



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI

TESI DI LAUREA

VETROCERAMICHE SINTERIZZATE DA RIFIUTI INDUSTRIALI

Relatore: Enrico Bernardo

Laureando: Davide Marchioni

Matr. n. 1020405

Anno Accademico 2012/2013

INDICE

Introduzione	5
Capitolo 1 - Il vetro e la vetrificazione dei rifiuti	9
1.1 Fly Ash	9
1.2 Il vetro	11
1.2.1 Struttura del vetro	13
1.3 Vetrificazione rifiuti	15
1.3.1 Introduzione	15
1.3.2 Processo	15
1.3.3 Costi	17
1.4 Materiali vetroceramici	18
1.4.1 Nucleazione e accrescimento	18
1.4.2 Vetroceramiche sintercristallizzate	19
Capitolo 2 - Caratterizzazione dei campioni	21
2.1 Realizzazione dei provini in vetroceramica	21
2.2 Misure di densità	22
2.3 Misure d'assorbimento d'acqua	23
2.4 Caratterizzazione meccanica	24
2.4.1 Determinazione del modulo elastico	24
2.4.2 Determinazione della durezza	25
2.4.3 Determinazione resistenza a flessione	25
2.5 Caratterizzazione delle fasi cristalline	28
2.5.1 Difrattometria ai raggi X (XRD)	28
2.5.2 Analisi al microscopio elettronico	30
2.6 Analisi termica differenziale	32
2.7 Leaching test	33
Capitolo 3 - Sinterizzazione di ceramiche a base di Fly Ash e Boron Waste	35
3.1 Introduzione	35
3.2 I^a generazione di campioni	36
3.2.1 Misure di densità	37
3.2.2 Assorbimento d'acqua	39
3.3 II^a generazione di campioni	40
3.3.1 Misure di densità	41
3.3.2 Assorbimento d'acqua	42
3.4 Ceramiche con fritta in bulk	43
3.4.1 Misure di densità	44
3.4.2 Assorbimento d'acqua	46
3.5 Analisi spettri di diffrazione	47
3.6 Proprietà meccaniche	53

3.6.1 Modulo elastico	53
3.6.2 Prova di flessione	54
3.7 Osservazione al microscopio elettronico a scansione	55
Capitolo 4 - Vetroc ceramiche double layer	59
4.1 Sinterizzati con vetroceramica double layer	59
4.2 Smalto con Zr e vetro pannello	61
4.2.1 Proprietà meccaniche	66
4.2.2 Leaching test	68
4.3 Vetroc eramica con l'aggiunta di vetro borosilicato	69
4.3.1 Proprietà meccaniche	72
4.3.2 Leaching test	72
4.4 Osservazione al microscopio elettronico a scansione	73
Conclusioni	77
Riferimenti bibliografici	81

Introduzione

Produzione e gestione di rifiuti pericolosi e non in Europa e Italia

La società dei consumi, caratterizzata dal diffondersi di prodotti “usa-e-getta” e dall’abbandono della pratica del riutilizzo, ha comportato negli ultimi decenni una straordinaria crescita nella produzione dei rifiuti solidi urbani che sono aumentati costantemente da anni; nei paesi sviluppati ogni abitante produce più di 1 Kg/giorno di rifiuti urbani, in più bisogna tener conto dei rifiuti speciali, provenienti dalle industrie, dove spesso sono presenti elementi pericolosi per l’ambiente ed addirittura tossici per l’uomo. I dati Eurostat, relativi alla produzione totale di rifiuti, mostrano che nel 2008 nell’UE 27 i rifiuti ammontavano a circa 2600 milioni di tonnellate, di cui il 4% pericolosi; analizzando i dati, riguardanti l’UE 15 (“vecchi” Stati membri), si riscontra una produzione sostanzialmente stabile per quanto riguarda i rifiuti pericolosi mentre, per quelli non pericolosi, un incremento dell’1,3%; nell’UE 27 il 38% dei rifiuti gestiti è smaltito in discarica, circa il 22% è avviato all’incenerimento, mentre il 25% e circa il 15% sono avviati, rispettivamente, a riciclaggio e compostaggio

Per quanto riguarda l’Italia solo il 33% dei rifiuti urbani viene recuperato, rispetto alla media europea del 42%, quasi la metà dei rifiuti prodotti (il 49%) finisce in discarica, ben 15 milioni di tonnellate ogni anno, mentre in Europa viene mediamente conferito in discarica il 30% dei rifiuti. Secondo il Rapporto “Rifiuti Urbani 2012”, realizzato dall’Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale (ISPRA), nel 2010 la quantità di rifiuti raccolti in maniera differenziata è stata poco più di 11,4 milioni di tonnellate, pari circa al 35% della produzione complessiva di rifiuti urbani. Pur registrando un lieve aumento della raccolta differenziata rispetto agli anni precedenti, va comunque osservato come si è ancora molto lontani dagli obiettivi complessivi fissati per legge (50% al 2009 e 60% al 2011). Inoltre occorre evidenziare che non tutto quello che viene raccolto in maniera differenziata finisce per essere effettivamente riciclato: parte del materiale, infatti, finisce per essere conferito in discarica sia per situazioni oggettive

che per errori gestionali, per cui la discarica costituisce ancora la modalità di smaltimento più diffusa, interessando il 49% dei rifiuti urbani prodotti; del restante, il 19% è sottoposto ad operazioni di recupero di materia (escluso il compostaggio), il 18% è incenerito con recupero di energia, il 12% è avviato a processi di trattamento biologico di tipo aerobico o anaerobico (il 10% a compostaggio, il 2% a digestione anaerobica), l'1% viene recuperato per produrre energia in impianti produttivi (ad es. cementifici) ed un ulteriore 1% viene destinato, dopo pretrattamento, alla ricopertura delle discariche. Nel settore degli inerti, ad esempio, si registra ancora un utilizzo indiscriminato di risorse naturali per l'edilizia in genere, con un prelievo superiore alla capacità di rinnovamento e una produzione di rifiuti maggiore della capacità di assorbimento degli impianti: la conseguenza è un rilascio di materiali da demolizione in discariche abusive disseminate ovunque.

Come si può notare, quindi, la maggior parte dei rifiuti prodotti finisce in discarica o viene incenerita (in impianti dedicati o meno), con tutte le conseguenze in termini di consumo ed inquinamento di suolo, falde acquifere ed aria, oltre alla perdita di materia prima.

La vetrificazione dei rifiuti può essere una soluzione che permetta la trasformazione di rifiuti in materiali inerti compatibili con l'ambiente ed eventualmente riciclabili. Rispetto ad altri trattamenti, essa presenta vantaggi come la versatilità, la flessibilità. Dalla vetrificazione dei rifiuti è inoltre possibile ottenere prodotti ad elevato valore aggiunto, come vetroceramiche, schiume o fibre di vetro.

Il primo Capitolo della Tesi è stato dedicato agli aspetti teorici riguardanti i materiali impiegati ed il processo di sintercristallizzazione realizzato per passare dal vetro di partenza al prodotto finale, ovvero le vetroceramiche. Viene inoltre fornita una rapida panoramica rivolta alla vetrificazione dei rifiuti.

Nel secondo Capitolo sono state illustrate le tecniche utilizzate per l'ottenimento e la caratterizzazione, sia fisica che meccanica, dei sinterizzati e delle vetroceramiche realizzate a seguito del trattamento termico di sintercristallizzazione.

Il terzo Capitolo è dedicato alla parte sperimentale riguardante la realizzazione di sinterizzati a base di fly ash e scarti di minerale di boro a partire da due composizioni

precedentemente studiate; successivamente si è cercato d'ottimizzare il processo per migliorare le proprietà fisico – meccaniche.

Nel quarto Capito verrà studiato uno smalto da disporre sul substrato del materiale sinterizzato per limitare l'assorbimento d'acqua ed incrementare le proprietà di resistenza chimica.

La tesi è conclusa in una discussione sui risultati ottenuti e sulle prospettive per possibili lavori futuri.

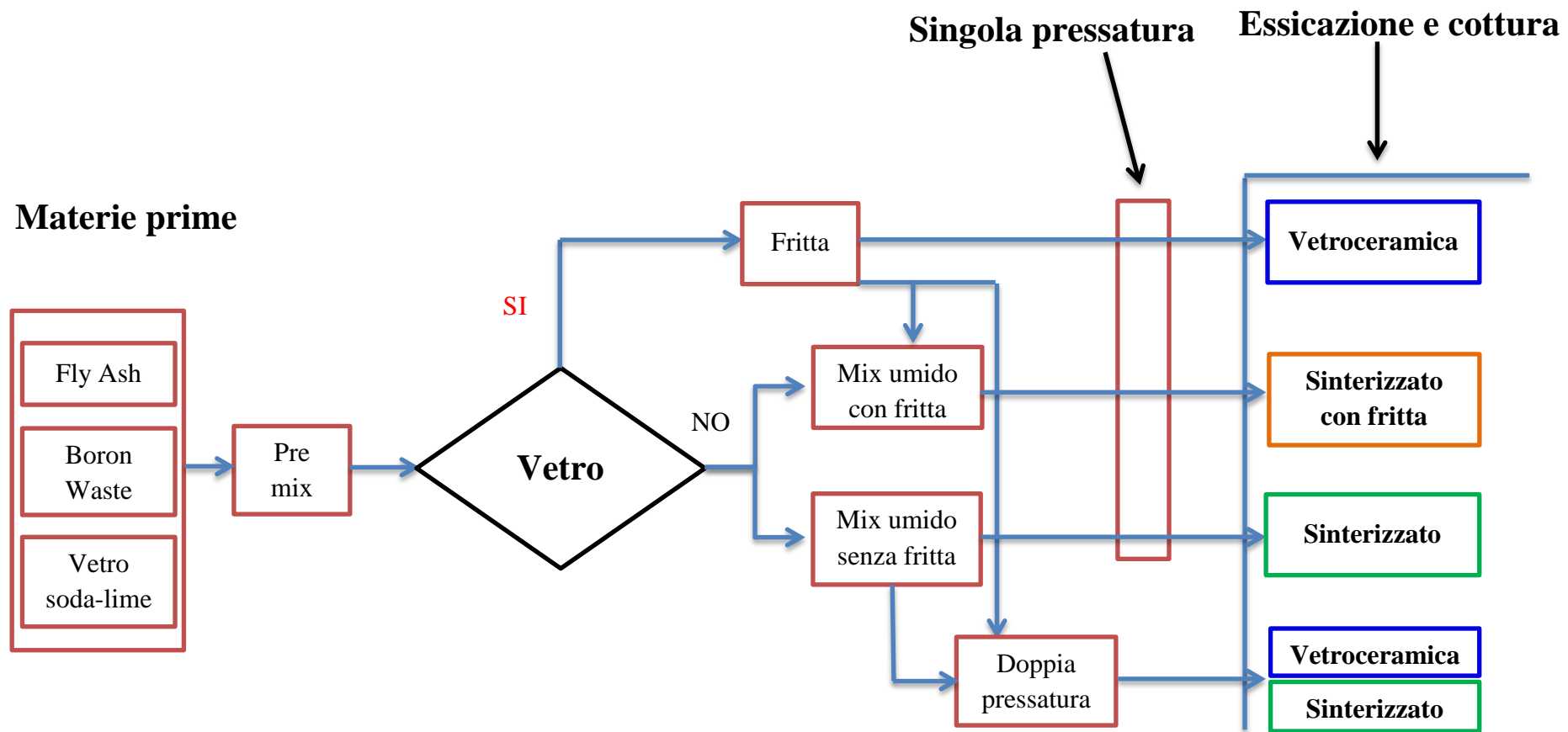


Diagramma di flusso rappresentante il percorso che verrà effettuato nel seguente studio.

Capitolo 1

Il vetro e la vetrificazione dei rifiuti

In questo primo capitolo verranno fornite alcune nozioni relative ai materiali oggetto della tesi: il vetro, fly ash e le vetroceramiche da sintercristallizzazione.

1.1 Fly Ash

In Italia, circa il 70% dei rifiuti viene stoccato in discarica: le discariche legali si stanno rapidamente esaurendo e il rischio di inquinare il terreno e le falde acquifere con metalli pesanti e sostanze tossiche rappresenta un'emergenza ambientale molto impegnativa per il futuro. L'alternativa allo stoccaggio dei rifiuti solidi urbani in discarica, soprattutto per quanto concerne i cosiddetti rifiuti non riciclabili, è quella dell'incenerimento; questa tecnica permette di ridurre il volume dei rifiuti del 70-80% e il loro peso del 60-70%; è inoltre possibile sviluppare impianti di cogenerazione nei quali una parte del calore utilizzata per l'incenerimento viene recuperata per produrre energia elettrica. L'incenerimento non risolve, comunque, radicalmente il problema delle discariche in quanto dall'incenerimento di una tonnellata di rifiuti si ottengono circa 30 kg di ceneri volanti e 300 kg di ceneri pesanti. Le ceneri volanti contengono quantità rilevanti di metalli pesanti (Zn, Pb, Cd, Cr, ecc.) e devono essere disposte in discarica controllata. Le ceneri pesanti, in Italia, vengono, nella maggioranza dei casi, poste in discarica ad un costo di circa 0.08÷0.10 €/kg e in percentuale minima utilizzate come materia prima nell'industria cementiera per la produzione di clinker. Una recente normativa, che regola la disposizione in discarica dei rifiuti, renderà necessaria, in molti casi, l'introduzione di costosi trattamenti di stabilizzazione delle ceneri prima della loro collocazione in discarica; infatti, oltre al costo e allo spazio occupato, esistono altri problemi connessi al

collocamento delle ceneri pesanti in discarica: ad esempio il rilascio di sostanze tossiche, l'emissione di gas (ad es. idrogeno), e di polveri contenenti cloruri, solfati e metalli pesanti. In Europa, la percentuale di ceneri pesanti riciclate in materiali da costruzione (sottofondi stradali, conglomerati bituminosi, cemento, ecc.) è variabile (100% in Olanda, 50% in Francia e Germania, 70% in Danimarca). Il problema principale legato all'utilizzo delle ceneri pesanti tal quali consiste negli effetti dannosi diretti e indiretti nei confronti dell'ambiente e della salute umana, alcuni ricercatori hanno dimostrato l'ecotossicità delle ceneri pesanti riutilizzate in materiali da costruzione; in realtà, se le ceneri subiscono opportuni trattamenti, i rischi di ecotossicità possono ridursi in misura significativa.

