic Society, 2012.
- [7] E. Bernardo and F. Albertini. Glass foams from dismantled cathode ray tubes. *Ceramics International*, 32(6):603–608, 2006.

BIBLIOGRAFIA

- [8] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, R. Falcone, and S. Hreglich. Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. *Waste Management*, 25(2):183–189, 2005.
- [9] G. Bonifazi and S. Serranti. Imaging spectroscopy based strategies for ceramic glass contaminants removal in glass recycling. *Waste Management*, 26(6):627– 639, 2006.
- [10] D. Chen, H. Masui, H. Miyoshi, T. Akai, and T. Yazawa. Extraction of heavy metal ions from waste colored glass through phase separation. *Waste Management*, 26(9):1017–1023, 2006.
- [11] T.D. Dyer and R.K. Dhir. Use of glass cullet as a cement component in concrete. *Recycling and Reuse of Glass Cullet*, pages 157–166, 2001.
- [12] A.R. Bocaccini, M. Kopf, and W. Stunpfe. Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerator. *Ceramic International*, 21:231–235, 1995.
- [13] S. Suzuki, M. Tanaka, and T. Kaneko. Glass-ceramic from sewage sludge ash. *Journal of Materials Science*, 32(7):1775–1779, 1997.
- [14] N.M. Piatak, M.B. Parsons, and R.R. Seal. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry*, 57:236–266, 2015.
- [15] I. Mihailova and D. Mehandjiev. Characterization of fayalite from copper slags. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 45(3):317–326, 2010.
- [16] B. Gorai, R.K. Jana, et al. Characteristics and utilisation of copper slag-a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 39(4):299–313, 2003.
- [17] S.N. Md Hairi, G.N.L. Jameson, J.J. Rogers, and K.J.D. MacKenzie. Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from bayer process residue (red mud) and bauxite. *Journal of Materials Science*, 50(23):7713–7724, 2015.

- [18] A.A. Francis, R.D. Rawlings, and A.R. Boccaccini. Glass-ceramics from mixtures of coal ash and soda-lime glass by the petrurgic method. *Journal of Materials Science Letters*, 21(12):975–980, 2002.
- [19] R.D. Rawlings, J.P. Wu, and A.R. Boccaccini. Glass-ceramics: their production from wastes-a review. *Journal of Materials Science*, 41(3):733–761, 2006.
- [20] A. Rincón, M. Marangoni, S. Cetin, and E. Bernardo. Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(7):1946– 1961, 2016.
- [21] R.K. Chinnam, A.A. Francis, J. Will, E. Bernardo, and A.R. Boccaccini. Review. functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 365:63–74, 2013.
- [22] G. Scarinci, G. Brusatin, and E. Bernardo. Glass foams. *Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications*, pages 158–176, 2005.
- [23] E. Bernardo. Micro-and macro-cellular sintered glass-ceramics from wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(6):2415–2422, 2007.
- [24] J. Bai, X. Yang, S. Xu, W. Jing, and J. Yang. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters*, 136:52–54, 2014.
- [25] M. Zhu, R. Ji, Z. Li, H. Wang, L. Liu, and Z. Zhang. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*, 112:398–405, 2016.
- [26] H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, and J.M.F. Ferreira. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceramics International*, 35(1):229–235, 2009.

BIBLIOGRAFIA

- [27] H.W. Guo, X.F. Wang, Y.X. Gong, X.N. Liu, and D.N. Gao. Improved mechanical property of foam glass composites toughened by glass fiber. *Materials Letters*, 64(24):2725–2727, 2010.
- [28] H.W. Guo, Z.X. Mo, P. Liu, and D.N. Gao. Improved mechanical property of foam glass composites toughened by mullite fiber. In *Applied Mechanics and Materials*, volume 357, pages 1370–1373. Trans Tech Publ, 2013.
- [29] A. Ayadi, N. Stiti, K. Boumchedda, H. Rennai, and Y. Lerari. Elaboration and characterization of porous granules based on waste glass. *Powder Technology*, 208(2):423–426, 2011.
- [30] M. Aloisi, A. Karamanov, G. Taglieri, F. Ferrante, and M. Pelino. Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1):138–143, 2006.
- [31] S. Cetin, M. Marangoni, and E. Bernardo. Lightweight glass-ceramic tiles from the sintering of mining tailings. *Ceramics International*, 41(4):5294–5300, 2015.
- [32] Alexander Karamanov and Mario Pelino. Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 281(1):139–151, 2001.
- [33] Z. Yang, J. Xia, Y. He, G. Liao, Y. Ke, et al. Preparation and crystallization of glass-ceramics derived from iron-rich copper slag. *Journal of Alloys and Compounds*, 574:354–360, 2013.
- [34] I. Ponsot, Y. Pontikes, G. Baldi, R.K. Chinnam, R. Detsch, A. Boccaccini, and E. Bernardo. Magnetic glass ceramics by sintering of borosilicate glass and inorganic waste. *Materials*, 7(8):5565–5580, 2014.
- [35] CES EduPack 2015. Materials education software supportsteaching for real-world engineering. http://www.grantadesign.com/news/2015/edupack2015. shtml, 2015.
- [36] Y. Attila, M. Güden, and A. Taşdemirci. Foam glass processing using a polishing glass powder residue. *Ceramics International*, 39(5):5869–5877, 2013.

- [37] J. Hurley. Glass research and development final report: a uk market survey for glass foam.
- [38] F. Méar, P. Yot, R. Viennois, and M. Ribes. Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass. *Ceramics International*, 33(4):543–550, 2007.
- [39] Z. Matamoros-Veloza, J.C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, M.A. Cisneros-Guerrero, M.M. Cisneros-Guerrero, and L. Aguirre. Preparation of foamed glasses from crt tv glass by means of hydrothermal hot-pressing technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(4):739–745, 2008.
- [40] E. Bernardo, G. Scarinci, P. Bertuzzi, P. Ercole, and L. Ramon. Recycling of waste glasses into partially crystallized glass foams. *Journal of Porous Materials*, 17(3):359–365, 2010.
- [41] V. Sandu, M.S. Nicolescu, V. Kuncser, R. Damian, and E. Sandu. Magnetic glassceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2):138–143, 2012.
- [42] N.I. Min'ko and N.A. Koval'chenko. Electrical and magnetic characteristics of iron-containing glass in crystallization. *Glass and Ceramics*, 59(9-10):296–298, 2002.
- [43] A. Jordan, P. Wust, H. Fähling, W. John, A. Hinz, and R. Felix. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, 25(7):499–511, 2009.
- [44] B. Roling and M.D. Ingram. Mixed alkaline–earth effects in ion conducting glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 265(1):113–119, 2000.
- [45] A. Saccani, F. Sandrolini, L. Barbieri, A. Corradi, and I. Lancellotti. Structural studies and electrical properties of recycled glasses from glass and incinerator wastes. *Journal of Materials Science*, 36(9):2173–2177, 2001.

BIBLIOGRAFIA

- [46] N.I. Min'ko, N.A. Koval'chenko, Z.V. Pavlenko, and N.F. Zhernovaya. Raw materials from the kursk magnetic anomaly region: The basis of glass materials for electrical engineering. *Glass and Ceramics*, 54(7-8):202–204, 1997.
- [47] A. Lorenzi, D. Rastelli, A. Biavati, M. Poncini, I. Alfieri, F. Albertini, E. Gombia, L. Romaniello, and A. Montenero. Immobilization of iron rich steel industry waste and products characterization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1):196–201, 2015.
- [48] J.L. Provis. Activating solution chemistry for geopolymers. Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications, pages 50–71, 2009.
- [49] J.L. Provis. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures*, 47(1-2):11–25, 2014.
- [50] F. Škvára. Alkali activated material-geopolymer. In *Proceedings of*, pages 661–676, 2007.
- [51] E.G. Swenson and R.F. Legget. Kingston study of cement-aggregate reaction. 1960.
- [52] C. Marín-López, J.L.R. Araiza, A. Manzano-Ramírez, J.C.R. Avalos, J.J. Perez-Bueno, M.S. Muñiz-Villareal, E. Ventura-Ramos, and Y. Vorobiev. Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer. *Inorganic Materials*, 45(12):1429–1432, 2009.
- [53] A. Rajerajeswari, G. Dhinakaran, and M. Ershad. Compressive strength of silica fume based geopolymer concrete. *Asian J. Appl. Sci*, pages 1–8, 2013.
- [54] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, and K. Sagoe-Crentsil. Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 37(12):1583–1589, 2007.
- [55] J. Davidovits. Waste solidification and disposal method, 1989. US Patent 4,859,367.