Il 30% in peso del rifiuto rimane come scorie incombuste che vengono definite scorie pesanti, un ulteriore 5% del peso del rifiuto rimane nei filtri, che per l'appunto filtrano i fumi in uscita dalla camera di combustione; questo 5% viene definito ceneri leggere o ceneri volanti. Il rimanente 65% si libera nell'aria come fumi dove saranno presenti molecole e composti non nocivi, come CO₂ (dannosa per l'ambiente, ma non direttamente nociva per la salute se rilasciata in atmosfera), e vapore acqueo (H₂O), ma all'interno dei fumi ci saranno anche tutta una serie di particelle e microparticelle nocive che i filtri non saranno riusciti a trattenere.

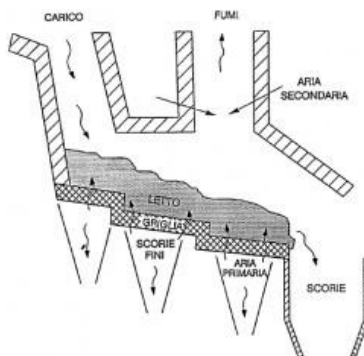


Figura 1.1 Lo schema di un forno a griglia in un'inceneritore

Le scorie pesanti sono composte dal materiale incombusto che la temperatura del forno non è stata in grado di bruciare: si tratta per lo più di materiali come acciaio, alluminio, vetro e altri materiali ferrosi, inerti, ecc. Queste scorie sono classificate come rifiuti speciali pericolosi e devono essere smaltite in discariche speciali. Esistono tentativi di riutilizzo di queste scorie, che vengono amalgamate a catrami e calcestruzzo per creare materiali per la pavimentazione stradale e per la costruzione; ma alcuni studi sostengono

che anche questi materiali sono rischiosi per la salute umana. Nella maggior parte dei casi, quindi, le scorie vengono inviate in discarica.

Le ceneri volanti o ceneri leggere sono le sostanze intercettate dall'impianto di depurazione dei fumi e rappresentano il 5% del peso dei rifiuti. Queste ceneri sono pericolose e nocive e sono classificate come rifiuti speciali altamente tossici: vanno smaltite in discariche specializzate (gran parte degli impianti italiani le portano in Germania, dove vengono stoccate e "tombate" in vecchie miniere).

1.2 Il vetro

Il vetro può essere descritto come una sostanza caratterizzata da proprietà tipiche dei solidi, ma si può notare che esso possiede anche alcune caratteristiche tipiche dello stato liquido, portando a definire così il vetro, da un punto di vista strutturale, come un solido amorfo. Viene definito solido data la sua elevata viscosità, superiore ai 10¹⁵ Poise, valore che differenzia lo stato solido da quello liquido, ed amorfo in quanto si vuole così sottolineare la mancanza d'ordine strutturale, tipico invece nei solidi cristallini. Questa definizione risulta comunque ancora molto generica, in quanto comprende anche molte sostanze che in particolari condizioni realizzano lo stato vetroso, come ad esempio alcuni polimeri caratterizzati da macromolecole molto complesse e ramificate, oppure i gel essiccati. Molte sono le definizioni che sono state fornite per questo materiale, ma quella che viene ampiamente utilizzata, e che comprende anche i vetri inorganici tradizionali di nostro interesse per questo studio, è quella fornita dall'ASTM (American Society for Testing Materials) che definisce il vetro come un prodotto inorganico della fusione che è stato raffreddato ad una condizione di rigidità tale da non cristallizzare. Caratteristica tipica di questo materiale, che lo differenzia dai solidi cristallini, è il suo comportamento durante il riscaldamento, aumentando la temperatura infatti, un solido cristallino fonde ad una temperatura ben precisa, passando dallo stato solido a quello liquido, un vetro invece, se riscaldato, manifesta un graduale rammollimento, connesso alla graduale diminuzione di viscosità, fino a raggiungere lo stato liquido. Nel caso del vetro quindi non si può parlare di fusione, in senso termodinamico, ma si definisce questo fenomeno come transizione vetrosa. Questa differenza di comportamento tra un solido cristallino ed un

vetro può essere osservata andando ad analizzare, a partire dallo stato fuso, la variazione di una proprietà fisica, come ad esempio il volume specifico in Figura 1.2.

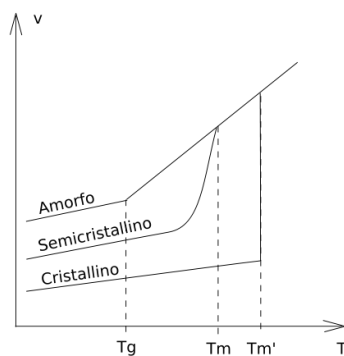


Figura 1.2 *Variazione del volume specifico in funzione della temperatura*

Raffreddando lentamente si può constatare che all'atto della cristallizzazione, in corrispondenza alla temperatura di solidificazione T_f , si verifica una discontinuità che testimonia il repentino cambio di struttura nel passaggio da liquido a solido; se il raffreddamento avviene in modo sufficientemente rapido, si osserva che il sistema passa per la temperatura di solidificazione ignorandola e continuando a comportarsi come un liquido, che si definisce sotto raffreddato. Il liquido sotto raffreddato però, non può continuare a mantenere lo stesso comportamento del liquido, in quanto si arriverebbe al paradosso di Kauzmann, ossia di un materiale amorfo avente lo stesso volume specifico di uno cristallino. Ad una certa temperatura, minore di T_f , la pendenza della curva quindi diminuisce per portarsi ad un valore prossimo a quello del solido cristallino. La temperatura alla quale si verifica questo cambio di pendenza corrisponde al passaggio dallo stato di liquido sotto raffreddato allo stato di vetro, si dice temperatura di transizione vetrosa e si indica con T_g . A questa temperatura la struttura del vetro si “congela” nella configurazione raggiunta, si raggiunge una viscosità tale per cui il liquido non riesce a modificare la sua configurazione mediante rotazione e migrazione delle molecole, così da adeguarla a quella di equilibrio. Lo stato di liquido sotto raffreddato quindi, dal punto di vista termodinamico, è uno stato di equilibrio metastabile. Il vetro dunque si trova fuori equilibrio, cioè in uno stato instabile dove la transizione fra i due stati è manifestazione dell'incapacità del sistema di cristallizzarsi a causa dell'attrito

interno, che impedisce il riassetamento delle unità strutturali. A causa del suo carattere instabile il vetro tende perciò a cristallizzare, evolvendo così verso una condizione di stabilità. Questo fenomeno, definito anche devetrificazione, a temperatura ambiente impiega centinaia di anni per completarsi.

1.2.1 Struttura del vetro

La caratteristica amorfa del vetro, come già detto, si riferisce alla mancanza di un ordine strutturale a lungo raggio rispetto ai solidi cristallini, come evidenziato in figura 1.3.

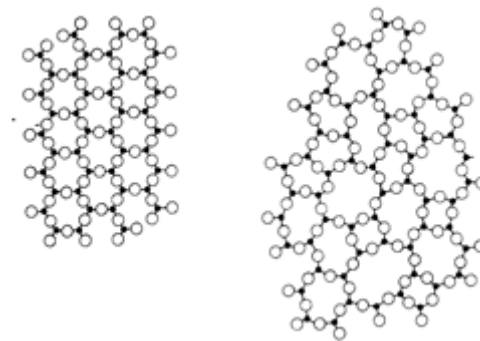


Figura 1.3 *Disposizione dei tetraedri di silice nella struttura cristallina (sinistra) ed in quella amorfa (destra)*

Considerando catene silossaniche pure (figura 1.3 a sinistra), gli atomi sono disposti nello spazio in modo ordinato, formando un reticolo continuo e rigoroso di tetraedri silicici collegati in modo da formare maglie spaziali identiche. Per descrivere la sua struttura infatti, è sufficiente conoscere la posizione degli atomi di una porzione di spazio limitata, la cella elementare, e traslare quindi la cella in tre direzioni per ottenere il cristallo macroscopico; abbiamo cioè quello che si definisce ordine a lungo raggio. Per contro, nella silice amorfa (figura 1.3 a destra) i gruppi atomici sono disposti in modo assolutamente disordinato, pur essendo presente lo stesso ordine del solido cristallino a corto raggio. I tetraedri di silice infatti, formando comunque un reticolo ancora continuo e

tridimensionale, sono disposti fra loro in modo del tutto casuale, non rispettando precisi angoli di legame. Il motivo per cui questi nuclei tetraedrici ordinati non riescano ad accrescersi all'atto della solidificazione è da imputare all'elevata viscosità del vetro fuso, che crea notevoli difficoltà di movimento relativo delle unità strutturali, impedendo un loro posizionamento ideale per dare origine a cristalli. I vetri però non sono in genere formati solo da silice pura, ma nella composizione di tale materiale si trovano diversi ossidi che possono essere così suddivisi:

- Ossidi formatori: sono gli ossidi di silice, germanio, boro e di arsenico, in grado, anche da soli di formare un materiale vetroso. Tutti questi ossidi infatti generano strutture tetraedriche come la silice, con legami X-O di tipo ionico covalente.
- Ossidi modificatori: sono gli ossidi dei metalli alcalino terrosi come l'ossido di sodio, di potassio o di magnesio che vanno ad inserirsi nel reticolo cristallino spezzando le catene -O-X-O- e dando perciò terminazione delle unità cristalline.

In questa struttura modificata del vetro, gli atomi di ossigeno si definiscono “pontanti” se legano le unità fondamentali e “non pontanti” se sono legati a modificatori di reticolo. L'introduzione di tali ossidi porta ad una modificazione di particolari caratteristiche del vetro, che risulta così maggiormente lavorabile, diminuendo la viscosità del fuso, con un coefficiente di dilatazione termica più elevato ed inoltre una maggiore densità dovuta al posizionamento interstiziale degli ioni metallici nelle maglie del reticolo.

- Ossidi intermedi: sono ossidi con caratteristiche intermedie fra le due appena descritte e tra questi sicuramente il più importante è l'ossido di alluminio (Al_2O_3). L'allumina, pur non essendo in grado di dare origine ad un vetro da sola, in opportune condizioni però, può partecipare alla strutturazione del reticolo cristallino insieme agli ossidi formatori. In altri sistemi invece, lo stesso ossido svolge la funzione di ossido modificatore.

1.3 Vetrificazione rifiuti

1.3.1 Introduzione

La vetrificazione è una tecnologia che permette di trasformare il contaminante/rifiuto tossico-nocivo in una massa solida vetrosa e inerte, il prodotto ottenuto può trovare molteplici applicazioni e non deve necessariamente essere smaltito in discarica. Nasce inizialmente per il trattamento di composti a bassa radioattività ed è stata utilizzata anche come tecnica di bonifica per l'inertizzazione delle fibre di amianto (attraverso l'utilizzo di una torcia al plasma, la trasformazione delle fibre è totale, non c'è traccia di queste nel prodotto di fusione e non c'è nessun inquinamento di fibre nei fumi). Adesso la vetrificazione si sviluppa anche come tecnica per la bonifica dei composti di scarto del processo di termovalorizzazione dei Rifiuti Urbani (RU) e dei Rifiuti Solidi Assimilabili agli Urbani (RSAU), dai quali si possono ricavare materiali di basso costo utilizzabili per sottofondi stradali, come riempimento per costruzioni, pavimentazioni industriali, opere di contenimento, ecc. Inoltre, si possono ottenere prodotti di elevato valore aggiunto, quali ad esempio vetroceramiche, polveri per impasti ceramici, fibre di vetro.

1.3.2 Processo

La temperatura di processo per la fusione dei rifiuti è superiore ai 1300 °C , così da ottenere una matrice vetrosa fusa che presenta fasi amorfe e fasi cristalline, costituite in gran parte da componenti del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ e da ossidi di metalli alcalini. Sopra i 1250°C, fino a 1500–1600°C i composti organici sono completamente distrutti mentre gli inquinanti inorganici sono ossidati, inglobati nella matrice vetrosa e in parte trascinati dal flusso gassoso sotto forma di vapori o di particolato. È questo il caso dei composti dello zolfo e dei cloruri (presenti nelle ceneri rispettivamente fino al 5 % e al 7,5 % in peso), che sono rilasciati dalla massa fusa come SO_2 e HCl . La massa vetrosa fusa, ancora ad alta temperatura, viene colata in acqua fredda per favorire la frantumazione per shock termico, i nuclei si formano ma non si legano l'uno con l'altro (la matrice frammentata è più facile da smaltire o da riutilizzare). Dopo il raffreddamento, il composto, inerte, può essere depositato in discarica o utilizzato come materiale di riempimento, sottofondo stradale etc.; nel caso di messa a dimora sul suolo, tutela l'ambiente dall'eventuale rilascio di sostanze pericolose.

Per ottimizzare le proprietà del prodotto finale ed aumentare la qualità delle sue caratteristiche, cercando sempre di non gravare eccessivamente sui costi di processo, si può attuare una cristallizzazione controllata successiva alla vetrificazione, così da ottenere una vetroceramica. La cristallizzazione consente un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche e tecnologiche e della resistenza chimica, in funzione della percentuale e della natura della fase cristallina, nonché della composizione della fase amorfa. Sono possibili varie applicazioni nelle costruzioni, ad esempio per pavimentazioni di edifici industriali e per rivestimenti piastrellati interni ed esterni di pareti. Il prodotto ottenuto può trovare molteplici applicazioni e non deve necessariamente essere smaltito in discarica. Attraverso ulteriori trattamenti, dalla vetrificazione si possono ricavare materiali di basso costo utilizzabili per: sottofondi stradali, riempimento per costruzioni, pavimentazioni industriali e opere di contenimento, o prodotti di elevato valore aggiunto quali vetroceramiche, polveri per impasti ceramici e fibre di vetro.