- [56] H. Zanni, M. Cheyrezy, V. Maret, S. Philippot, and P. Nieto. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (rpc) using 29 si nmr. *Cement and Concrete Research*, 26(1):93–100, 1996.
- [57] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, and M.T. Blanco-Varela. Pore solution in alkaliactivated slag cement pastes. relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(1):139–148, 2004.
- [58] R. Martinez-Lopez and J.I. Escalante-Garcia. Alkali activated composite binders of waste silica soda lime glass and blast furnace slag: Strength as a function of the composition. *Construction and Building Materials*, 119:119–129, 2016.
- [59] H. Maraghechi, S. Salwocki, and F. Rajabipour. Utilisation of alkali activated glass powder in binary mixtures with portland cement, slag, fly ash and hydrated lime. *Materials and Structures*, 50(1):16, 2017.
- [60] R. Redden and N. Neithalath. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cement and Concrete Composites*, 45:46–56, 2014.
- [61] F. Puertas and M. Torres-Carrasco. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. mechanical strength and paste characterisation. *Cement and Concrete Research*, 57:95–104, 2014.
- [62] M. Cyr, R. Idir, and T. Poinot. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. *Journal of Materials Science*, 47(6):2782–2797, 2012.
- [63] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves, and C.M. Dobson. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (csh) phase. *Cement and Concrete Research*, 24(5):813–829, 1994.
- [64] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens, and S. Rossignol. Silica fume as porogent agent in geo-materials at

low temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(7):1641–1648, 2010.

- [65] Š. František, Š. Rostislav, T. Zdeněk, S. Petr, Š. Vít, and Z.C. Zuzana. Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams. *Ceramics-Silikáty*, 58(3):188– 197, 2014.
- [66] M. Jacobson, A.R. Cooper, and J. Nagy. Explosibility of metal powders. Technical report, DTIC Document, 1964.
- [67] Z. Y Wu, R.G. Hill, S. Yue, D. Nightingale, P.D. Lee, and J.R. Jones. Meltderived bioactive glass scaffolds produced by a gel-cast foaming technique. *Acta Biomaterialia*, 7(4):1807–1816, 2011.
- [68] A. Rincón, G. Giacomello, M. Pasetto, and E. Bernardo. Novel 'inorganic gel casting' process for the manufacturing of glass foams. *Accepted paper*.
- [69] L. Bergstrom. Rheology of concentrated suspensions. Surfactant Science Series, 51:193–244, 1993.
- [70] F.S. Ortega, F.A.O. Valenzuela, C.H. Scuracchio, and V.C. Pandolfelli. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(1):75–80, 2003.
- [71] M.S. Cilla, P. Colombo, and M. R. Morelli. Geopolymer foams by gelcasting. *Ceramics International*, 40(4):5723–5730, 2014.
- [72] G. Meylan, H. Ami, and A. Spoerri. Transitions of municipal solid waste management. part ii: hybrid life cycle assessment of swiss glass-packaging disposal. *Resources, Conservation and Recycling*, 86:16–27, 2014.
- [73] R. Gaudiano. Materiali vetroceramici porosi innovativi da attivazione alcalina di rifiuti inorganici. Tesi di laurea triennale in ingegneria dell'innovazione del prodotto, Universitá degli Studi di Padova, 2016.
- [74] I. Ponsot and E. Bernardo. Self glazed glass ceramic foams from metallurgical slag and recycled glass. *Journal of Cleaner Production*, 59:245–250, 2013.

- [75] A. Maschio, E. Bernardo, D. Desideri, M. Marangoni, I. Ponsot, and Y. Pontikes. Shielding effectiveness of construction 2 materials. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, In press.
- [76] M. Marangoni, L. Arnout, L. Machiels, L. Pandelaers, E. Bernardo, P. Colombo, and Y. Pontikes. Porous, sintered glass-ceramics from inorganic polymers based on fayalite slag. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(6):1985–1991, 2016.
- [77] M.F. Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Herinemann, 2011.
- [78] Y. Guo, Y. Zhang, H. Huang, X. Meng, Y. Liu, S. Tu, and B. Li. Novel glass ceramic foams materials based on polishing porcelain waste using the carbon ash waste as foaming agent. *Construction and Building Materials*, 125:1093–1100, 2016.
- [79] Y. Gong, R. Dongol, C. Yatongchai, A.W. Wren, S.K. Sundaram, and N.P. Mellott. Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered and high strength glass foams. *Journal of Cleaner Production*, 112:4534–4539, 2016.
- [80] O.B. Fabrichnaya and B. Sundman. The assessment of thermodynamic parameters in the Fe–O and Fe–Si–O systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21):4539–4555, 1997.
- [81] M. Cameron and J.J. Papike. Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist*, 66(1-2):1–50, 1981.