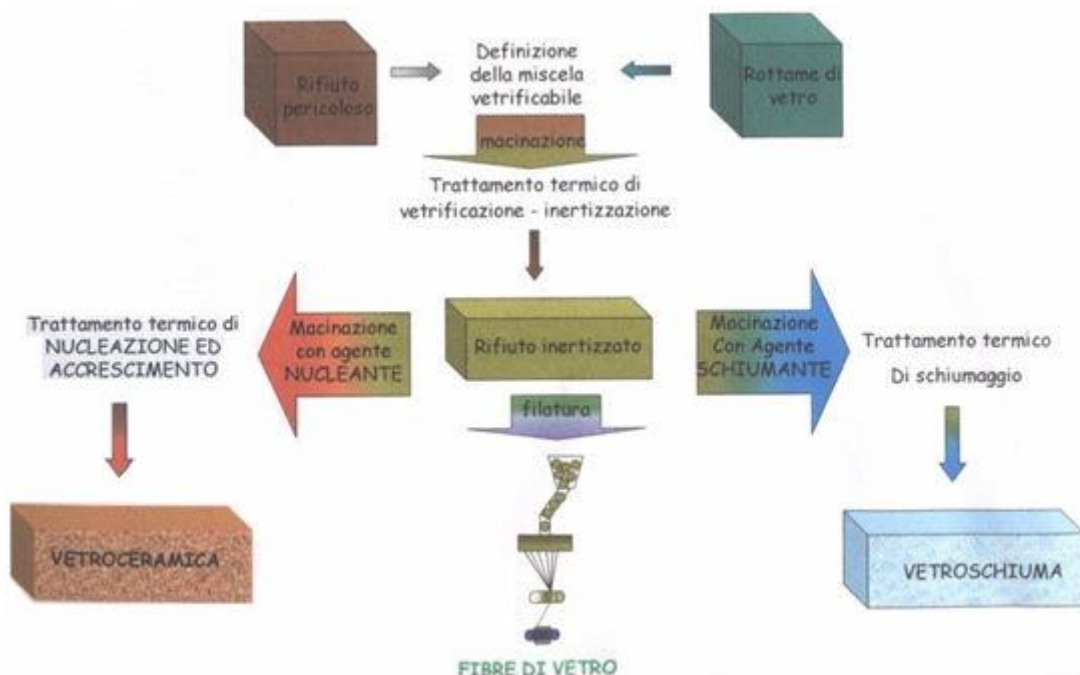


Figura 1.4 Schema trattamento rifiuti

1.3.3 Costi

L'elevata richiesta energetica del processo è giustificata, al fine di motivare l'utilizzo di questa tecnica di bonifica, solo con la produzione di un prodotto di qualità che possa competere, con le caratteristiche chimiche, fisiche, meccaniche, con analoghi materiali di uso comune. I costi sono circa 770 \$m⁻³.

I vantaggi della vetrificazione possono essere numerosi:

- si ottiene un prodotto con alta durabilità che non richiede la messa in discarica; questo può trovare applicazione sia come prodotto ad alto valore aggiunto sia come prodotto non particolarmente importante come ad esempio il sottofondo stradale. Anche in quest'ultimo caso, però, si presenta un vantaggio ambientale: una riduzione nell'escavazione del materiale di cava, e nell'occupazione di volumi di discarica;
- distruzione delle sostanze organiche presenti (compresi diossine, furani, benzeni...) con un'efficienza superiore al 99.99%;
- immobilizzazione totale dei metalli pesanti e di eventuali elementi radioattivi nel reticolo vetroso: gli inquinanti non risultano più liberi di interagire con l'ambiente;
- riduzioni di volume fino al 90% e minimizzazione dei residui di processo;
- flessibilità del processo che permette di trattare numerosi tipologie di rifiuti tra cui fanghi, ceneri volanti, rifiuti solidi, spesso senza necessità di processi di trattamento preliminare;
- costo del trattamento relativamente contenuto e talvolta meno oneroso del conferimento in discarica, grazie anche alla possibilità di riutilizzare per scopi commerciali il materiale ottenuto.

Gli svantaggi sono legati agli elevati costi di energia elettrica e del personale competente, alla necessità di mantenere un ambiente lavorativo idoneo a preservare la salubrità degli operatori, alla diffidenza verso questa tecnologia dovuta ai problemi che possono insorgere in termini di durabilità del prodotto finale, di rilascio di inquinanti a seguito di fenomeni di lisciviabilità.

1.4 Materiali vetroceramici

Le vetroceramiche sono materiali inorganici ottenuti tramite un processo di cristallizzazione controllata di un vetro. Il controllo di questa fase risulta molto importante al fine di ottenere un materiale denso, privo di porosità, cricche e caratterizzato da grani di dimensioni adeguate. Ogni vetroceramica conserva la composizione chimica del vetro dal quale è stata ottenuta tuttavia presenta una struttura molto diversa; infatti all'interno della matrice vetrosa è possibile riscontrare la presenza di diverse fasi cristalline che costituiscono elementi di discontinuità a causa delle loro diverse proprietà fisiche e meccaniche. Questa configurazione consente di ottenere diversi vantaggi poiché i piani di scorrimento e i bordi di grano associati alla presenza dei cristalli migliorano la resistenza della vetroceramica, impedendo il propagarsi della fratture.

Lo sviluppo delle vetroceramiche ha consentito di combinare le caratteristiche delle ceramiche sinterizzate con quelle tipiche dei vetri. In questo modo risulta possibile ottenere proprietà uniche e molto diverse all'interno di un unico materiale. Grazie alla ricerca è stato possibile produrre vetroceramiche con proprietà meccaniche superiori sia a quelle dei vetri sia a quelle dei ceramici tradizionali, ottenendo migliori valori di tenacità, resistenza a frattura e di modulo elastico. Inoltre la realizzazione di questi materiali risulta molto economica, poiché possono essere prodotte con vetri da rifiuti e scorie inertizzate. Le vetroceramiche possono essere prodotte mediante diversi processi, i principali sono la sintercristallizzazione e la tecnica di nucleazione e accrescimento.

1.4.1 Nucleazione e accrescimento

Questa tecnica, detta anche ceramizzazione, è stata molto utilizzata in passato fino agli anni sessanta e ha consentito di produrre la cosiddetta “*slagceram*”, una vetroceramica realizzata con scorie vetrificate provenienti dall'industria metallurgica. La tecnica di nucleazione e accrescimento prevede il trattamento termico di vetri già formati in due fasi. La prima parte del trattamento favorisce la nucleazione di diverse fasi cristalline all'interno della matrice vetrosa. Per realizzare questa operazione è necessario riscaldare il vetro di partenza alla temperatura di massima nucleazione e mantenerlo in queste

condizioni per un tempo proporzionale al grado di cristallinità che si vuole ottenere. Se all'interno del vetro considerato sono presenti sostanze insolubili l'ossido di ZrO_2 , il processo di nucleazione risulta favorito. Infatti questi composti fungono da siti di nucleazione eterogenea molto reattivi e per questa ragione si assiste alla formazione di un maggior numero di nuclei. La seconda fase di questa tecnica prevede un ulteriore riscaldamento del vetro alla temperatura di massima crescita dei cristalli in formazione, prima del raffreddamento conclusivo. Entrambe le temperature di trattamento devono essere determinate accuratamente in funzione della composizione del materiale di partenza, mentre i tempi di mantenimento risultano sempre molto lunghi e possono ammontare a diverse ore. Una durata più breve dei trattamenti termici, sebbene consenta di ottenere un notevole risparmio economico, comporterebbe un notevole peggioramento delle proprietà fisiche e meccaniche.

La produzione di vetroceramiche mediante il processo di nucleazione e accrescimento presenta numerosi limiti. Infatti questa tecnica è molto costosa a causa della lunga durata dei trattamenti termici e inoltre risulta difficile da controllare. Il principale svantaggio riguarda la qualità delle vetroceramiche prodotte che spesso presentano proprietà meccaniche scarse. Infatti i difetti presenti all'interno dei materiali vetrosi, come pori e cricche, rimangono all'interno della vetroceramica finale rendendola piuttosto fragile. Al fine di eliminare questi difetti è necessario ricorrere ad un processo di affinaggio molto costoso a causa delle alte temperature alle quali bisogna sottoporre il materiale. L'affinaggio inoltre risulta complesso nel caso in cui la vetroceramica sia stata realizzata con vetro riciclato, poiché questo materiale possiede elevate concentrazioni di metalli pesanti che limitano notevolmente la conducibilità termica per irraggiamento.

1.4.2 Vetroceramiche sintercristallizzate

La tecnica della sintercristallizzazione consente di produrre vetroceramiche più resistenti con trattamenti termici meno costosi, evitando inoltre di ricorrere all'affinaggio; questa tecnica consente di massimizzare la nucleazione superficiale che risulta molto più rapida della nucleazione in *bulk*. Ciò è dovuto al fatto che nella nucleazione omogenea la formazione dei nuclei è termodinamicamente favorita all'interfaccia fra liquido e aria poiché in questa condizione i cristalli sono meno ostacolati nella loro crescita dalla spinta

idrostatica del materiale fuso circostante. Per realizzare la sintercristallizzazione è necessario macinare il vetro fino ad ottenere una polvere sufficientemente fine che deve essere pressata in opportuni stampi prima del successivo trattamento termico. I piccoli spazi vuoti che circondano i granelli di polvere permettono quindi di realizzare una nucleazione che risulta prevalentemente superficiale. La temperatura alla quale bisogna trattare le polveri deve consentire la concomitante realizzazione dei processi di sinterizzazione e di cristallizzazione. Al fine di realizzare un materiale vetroceramico con proprietà adeguate risulta necessario trovare un equilibrio fra questi due fenomeni. Infatti la cristallizzazione impedisce la sinterizzazione, portando alla formazione di pori all'interno della vetroceramica, poiché la crescita dei cristalli impedisce il flusso viscoso; d'altra parte la sinterizzazione impedisce la cristallizzazione perché i grani di maggiori dimensioni (ottenuti dal compattamento di quelli più piccoli) presentano un'attività nucleante inferiore. Infine è importante notare che le caratteristiche delle vetroceramiche prodotte con questa tecnica dipendono da altri parametri di processo, come la temperatura di trattamento e la velocità di riscaldamento.

Capitolo 2

Caratterizzazione dei campioni

In questo capitolo verranno illustrate le modalità d'ottenimento di un provino sinterizzato ed i metodi d'indagine che consentono la determinazione delle principali proprietà meccaniche e fisiche.

2.1 Realizzazione dei provini in vetroceramica

Lo studio prevede l'analisi di diversi tipi di vetroceramiche, ponendo particolare attenzione soprattutto all'assorbimento d'acqua che questi presentano. Dopo aver adeguatamente preparato la materia prima, sono stati così realizzati dei provini sia di forma discoidale che rettangolare. Volendo ottenere provini da sintercristallizzazione, risulta fondamentale la granulometria delle polveri, essendo il processo fortemente influenzato dalle dimensioni di queste; i componenti della miscela vengono quindi posti in un mulino a palle per ottenere polveri di dimensioni adeguate per il successivo trattamento termico. La velocità, ovvero il numero di giri per minuto del mulino ed il tempo di macinazione, nei nostri esperimenti, generalmente, sono state di 450 giri/min per 30 minuti. Ottenuta la polvere si passa alla successiva fase di setacciatura, per ottenere dimensioni inferiori ai 100 μm ; la frazione di polveri con dimensioni maggiori viene recuperata per poi essere nuovamente macinata.

Per la fase di formatura dei campioni vengono usati due diversi stampi. Per ottenere dei provini a disco viene utilizzato uno stampo in acciaio cilindrico monoassiale, in cui la frazione più fine della polvere setacciata viene alloggiata fra due pistoni in una camera a sezione circolare. La fase di pressatura viene eseguita attraverso l'impiego di una pressa

idraulica manuale con la quale si riesce ad imprimere una pressione di 40 MPa. Questo tipo di provino, ottenuto da 1,5 gr di polvere, avente un diametro di circa 31 mm, una volta compiuto il trattamento termico, verrà poi utilizzato per analisi di densità, assorbimento d'acqua e XRD.

I campioni rettangolari vengono invece realizzati partendo da 20g di polvere ottenendo una piastrina di circa 5 mm di spessore con dimensioni 50 mm x 50 mm. In questo caso lo stampo è dato da una piastra metallica sulla quale viene alloggiata una cornice di acciaio che crea così una camera a sezione rettangolare in cui è inserita la polvere da pressare; dato che l'area del campione è circa tre volte di quella discoidale, per mantenere la medesima pressione di 40 MPa è necessario incrementare la forza impiegata nella pressatura. Da questi campioni, una volta sintercristallizzati, si otterranno delle barrette, attraverso l'utilizzo di una mola a disco diamantato, da utilizzare poi per ottenere misurazioni relative al modulo elastico e alla resistenza a flessione del materiale, previa lucidatura del campione attraverso dischi abrasivi fino ad una finitura superficiale di 5 μm . Questa operazione viene eseguita perché alcune prove sperimentali risultano particolarmente sensibili alla presenza di imperfezioni o di spigoli vivi, in quanto questi sono fattori che causano una concentrazione degli sforzi e portano così ad un infragilimento del campione.

2.2 Misure di densità

La densità, spesso indicata dal simbolo ρ , è definita come il rapporto tra la massa del corpo ed il volume del medesimo. Se m è la massa e V il volume si ha dunque:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

La densità è quindi fortemente influenzata dalla porosità del materiale; proprio per questo esistono diverse definizioni di densità, associate sia alle polveri che ai campioni solidi; quelle più usate sono le seguenti:

- Densità reale o assoluta: questo parametro si riferisce alla densità calcolata escludendo dal volume sia la porosità aperta che quella chiusa.
- Densità apparente: questo parametro si riferisce alla densità calcolata sottraendo al volume porosità aperta.

- Densità di volume o di *bulk*: che si riferisce alla densità calcolata considerando il volume complessivo sia dei pori aperti che di quelli chiusi che possono essere presenti all'interno del materiale.

Nel nostro caso verrà misurata la densità apparente sfruttando il principio di Archimede secondo cui ogni corpo immerso in un fluido, riceve una spinta dal basso verso l'alto, uguale per intensità al peso del volume del fluido spostato. Si può scrivere quindi:

$$m' * g = (m * g) - \rho_l * V_c * g$$

Dove m' è la massa del campione immerso nel liquido, m è la massa di questo in aria, ρ_l la densità del liquido utilizzato, g l'accelerazione gravitazionale e V_c il volume del campione.

Dopo opportune semplificazioni e tenendo conto del fatto che il liquido considerato è acqua distillata, avente quindi densità unitaria, otteniamo l'espressione valida per il calcolo della densità apparente:

$$\rho_a = \frac{m}{V_c} = \frac{m}{m - m'}$$

La densità ricavata è proprio quella apparente in quanto l'acqua distillata penetra nei pori aperti, comunicanti con la superficie.

2.3 Misure d'assorbimento d'acqua

Questa prova è molto importante poiché consente di stabilire se il materiale testato è competitivo rispetto ai ceramici da rivestimento già presenti in mercato. Infatti per valori d'assorbimento d'acqua superiori al 2% tutte le applicazioni legate al rivestimento delle pareti degli edifici e alla pavimentazione di ambienti esterni risultano pregiudicate.

Per prima cosa bisogna procedere alla pesata dei campioni che devono essere perfettamente asciutti e integri, successivamente vengono immersi in acqua bollente, in modo che l'acqua possa penetrare più facilmente nei pori, per due ore, dopodiché si rimuove la sorgente di calore e si lascia raffreddare mantenendo i campioni completamente immersi per quattro ore. A questo punto si prepara un panno per togliere

l'eccesso d'acqua dai campioni, subito dopo questa operazione va pesato ciascun campione.

L'assorbimento percentuale d'acqua è calcolato mediante la formula:

$$w. a. = \frac{m_u - m_s}{m_s} * 100$$

Con m_u e m_s indicanti rispettivamente la massa del campione umido e di quello a secco.

2.4 Caratterizzazione meccanica

Vediamo brevemente le prove che verranno realizzate per la caratterizzazione meccanica dei provini realizzati in vetroceramica.

2.4.1 Determinazione del modulo elastico

Il modulo di Young è una grandezza caratteristica di ogni materiale ed è definito dalla legge di Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Dove

- $\sigma = F/A$, cioè forza su superficie ed indica lo sforzo, misurato in MPa
- $\varepsilon = \Delta L / L$ cioè la variazione di lunghezza rispetto a quella iniziale; numero adimensionale che indica la deformazione

.

Per la misurazione del modulo di Young verrà effettuata un'analisi non distruttiva, che sfrutta la frequenza di risonanza del materiale attraverso la formula:

$$E = C * m * f^2$$

Dove E è il modulo di Young del materiale in esame, C è una costante che dipende dalla forma e dalla grandezza del provino, oltre che dal rapporto di Poisson, m è la massa del campione in esame e f è la frequenza fondamentale di vibrazione flessionale.

Una volta sistemato il campione sugli appoggi, si esegue la misura percuotendo con un martello a punta metallica la barretta in vetroceramica e accostando un microfono per catturare la frequenza del suono emesso.

Inserendo tutti i dati ed i valori ottenuti nel foglio di calcolo si ottiene così la misurazione del modulo di Young della vetroceramica sintercristallizzata.

2.4.2 Determinazione della durezza

La durezza è definita come la pressione di equilibrio che la superficie del solido riesce a sopportare a seguito di una sollecitazione esercitata da un oggetto più o meno appuntito detto indentatore. Le normative prevedono diverse possibili geometrie per i penetratori e ciascuno è caratterizzato da una specifica scala di durezza.

Le misure di durezza vengono generalmente effettuate utilizzando carichi da circa 1 N a circa 1 kN e indentatori con geometria Vickers, vale a dire piramidi a base quadrata con un angolo di 136° tra le facce opposte. L'area superficiale dell'impronta può essere calcolata misurandone le diagonali e risalendo all'area mediante semplici relazioni trigonometriche basate sulla geometria della punta del penetratore.

2.4.3 Determinazione resistenza a flessione

Per misurare la resistenza delle vetroceramiche non è possibile eseguire prove di trazione come per i metalli, dato che la loro intrinseca fragilità impedisce l'ancoraggio del provino alle morse del dinamometro, in quanto si potrebbero creare in queste zone delle cricature, inoltre, la particolare forma ad "osso di cane", richiesta per il provino, rende molto difficile una sua realizzazione nel caso di vetroceramiche; si rendono quindi necessarie prove di flessione per determinare i σ_f dei campioni. La forma dei provini, richiesta per questo test, è molto più semplice: devono essere dei parallelepipedi a sezione

costante con un buon grado di finitura in modo tale che difetti superficiali non inficino la prova; gli spigoli inoltre vengono leggermente smussati in modo tale da evitare che non siano presenti microcricche dovute al processo di taglio. Per la realizzazione di questa prova, le

configurazioni adottate sono essenzialmente due, ovvero il test a tre o a quattro punti,

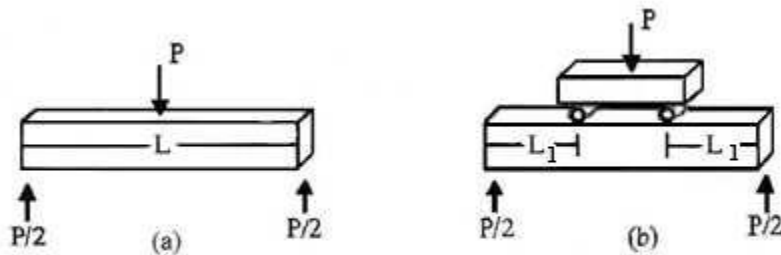


Figura 2.1 Schematizzazione della prova di flessione a tre (a) e a quattro (b) punti

In quella a tre punti il provino viene posto su due appoggi alla distanza L fra di loro, e la testa mobile, posizionata in mezzeria, a $L/2$, presenta un unico punto di contatto con la superficie del provino; con questa modalità d'esecuzione della prova, il massimo sforzo si attesta in corrispondenza della sezione di contatto fra testa mobile e provino ed il suo valore è calcolabile attraverso la seguente formula:

$$\sigma_{f,max} = \frac{M}{J} y_{max}$$

Dove:

- $\sigma_{f,max}$ è la sollecitazione di flessione massima;
- M è il momento flettente;
- J è il momento d'inerzia;
- y_{max} è la distanza massima dall'asse neutro

Con questa configurazione oltre al momento flettente, si aggiunge anche una componente di taglio allo sforzo cui è soggetto il provino.

Questa tipologia di prova però ha una forte limitazione nel fatto che sottopone un'unica sezione del materiale allo sforzo massimo, ed è quindi una prova poco rappresentativa per quanto riguarda le caratteristiche medie del materiale.

Per ovviare a ciò si preferisce in genere effettuare una prova di flessione in quattro punti, del tutto analoga alla precedente configurazione, solo che la testa mobile presenta due punti di contatto con la superficie del provino; in questo modo tutte le sezioni comprese fra questi due appoggi sono soggette allo sforzo massimo, inoltre non sono presenti sforzi di taglio (figura 2.2).

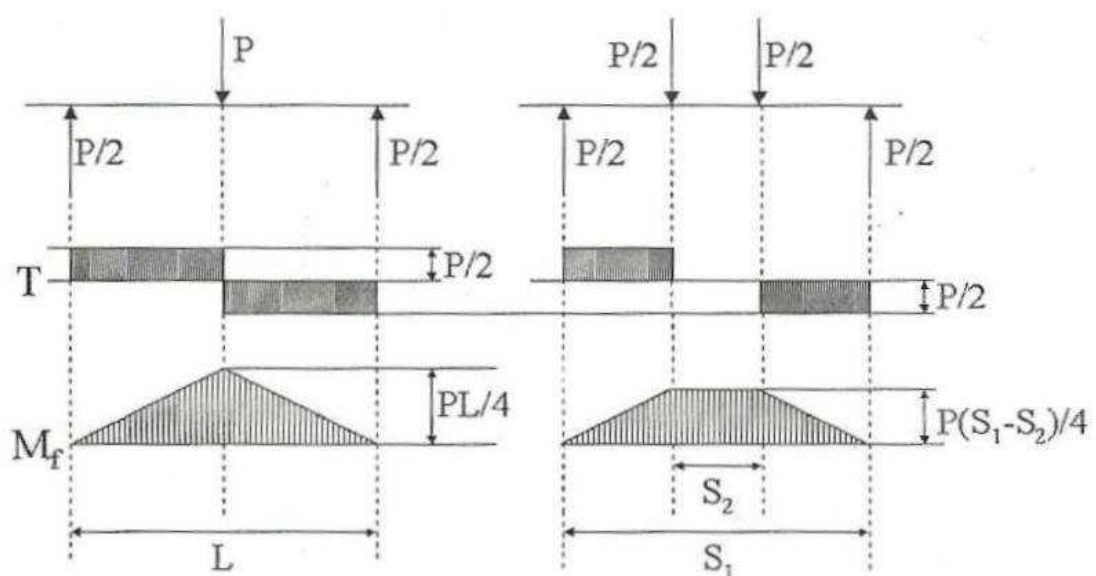


Figura 2.2 Diagrammi di flessione per prove a tre (a sinistra) e a quattro punti (immagine a destra)

La pressa idraulica che genera il carico è interfacciata con un computer che visualizza il grafico carico-spostamento della testa mobile.

Come ci si aspetta da un materiale a comportamento fragile, la rottura del campione avviene in campo elastico. Il carico che si utilizza per il calcolo della resistenza è proprio quello del picco, che corrisponde al cedimento del provino. Per ottenere i valori di resistenza meccanica dalle prove a flessione in quattro punti, tenendo conto delle caratteristiche dei provini e delle modalità di esecuzione della prova, si considera la formula:

$$\sigma_{f,max} = \frac{3 * F_{max} * (S_1 - S_2)}{2 * b * h^2}$$

Dove:

- $\sigma_{f,max}$ è la sollecitazione di flessione massima e viene misurata in MPa;
- F_{max} è la forza che ha causato il cedimento del provino;
- S_1 è la distanza fra gli appoggi su cui è sorretto il provino;
- S_2 è la distanza delle estremità della cella di carico;
- b è la larghezza del provino;
- h è l'altezza del campione in esame.

2.5 Caratterizzazione delle fasi cristalline

Come già descritto nel precedente capitolo, le vetroceramiche sono considerate materiali compositi, in quanto vi è la presenza al loro interno sia di una fase vetrosa e amorfa, sia di una fase cristallina. Verrà quindi ora illustrata la tecnica utilizzata per il riconoscimento ed identificazione delle fasi cristalline presenti.

2.5.1 Difrattometria ai raggi X (XRD)

La diffrattometria ai raggi X, conosciuta anche come XRD (*X Rays Diffraction*), consente di individuare e caratterizzare le fasi cristalline all'interno del campione. Il concetto che sta alla base di questa tecnica d'indagine è di misurare l'angolo con cui vengono diffratti i raggi X una volta che questi vanno ad incidere un campione in cui è presente una fase ordinata, in modo tale da risalire così alle distanze reticolari che provocano tale deviazione del raggio incidente.

Per compiere questa analisi il campione viene investito da un fascio di raggi X, onde elettromagnetiche con una lunghezza d'onda compresa che va dai 10^{-3} nm fino ai 10 nm, prodotti da un tubo radiogeno sotto vuoto; questo fascio, collidendo col campione, interagisce in due modi con la materia, può essere assorbito, in seguito all'interazione che

ha con gli atomi, oppure può essere diffuso, variando la direzione di propagazione delle onde. Proprio su quest'ultimo effetto si basa la tecnica di diffrazione di raggi X che analizza lo *scattering* elastico coerente, dato dalla somma di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano sui vari piani atomici. Per il manifestarsi di questa diffusione coerente delle onde, è necessario un ordine atomico, non solo a breve, ma anche a lungo raggio, caratteristica questa che si riscontra solamente nella parte cristallina delle vetroceramiche.

Il fascio che è stato diffratto si chiama: riflessione del primo ordine, ma la diffrazione si presenta anche quando la differenza della distanza percorsa dai raggi X, fra due strati di atomi adiacenti, uguaglia due lunghezze d'onda. Il fascio risultante, in quest'ultimo caso, si chiama riflessione del secondo ordine. Riflessioni di ordine maggiore si hanno ogni volta che la differenza di percorso è pari ad un multiplo intero della lunghezza d'onda, come si vede dalla Figura 2.3.

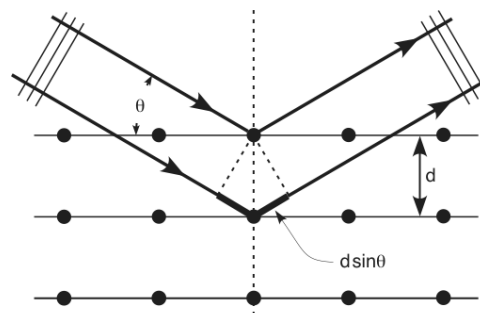


Figura 2.3 Schema illustrativo della diffrazione raggi X

L'equazione generale, equazione di Bragg, è la seguente:

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

Dove

- n è un numero intero;

- λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente;
- d è la distanza tra i piani di atomi;
- θ è l'angolo di incidenza del fascio.

L'analisi dei campioni non è stata effettuata con la configurazione classica, Bragg-Brentano, in cui la sorgente è fissa ed il rivelatore ruota ad una velocità doppia rispetto al portacampione (configurazione $\theta/2\theta$), ma con quella θ/θ ; in questa configurazione θ/θ , il portacampione, contenente la polvere, rimane fisso, mentre il tubo radiogeno e il contatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare rispetto all'orizzontale.

La radiazione generata dalla sorgente presente nell'apparecchiatura è la $\text{CuK}\alpha$, ovvero quella relativa alla transizione $\text{K}\alpha$ del rame, di lunghezza d'onda pari a $1,541874 \text{ \AA}$, confrontabile quindi con le distanze interatomiche delle fasi di nostro interesse. Una volta terminata l'analisi al diffrattometro, lo spettro ottenuto viene analizzato con il *software Match!*, dotato di un vasto *database* (PDF2) di spettri, per identificare e quantificare le fasi cristalline presenti.

2.5.2 Analisi al microscopio elettronico

L'ulteriore passo per lo studio e l'analisi della superficie è l'utilizzo di un microscopio elettronico S.E.M. (*Scanning Electron Microscope*). Esso infatti oltre ad essere relativamente semplice da usare presenta molti vantaggi rispetto per esempio a quello ottico. I principi per cui viene ottenuta l'immagine sono complessi ed è possibile ottenere una vasta gamma di effetti e informazioni che dipendono dal modo con cui lo strumento viene impostato e controllato. La superficie viene scandagliata da un fascio di elettroni fine e focalizzato, ad elevata energia, tipicamente fra i 5 ed i 40 KeV. Gli elettroni penetrano nella superficie del materiale e interagiscono con gli atomi in una varietà di urti elastici ed anelastici. Con un opportuno rivelatore vengono quindi raccolti questi segnali, la cui intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello *spot* (traccia del pennello elettronico) di un tubo a raggi catodici che nei microscopi più moderni è stato sostituito da uno schermo a cristalli liquidi. Il processo di dispersione, *scattering*, continua fino a quando gli elettroni o escono dal campione o vengono assorbiti dal materiale. Lo

scattering multiplo che avviene una volta che il pezzo è stato irradiato, deriva da un volume di materiale detto volume d'interazione le cui dimensioni sono molto maggiori rispetto a quelle dello *spot* del fascio incidente. Dall'interazione del fascio di elettroni ad alta energia con il campione si hanno una serie di segnali generati: elettroni secondari, elettroni *back scattered* o retrodiffusi, raggi X, elettroni Auger, fotoni e elettroni trasmessi. L'intensità di questi segnali dipende dalle proprietà chimico fisiche del solido e dalla topografia. Collezionando selettivamente e misurando i segnali inviati dal campione, possono essere ottenute informazioni riguardanti le proprietà e le caratteristiche della superficie.

Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (10÷50 eV) prodotti dalle zone del materiale più vicine alla superficie. Essi provengono da una profondità di pochi nanometri e derivano dagli elettroni della sonda che hanno subito urti anelastici col campione. Una parte degli elettroni incidenti (i quali vengono detti anche primari) fuoriesce dalla superficie del campione in seguito ad una deflessione a grande angolo o a più deflessioni a piccolo angolo dovute a urti elastici col campo coulombiano degli atomi del campione. Questi elettroni, detti retrodiffusi (*back scattered*), hanno subito piccole perdite di energia, quindi si assume abbiano un'energia pari a quella del fascio primario e provengono da profondità di qualche *micron*. Gli elettroni secondari sono confinati a valori energetici molto bassi (inferiori a 50 eV) mentre l'energia di quelli retrodiffusi è di tre ordini di grandezza superiore essendo, per la maggior parte di essi, pari all'energia degli elettroni primari. Infine i raggi X sono generati dalle zone più profonde del volume d'interazione ed escono dalla superficie, poiché presentano una scarsa interazione con gli atomi. Essi, avendo energie caratteristiche degli atomi da cui provengono, possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione. Gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi rivelano la topografia del provino; quest'ultimi però, essendo la loro emissione dipendente dal numero atomico, possono essere utilizzati anche per distinguere regioni che presentano diverse composizioni chimiche. L'emissione dei raggi X, come già accennato, è caratteristica degli atomi che vengono irraggiati e danno quindi informazioni chimiche sia di tipo qualitativo che quantitativo riguardanti il materiale.

La risoluzione del microscopio elettronico dipende da molti fattori fra cui due molto importanti sono: la sezione del fascio, con cui si esplora la superficie del campione, e le caratteristiche del *Cathode Ray Tube* (C.R.T.) su cui viene registrata l'immagine finale.

Un minore diametro del fascio consente una migliore risoluzione; dimensioni queste che dipendono dal tipo di filamento utilizzato per generare gli elettroni e dalle caratteristiche delle lenti elettromagnetiche del microscopio. Sia la forma che le dimensioni dello *spot* sono soggette ad aberrazione sferica e cromatica. L'ingrandimento è determinato semplicemente dal rapporto fra le dimensioni lineari dell'immagine sul C.T.R. e quelle della zona esplorata sul campione. Dato che le dimensioni dell'C.T.R. sono fisse, l'ingrandimento dipende solamente dalle dimensioni dell'area scansionata dal fascio elettronico. L'intervallo dei possibili ingrandimenti è molto ampio, compreso fra circa i 5x e i 250.000x. La caratteristica di maggior pregio che offre il microscopio elettronico, dal punto di vista topografico, è l'ampia profondità di campo che offre sulla superficie del campione in esame; questa è inversamente proporzionale all'ingrandimento e all'angolo di convergenza che a sua volta è influenzato dall'angolo d'apertura delle lenti dell'obbiettivo e dalla distanza di lavoro, che è la lunghezza che separa la lente dell'obbiettivo dal campione. Le indagini effettuate sui provini sono state effettuate però attraverso l'ESEM, acronimo per *Environmental Scanning Electronic Microscope*. Si tratta di una evoluzione del microscopio elettronico a scansione, poiché permette la presenza di un ambiente a basso vuoto nella camera del campione. Considerando che tutti i microscopi elettronici operano in alto vuoto, l'ESEM ha aggiunto quindi una nuova dimensione alla microscopia elettronica con enormi vantaggi. I campioni non conduttivi infatti non richiedono le tecniche di preparazione, utilizzate per il SEM, per rendere la superficie conduttiva. In questi casi infatti era necessario depositare un sottile strato d'oro o un rivestimento di carbonio, andando a modificare la superficie tal quale del provino da esaminare. Grazie all'ESEM, operando a pressioni di 0,68 Torr, i campioni possono essere esaminati più velocemente e facilmente, evitando complessi e lunghi metodi di preparazione, con il vantaggio inoltre di non dover modificare la superficie originale del campione.

2.6 Analisi termica differenziale

L'analisi termica differenziale (DTA *Differential Thermal Analysis*) è un metodo particolarmente indicato per studiare trasformazioni endotermiche ed esotermiche di un determinato materiale.

L'analisi termica differenziale misura la differenza di temperatura ΔT , che s'instaura tra un campione ed un riferimento inerte, al variare della temperatura nel tempo. Si ottiene quindi una curva, come si vede in figura 2.1, dove, in corrispondenza di una trasformazione chimico-fisica nel campione, si registra un picco di massimo o minimo. In ordinata, invece che una differenza di temperature, ci troviamo una differenza di potenziale; lo strumento, grazie all'ausilio di alcune termocoppie, traduce il segnale relativo alla differenza di temperatura fra il provino in esame ed il riferimento, quest'ultimo non deve subire alcuna trasformazione nell'intervallo di temperatura d'indagine.

La DTA è in grado di fornire informazioni qualitative, sui processi chimico-fisici che hanno luogo nel campione:

- la temperatura alla quale avvengono eventi termici;
- la natura dell'evento termico, ovvero se si tratta di un processo endotermico o esotermico.

Con questa tecnica, si vuole identificare principalmente la temperatura alla quale avviene la cristallizzazione delle polveri; essendo un processo che sviluppa calore, ovvero un processo esotermico, il picco sarà rivolto verso il basso.

2.7 Leaching test

Questo test è stato effettuato secondo le prescrizioni della norma in vigore EN 12457. Questa analisi consente di stabilire se il rilascio di elementi inquinanti da parte della vetroceramica da analizzare è inferiore al limite previsto per legge.

Per realizzare la prova è necessario frantumare il campione da analizzare in modo da ottenere 5 g di polvere con granuli inferiori a 4 mm; successivamente sono stati posti in una provetta contenente 50 ml di acqua distillata, al cui interno è stata collocata un'ancora magnetica, e posta sull'agitatore magnetico, dove la soluzione è mantenuta in agitazione per 24 ore; non è necessario che l'agitazione sia elevata, è sufficiente mantenere in movimento i frammenti per eliminare eventuali film passivanti presenti sulla superficie dei pezzi. Passate le 24 ore, la soluzione viene filtrata utilizzando un filtro da 8 μm . La soluzione ottenuta dal leaching test passa all'analisi chimica ICP, che fornisce le quantità di elementi presenti in soluzione, da confrontare con i limiti imposti dalla normativa.

Capitolo 3

Sinterizzazione di ceramiche a base di Fly Ash e Boron Waste

Lo scopo di questo progetto è cercare d'ottenere un materiale, da utilizzare come rivestimento esterno, a partire da scarti industriali (minerale di boro e fly ash da termovalorizzatori), con caratteristiche meccaniche paragonabili ai prodotti oggi disponibili in mercato.

3.1 Introduzione

Il boro (B) è un metalloide trivalente, non si trova libero in natura e il suo composto più importante dal punto di vista economico è il tetraborato di sodio decaidrato $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, o borace, che viene usato ampiamente in detersivi, disinfettanti, oltre che nell'industria ceramica dove viene usato nella produzione di smalti, ed usato come ossido formatore nella produzione di vetro borosilicato (vetro Pyrex).

Altri utilizzi del boro sono:

- a causa del suo colore di fiamma verde, il boro amorfo è usato nei fuochi d'artificio;
- l'acido borico è un importante composto usato nei prodotti tessili e in medicina (in soluzione diluita) come blando antisettico per uso esterno;
- il boro-10 è utilizzato nel controllo dei reattori nucleari, come schermo contro le radiazioni e nel rilevamento dei neutroni;
- viene utilizzato per il drogaggio di tipo p del silicio.

- gli idruri complessi di boro (borani) o di boro e carbonio (carborani) si ossidano facilmente e liberano una considerevole quantità di energia perciò sono studiati come possibile carburante per razzi.

Sono infine da citare i boruri metallici, ottenibili in genere per combinazione diretta del boro con un altro elemento chimico ad alte temperature. Si tratta di sostanze altamente refrattarie, con elevato punto di fusione (in genere superiore a i 2000 gradi centigradi) e per tale ragione trovano impiego nella costruzione di crogioli, camicie di camere di combustione, parti di turbine sottoposte a sollecitazioni termiche continue e strumenti da taglio ad alte velocità

Gli Stati Uniti d'America e la Turchia sono i più grandi produttori di boro il quale non è presente in natura nella sua forma elementare ma si trova combinato nel borace, nella sassolite, nella colemanite, nella kernite, nell'ulexite e nei borati. L'attività estrattiva di questi minerali porta all'accumulo di grosse quantità di materiale inerte il quale per essere smaltito deve essere stoccato in discarica, come generalmente avviene per tutti i materiali provenienti da attività estrattive e dall'edilizia; questi minerali di scarto, oltre ad essere composti da silice e ossido di calcio, contengono comunque una percentuale considerevole di boro, non utilizzabile per fini commerciali, perciò è possibile sfruttarli per la creazione di nuove vetroceramiche.

3.2 I^a generazione di campioni

Le ceramiche prodotte in questo studio, sono state ottenute da due miscele ternarie costituite da fly ash, scarti minerari di boro, vetro soda – lime da rifiuti (SLG) e, ciò che le diversifica, è soltanto la percentuale in peso dei componenti, per semplicità le due miscele vengono identificate come A e B; per quanto riguarda la miscela A essa è costituita da un 30% di fly ash, 30% boron waste e 40% di vetro soda – lime, mentre B è composta da 30% fly ash, 20% boron waste e 50% vetro soda – lime.

Nella Tabella 3.1 sono riportate le corrispettive composizioni chimiche delle materie prime, dove si può notare che la fly ash è essenzialmente costituita da silice e allumina, e da percentuale di ossido di ferro da non trascurare in quanto il ferro potendo assumere due stati d'ossidazione, Fe^{2+} e Fe^{3+} , al variare della temperatura permette il rilascio di ioni

ossigeno i quali posso portare alla formazione di microporosità o addirittura possono agire come agenti schiumanti; nel boron waste è presente una grande quantità di ossido di calcio perciò è opportuno, prima di utilizzarlo, sottoporlo ad un trattamento di calcinazione per eliminare gli elementi volatili e soprattutto l'acqua di cristallizzazione; nel nostro caso si è effettuato un trattamento a 500 °C per due ore previa macinazione della polvere in un mulino a palle per 30 minuti a 300 rpm.

Tabella 3.1 Percentuali in massa dei vari ossidi costituenti le materie prime

	FA	BW	SLG
SiO ₂	49,4	16,1	71,6
Na ₂ O	0,9	0,22	13,5
K ₂ O	1,4	0,51	0,4
MgO	1,6	6,91	3,9
CaO	8,9	26,41	9
SrO		1,23	
Al ₂ O ₃	22,7	0,89	1
Fe ₂ O ₃	7,4	0,11	0,1
TiO ₂	1,1		
B ₂ O ₃	0	19,67	
others	5,3		0,5
LOI	1,3	27,98	

3.2.1 Misure di densità

Una volta completata la preparazione dei campioni con le due differenti formulazioni, sono stati posti in forno per il processo di sinterizzazione, a differenti temperature, con un tempo di permanenza di 30 minuti, successivamente è stata misurata la densità apparente di tre campioni per ogni temperatura attraverso il principio d'Archimede; in Tabella 3.2 sono riportati i valori medi.

Tabella 3.2 Valori di densità a differenti temperature

Temperatura di cottura (°C)	Densità (g/cm ³)	
	Mix A	Mix B
800	1,86 ± 0,03	1,84 ± 0,01
850	1,99 ± 0,02	1,87 ± 0,02
900	2,28 ± 0,07	1,9 ± 0,02
950	2,18 ± 0,05	1,89 ± 0,06
1000	2,17 ± 0,09	2,08 ± 0,05
1050	1,74 ± 0,06	1,56 ± 0,05

Da questi test si denota un leggero incremento della densità all'aumentare della temperatura, dovuto al miglioramento del flusso viscoso durante la sintercristallizzazione; da questi bassi valori si può già ipotizzare un materiale con porosità interna; alla massima temperatura si è riscontrato un andamento opposto, un notevole calo della densità, auspicabile ad un eccessivo rilascio di elementi volatili causando elevata porosità.

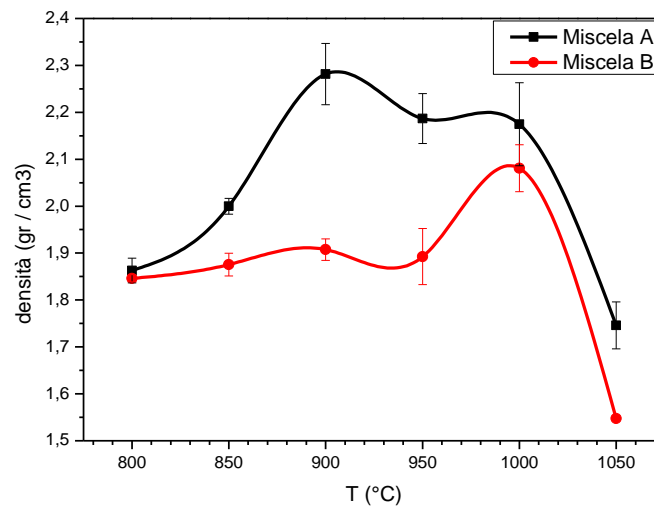


Grafico 3.1 Andamento della densità al variare della temperatura

3.2.2 Assorbimento d'acqua

Il test d'assorbimento d'acqua è la prova più importante per questo tipo di materiale, in quanto questa ceramica verrà utilizzata per la produzione di piastrelle da usare come rivestimenti esterni, perciò il quantitativo d'acqua che può assorbire deve essere molto basso, altrimenti nei periodi invernali si andrà incontro a formazione di ghiaccio con la possibile rottura del rivestimento; da normative l'assorbimento d'acqua massimo, per ceramiche d'uso esterno, è del 2%. In Tabella 3.3 sono riportati i corrispettivi valori medi dati dalle misurazioni di tre campioni per ogni temperatura.

Tabella 3.3 Percentuali d'assorbimento d'acqua miscela A e B al variare della temperatura

T (°C)	% wa A	% wa B
800	22,1 ± 1,8	17,7 ± 0,4
850	27,6 ± 0,2	19,1 ± 5,1
900	28,3 ± 0,5	19,4 ± 3,6
950	30,6 ± 0,8	27,8 ± 1,9
1000	12,7 ± 6,9	24,4 ± 0,6
1050	5,3 ± 0,7	

Si può notare, per entrambe le miscele, un incremento della percentuale d'assorbimento all'aumentare della temperatura soprattutto tra 800°C e 950°C, che può essere giustificato dal fatto che lo scorrimento viscoso delle particelle è ancora abbastanza limitato in questo intervallo di temperature, portando ad avere un materiale molto poroso; la miscela B, che è costituita da una percentuale in massa maggiore di vetro soda – lime, presenta, a parità di temperatura, un minor assorbimento d'acqua in quanto il vetro, permettendo uno scorrimento viscoso più elevato, riesce a ridurre leggermente la porosità. Inoltre è possibile che durante la sinterizzazione ci sia un rilascio di sostanze volatili, per esempio la decomposizione di carbonato di calcio, oppure la perdita dell'acqua di cristallizzazione, portano alla formazione di porosità superficiale.

Da questo primo test si nota comunque un vantaggio per quanto riguarda la miscela A, la quale mostra una diminuzione drastica della percentuale d'assorbimento d'acqua alla

massima temperatura utilizzata nel nostro studio, dovuta ad una migliore densificazione. La maggior presenza di vetro nella miscela B, non permette al materiale di raggiungere bassi valori d'assorbimento in quanto si riscontra una tendenza alla formazione incontrollata di porosità; questo aspetto negativo porta a considerare la miscela B non perfettamente idonea al progetto.

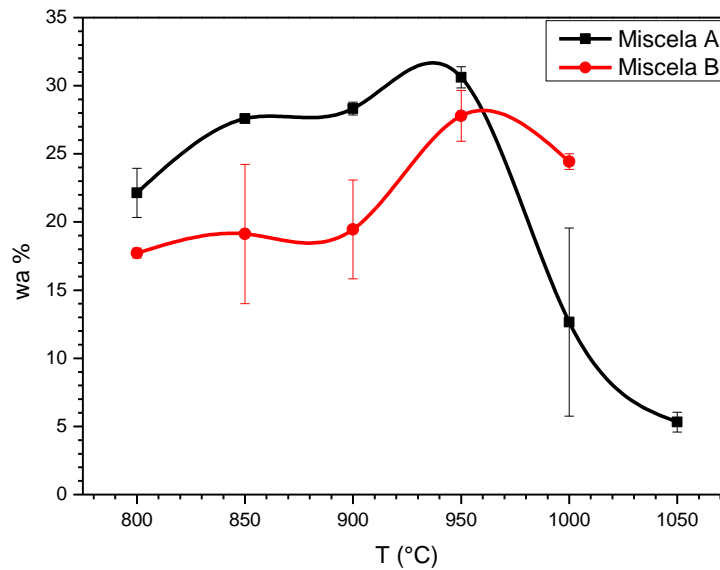


Grafico 3.2 Andamento assorbimento d'acqua al variare della temperatura

3.3 II^a generazione di campioni

Osservando i campioni ottenuti con entrambe le miscele si è notato che il materiale presentava un aspetto “granuloso”, costituito da tanti agglomerati bianchi, come se durante la cottura fosse avvenuta una segregazione con formazione di grossi grani; effettuando un'analisi ai raggi X non si è riscontrata la presenza di una particolare fase che potesse spigare tale fenomeno, perciò è stato ipotizzato che fosse dovuto ad una cattiva miscelazione. Inizialmente le materie prime venivano mescolate ad umido con l'aiuto di un agitatore meccanico, ora, per migliorare il procedimento, il tutto è stato posto in un mulino a palle per 30 minuti a 450 rpm.

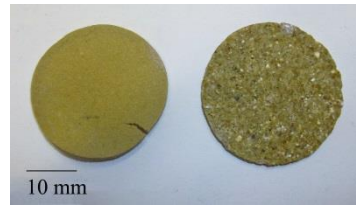


Figura 3.2 Confronto tra campioni di miscela A: a sx con macinazione, a dx senza macinazione

Come si può vedere in Figura 3.1 c'è stato un cambiamento radicale nell'aspetto del materiale risultando molto più omogeneo; questo fa ben sperare anche in un miglioramento nelle proprietà fisico - meccaniche, soprattutto per l'assorbimento d'acqua.

3.3.1 Misure di densità

Attraverso il principio d'Archimede sono state ricavate le densità dei nuovi campioni; in Tabella 3.4 sono riportati i valori medi, ricavati da tre campioni.

Tabella 3.4 Densità al variare della temperatura

Temperatura (°C)	Densità (g/cm ³)	
	Mix A	Mix B
800	1,85 ± 0,12	1,98 ± 0,10
850	1,90 ± 0,03	1,92 ± 0,09
900	1,99 ± 0,03	1,87 ± 0,07
950	2,12 ± 0,09	2,04 ± 0,06
1000	2,33 ± 0,04	2,13 ± 0,04
1050	2,32 ± 0,01	2,04 ± 0,01

L'ulteriore macinazione ha portato ad una migliore interazione con le particelle, permettendo d'ottenere delle densità più alte, crescenti all'aumentare della temperatura, per entrambe le miscele. L'incremento della densità dei campioni sta ad indicare una riduzione della porosità interna del materiale, perciò si aspetta un miglioramento anche per quanto riguarda l'assorbimento d'acqua.

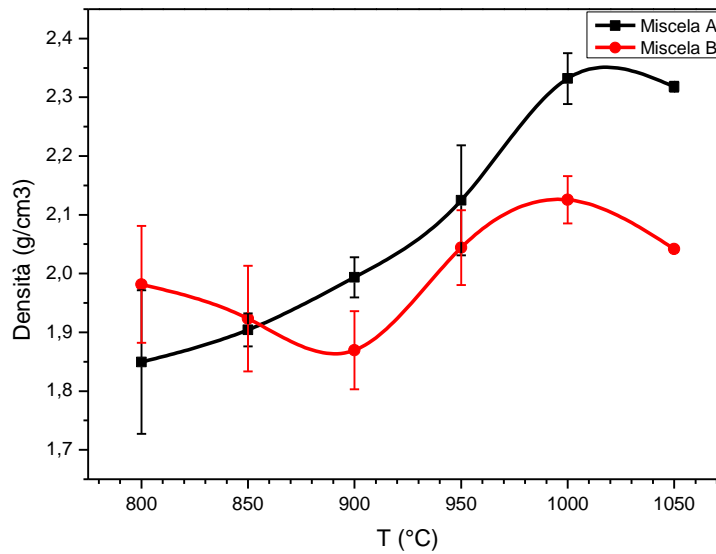


Grafico 3.3 Andamento densità al variare della temperatura

3.3.2 Assorbimento d'acqua

Nella Tabella 3.5 e nel Grafico 3.4 sono riportati i valori delle prove dell'assorbimento d'acqua per entrambe le miscele, effettuate sui nuovi campioni.

Tabella 3.5 Percentuali d'assorbimento d'acqua al variare della temperatura

T (°C)	% wa A	% wa B
800	16,8 ± 2,9	13,1 ± 0,7
850	24,2 ± 1,3	15,6 ± 1,7
900	23,5 ± 1,1	18,2 ± 0,5
950	23,9 ± 0,7	22,3 ± 1,3
1000	19,9 ± 1,1	24,0 ± 0,1
1050	1,3 ± 0,7	15,7 ± 0,7

I dati riportati dimostrano quanto sia cambiato il materiale oltre all'aspetto estetico anche dal punto di vista funzionale, infatti tutti i valori sono nettamente inferiori rispetto alla prima generazione di campioni ed un aspetto importante è che alla temperatura di

1050°C, per la miscela A, si sia raggiunto l'obiettivo d'avere un assorbimento inferiore del 2%.

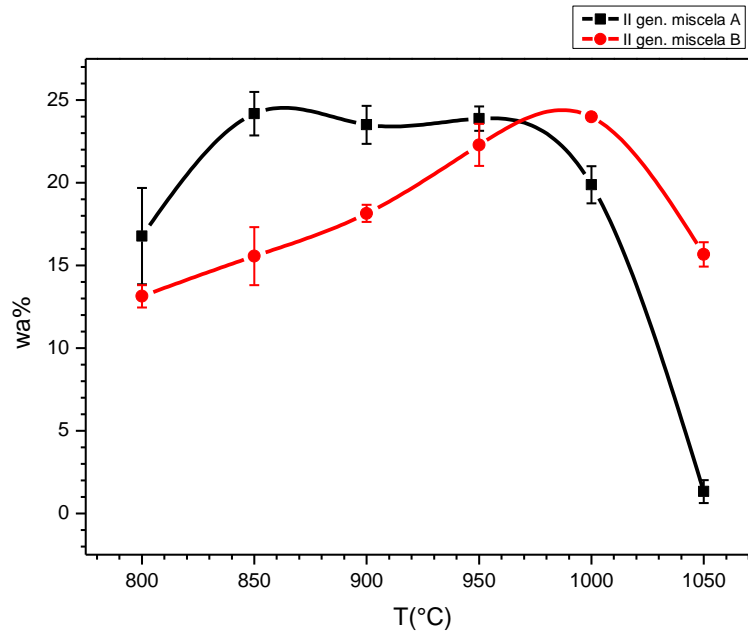


Grafico 3.4 Andamento al variare della temperatura dell'assorbimento d'acqua

A basse temperature si nota un andamento migliore per la miscela B, la quale presenta valori più bassi ma crescenti all'aumentare della temperatura, mentre per la miscela A i valori si mantengono pressappoco costanti; a questo punto si può considerare la vetroceramica ottenuta a 1050°C, con la miscela A, come il materiale ottimale utilizzabile così com'è.

3.4 Ceramiche con fritta in bulk

Per cercare di migliorare le prestazioni delle vetroceramiche, quindi cercare di ridurre la porosità aperta, si è valutata la possibilità d'introdurre nella composizione una percentuale di fritta ricavata dalla vetrificazione della nostra miscela di partenza, in questo modo dovremmo favorire il flusso viscoso del materiale durante la cottura. Si sono quindi realizzate due nuove serie di campioni per ogni miscela, introducendo

rispettivamente il 5% e il 10% di fritta; osservando le caratteristiche dei campioni precedenti, si è stato valutato sconveniente lo studio su campioni ottenuti a temperature inferiori a 900°C, poiché tali campioni possiedono assorbimenti d'acqua ancora troppo elevati, ciò significa che presentano una porosità troppo alta, portando ad avere un materiale con scarse proprietà fisiche e meccaniche.

3.4.1 Misure di densità

Attraverso il principio d'Archimede sono state ricavate le densità dei nuovi campioni, riportate in Tabella 3.6

Tabella 3.6 Densità al variare della temperatura per miscela A e B con fritta in bulk

Temperatura di cottura (°C)	Densità (g/cm ³)			
	Mix A 5%	Mix A 10%	Mix B 5%	Mix B 10%
900	1,90 ± 0,01	1,95 ± 0,14	1,95 ± 0,02	1,90 ± 0,01
950	2,08 ± 0,11	2,13 ± 0,09	2,07 ± 0,01	2,00 ± 0,01
1000	2,38 ± 0,06	2,32 ± 0,05	2,11 ± 0,04	2,29 ± 0,32
1050	2,28 ± 0,03	2,32 ± 0,04	1,92 ± 0,03	2,36 ± 0,34

Come meglio si osserva nel Grafico 3.5, l'aver introdotto una percentuale di materiale vetrificato porta ad un aumento dei valori di densità, con la corrispettiva diminuzione della porosità del materiale già a basse temperature, in quanto la fritta aiuta molto il flusso viscoso del materiale portando ad una maggiore densificazione.

La miscela A è caratterizzata da un andamento crescente all'aumentare della temperatura con valori molto simili sia con il 5% che con il 10% di fritta nella composizione, mentre in B si notano miglioramenti, con andamento simile alla miscela A, solamente nella variante con il 10% di fritta.

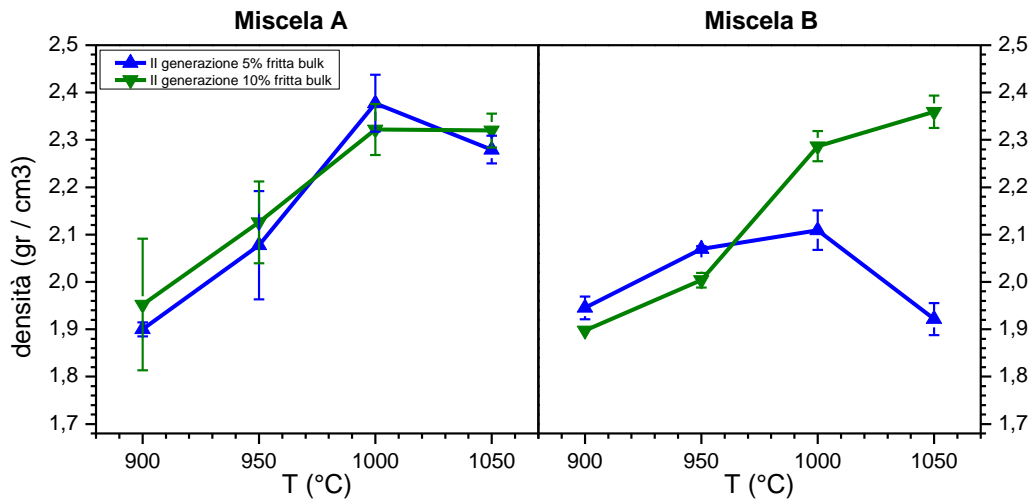


Grafico 3.5 Andamento della densità per composizione A e B con 5 e 10% di frittina in bulk

L'incremento del flusso viscoso, oltre ad aumentare la densità, mi permette d'avere, soprattutto alla temperatura massima una superficie molto greificata, perciò con piccola porosità aperta, aspetto molto importante per il successivo test d'assorbimento d'acqua. Una considerazione negativa: questi campioni, all'aumentare del quantitativo di materiale vetroso introdotto, sono caratterizzati da un'eccessiva deformazione, con un grande ritiro e rigonfiamento soprattutto nelle alte temperature.

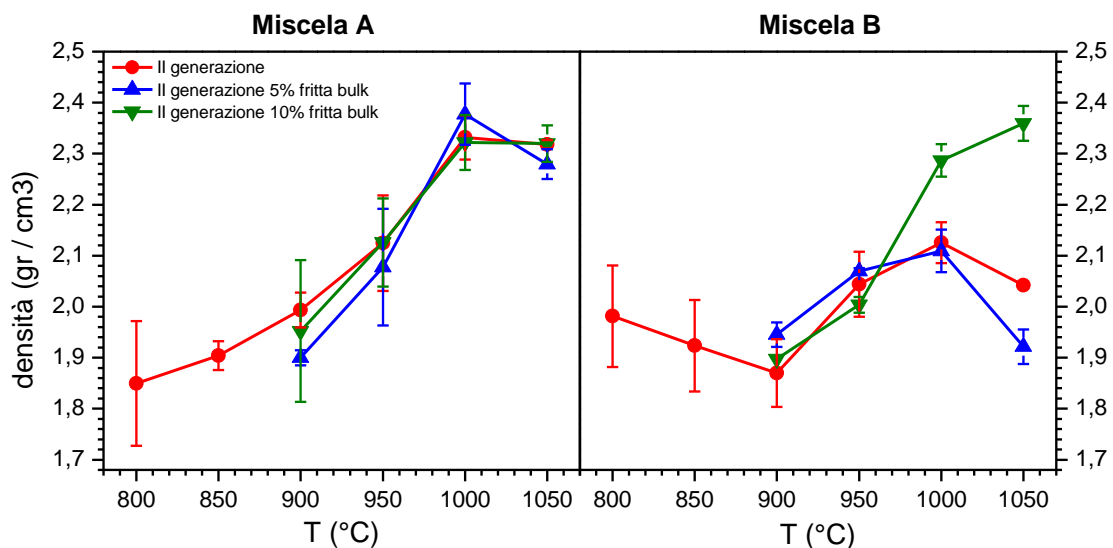


Grafico 3.6 Andamento della densità per composizione A e B con 5 e 10% di frittina in bulk

Nel Grafico 3.6 vengono rappresentate tutte e tre le tipologie di campioni osservando che nella composizione A hanno tutte un andamento simile, raggiungendo valori molto simili

tra loro, mentre nella B ci sono degli andamenti abbastanza diversi e ritroviamo valori simili, alla prima composizione, solamente con l'aggiunta in miscela del 10% di fritta.

3.4.2 Assorbimento d'acqua

L'aggiunta di fritta ha permesso d'avere un materiale con una minor porosità aperta ad alte temperature perciò ci si aspetta dei valori bassi per quanto riguarda l'assorbimento; in Tabella 3.7 sono riportate le percentuali per entrambe le miscele.

Tabella 3.7 Percentuali d'assorbimento d'acqua al variare della temperatura

Temperatura di cottura (°C)	w.a %			
	Mix A 5%	Mix A 10%	Mix B 5%	Mix B 10%
900	21,4 ± 0,5	24,8 ± 2,3	15,5 ± 1,00	19,4 ± 0,1
950	26,9 ± 2,00	29,7 ± 2,1	23,7 ± 0,9	25,3 ± 0,1
1000	28,3 ± 1,1	28,3 ± 0,8	25,2 ± 0,1	25,7 ± 0,2
1050	0,2 ± 0,1	1,5 ± 1,3	1,8 ± 0,3	2,6 ± 1,4

Nonostante la fritta abbia dato un grosso contributo allo scorrimento delle particelle durante la fase di cottura, i valori di assorbimento sono ancora molto alti soprattutto alle basse temperature; può essere giustificato dal fatto che durante la cottura ci siano reazioni chimiche tra gli elementi che portano al rilascio di sostanze volatili, generando quindi porosità superficiale la quale va a penalizzare la vetroceramica.

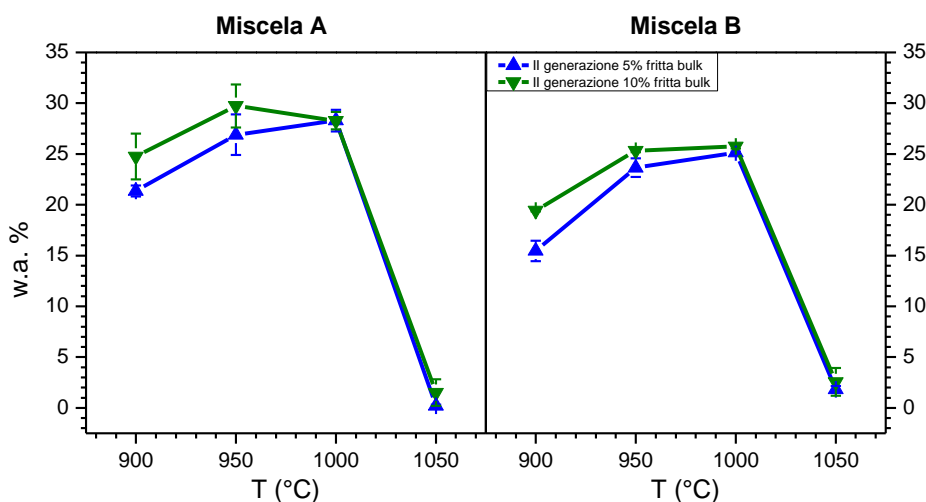


Grafico 3.7 Assorbimento d'acqua miscela A e B con il 5% e il 10% di fritta in bulk

Un notevole miglioramento lo si è ottenuto alla temperatura di 1050°C, dove la percentuale è sotto al 2%, condizione ottimale per l'utilizzo di vetroceramiche come rivestimento esterno; infatti i campioni mostrano una superficie molto greificata e quindi quasi impermeabile. Questo è essenzialmente dovuto all'aggiunta di materiale vetroso in miscela che permette un maggior scorrimento durante il processo di sinterizzazione riducendo la porosità del materiale, giustificando quindi l'aumento di densità.

3.5 Analisi spettri di diffrazione

L'analisi diffrattometrica a raggi X consente di conoscere quali sono le fasi presenti nei campioni e quindi sapere come varia la sintercritallizzazione di questi materiali in funzione delle diverse composizioni chimiche e delle diverse temperature di cottura, perciò sono stati realizzati dei grafici che confrontano, a parità di temperatura, gli spettri delle diverse vetroceramiche.

Nella Figura 3.2 sono confrontati i diffrattogrammi delle vetroceramiche di composizione A e B, i cui campioni sono stati realizzati a 800°C; risulta subito evidente la presenza di elevato rumore di fondo, il quale denota la presenza di una discreta quantità di materiale amorfo.

Negli spettri sono comunque presenti picchi abbastanza intensi e questo significa che già a questa temperatura si genera una modesta quantità di fase cristallina. La wollastonite risulta essere la fase predominante nella composizione A mentre in B domina la gismondine, un alluminosilicato di calcio idrato ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$); i due spettri sono molto simili tra loro quindi, a questa temperatura, non ci si aspetta delle grosse differenze tra le due ceramiche. La presenza di cristobalite nella composizione A non è un aspetto positivo in quanto questa fase può subire delle trasformazioni che comportano una notevole variazione di volume e quindi portare alla formazione di cricche.

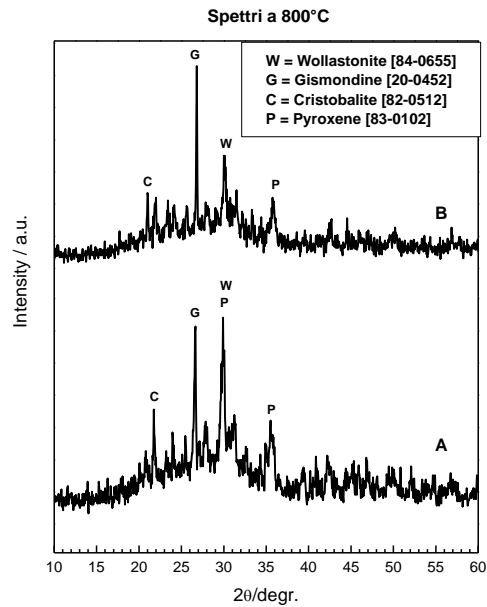


Figura 3.3 Confronto spettri a 800°C per la composizione A e B

Passando a 850°C si osservano delle variazioni nelle fasi presenti rispetto ai campioni precedenti: un aumento dell'intensità dei picchi caratteristici della wollastonite in entrambe le composizioni, ad indicare un maggiore concentrazione di quest'ultima fase, inoltre si nota una diminuzione del picco della gismondine, con sua successiva scomparsa per temperature più alte; unico aspetto negativo di queste vetroceramiche è la continua presenza di cristobalite.

Come si nota in Figura 3.3 questi campioni presentano un maggior grado di cristallinità rispetto ai precedenti, evidenziato dal minor rumore di fondo nei diffrattogrammi; il quantitativo di materiale amorfo sarà sempre minore nei successivi campioni a più alta temperatura. Le due composizioni presentano lo stesso tipo di fasi cristalline, l'unica differenza che si può notare è che la miscela A presenta una minor concentrazione di cristobalite; quindi le differenti proprietà fisiche delle due vetroceramiche non sono d'attribuite alla loro fase cristallina.

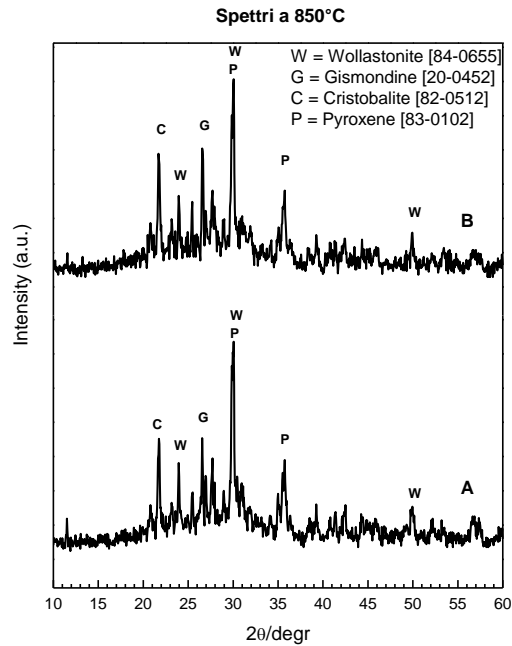


Figura 3.4 Confronto spettri a 850°C per la composizione A e B

In Figura 3.4 vengono rappresentati sei differenti spettri, per campioni entrambi cotti a 900°C, costituiti da variazioni sulle miscele di partenza; i diffrattogrammi sono molto simili tra loro, infatti hanno tutti le stesse fasi cristalline, quello che cambia è soprattutto la concentrazione di wollastonite nelle varie composizioni. Le varianti contenenti il 5% e il 10% di fritta in bulk dimostrano che, l'aver introdotto un percentuale vetrosa nella composizione, aiuta molto il flusso viscoso del materiale portando ad una migliore interazione tra le particelle già a “basse” temperature (il picco di wollastonite, rispetto alle miscele originali, è molto più intenso).

Tra i due gruppi di spettri non ci sono significative differenze, la composizione A e B hanno lo stesso comportamento ed aspetto, soprattutto se si confrontano le formulazioni aventi la fritta in bulk, mentre osservando la composizione originale si nota che B presenta un maggior sviluppo di fasi cristalline, in quanto è costituita da una maggiore percentuale in massa di vetro soda – lime; a parte questa leggera differenza, ci si aspetta

che entrambe le due vetroceramiche, abbiano un comportamento meccanico molto simile.

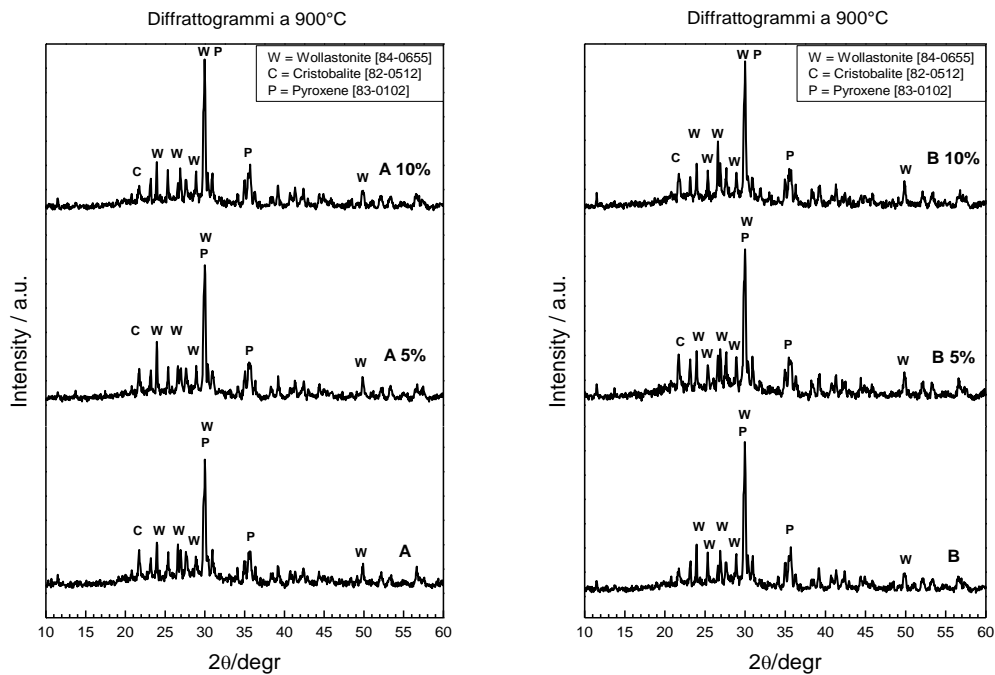


Figura 3.5 Diffratogrammi a 900°C per le composizioni A e B originali e con frittta in bulk

A 950°C, come dimostrato in Figura 3.5, non ci sono grandi cambiamenti nei vari campioni; le miscele contenenti la frittta al loro interno presentano una maggiore quantità di fase cristallina, costituita sempre da wollastonite e piccoli quantitativi di pyroxene.

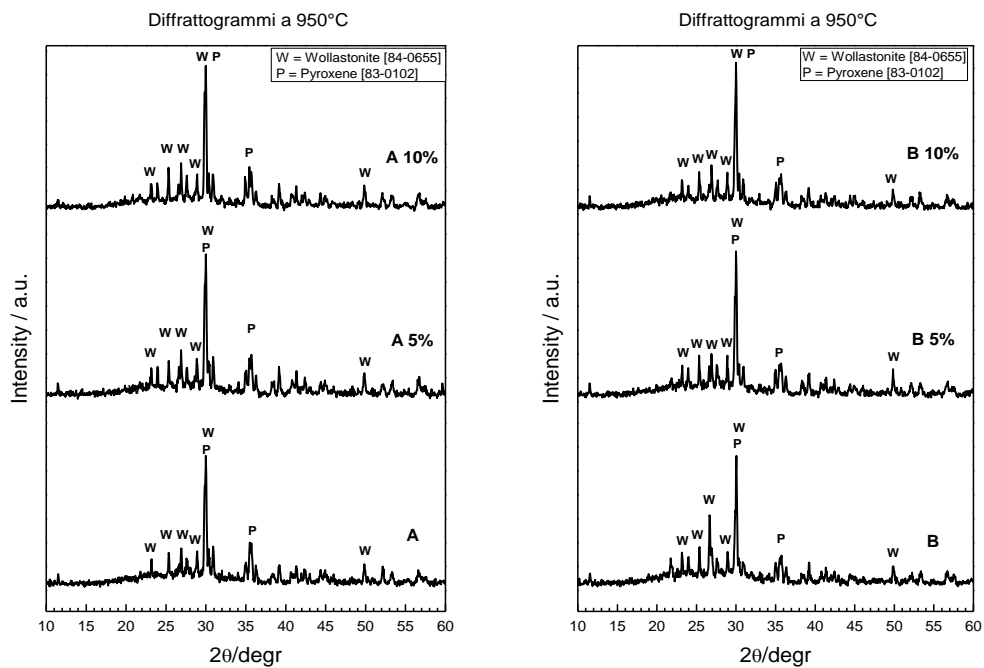


Figura 3.6 Diffratogrammi a 950°C di A e B con rispettive varianti contenenti frittta in bulk

Il contributo della fritta nel migliorare il flusso viscoso del materiale durante il trattamento di sinterizzazione, si riscontra anche a 950°C, sebbene in misura inferiore rispetto ai campioni precedenti, portando ad un maggiore sviluppo di wollastonite rispetto per esempio alle formulazioni originali. Il passaggio da 900°C a 950°C incrementa sicuramente le proprietà meccaniche del materiale in quanto è presente maggior fase cristallina, inoltre si nota la scomparsa della cristobalite.

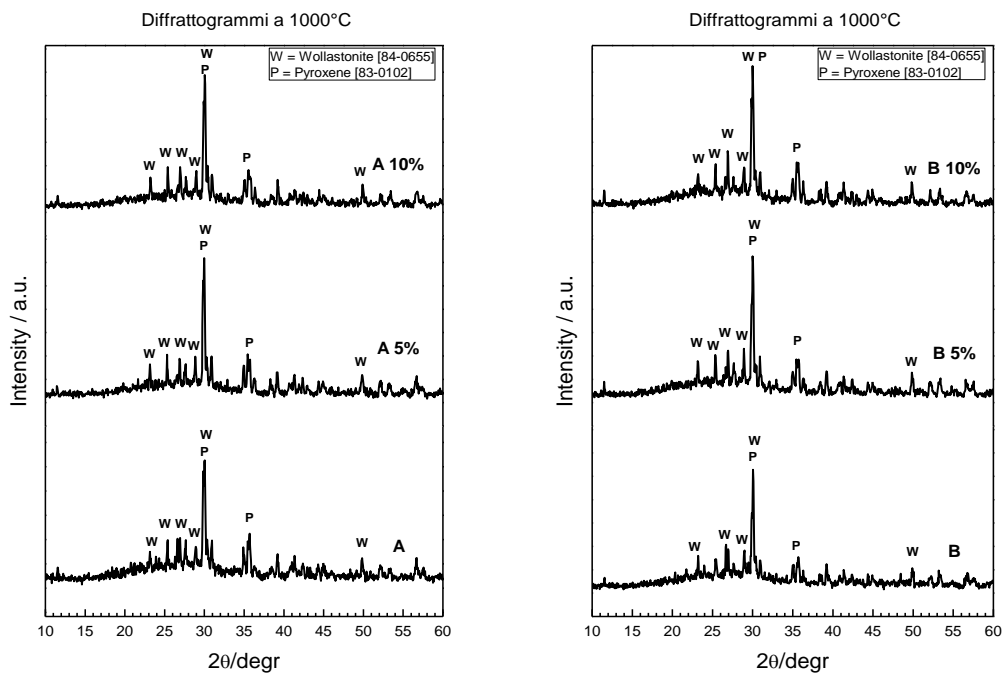


Figura 3.7 Diffratogrammi a 1000°C delle composizioni A e B con rispettive varianti contenenti fritta in bulk

Nei restanti campioni, trattati a 1000 e 1050°C, non si riscontrano cambiamenti considerevoli: sono presenti le stesse fasi cristalline, in concentrazione simile per entrambe le due temperature di cottura; anche in questo caso si può notare un miglior sviluppo cristallino, nei campioni ai quali è stato aggiunto materiale vetroso al loro interno.

Confrontando i diversi sinterizzati, soprattutto per quanto riguarda l'assorbimento d'acqua, si riscontrano risultati ottimali soltanto quando viene effettuato un trattamento termico a 1050°C, per entrambe le composizioni infatti la superficie dei campioni risulta molto greificata; inoltre osservando i diffratogrammi, si nota che in queste condizioni è presente una fase cristallina molto sviluppata con un grande quantitativo di wollastonite. Un aspetto negativo di questi campioni è l'elevato ritiro, la presenza di grosse distorsioni

e rigonfiamenti; questo fatto si nota molto soprattutto nei campioni ai quali è stato aggiunto il 5% e il 10% di fritta.



Figura 3.8 A sinistra campione con miscela A, a destra campione con 5% di fritta in bulk

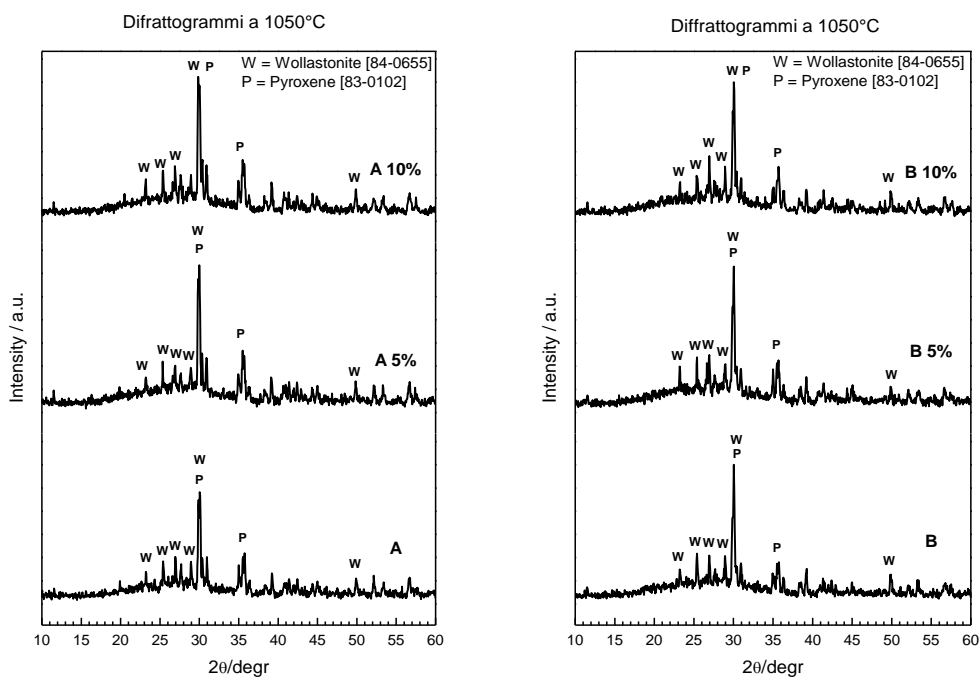


Figura 3.9 Diffrazzogrammi a 1050°C delle composizioni A e B con rispettive varianti contenenti fritta in bulk

Il materiale a 1050°C presenterà sicuramente le migliori proprietà meccaniche rispetto ai provini che hanno subito un trattamento a temperature inferiori, ma gioca un ruolo importante anche la stabilità dimensionale, perciò si propone di studiare campioni ottenuti a temperatura più bassa e confrontarli con le vetroceramiche a 1050°C. Valutando sia deformazione che assorbimento d'acqua si è riscontrato che i campioni, di composizione A senza aggiunta di fritta, a 950°C costituiscono un giusto compromesso, in quanto presentano basse deformazioni ed una fase cristallina ben sviluppata, quindi buone proprietà meccaniche.

Tabella 3.8 Assorbimento d'acqua campioni a 950°C

Campioni a 950°C	w.a %
Composizione A	23,9 ± 0,7
Composizione A con 5% fritta bulk	26,9 ± 2,00
Composizione A con 10% fritta bulk	29,7 ± 2,1

Come mostrato nella Tabella 3.8 l'assorbimento d'acqua resta molto elevato, una soluzione potrebbe essere quella di creare uno smalto d'applicare, sotto forma di polvere, sulla superficie del campione verde; come smalto si userà la fritta ottenuta precedentemente dalla vetrificazione della miscela A.

3.6 Proprietà meccaniche

3.6.1 Modulo elastico

In Tabella 3.9 è riportato il valore medio del modulo elastico, di provini di composizione A cotti a 950°C e 1050°C; le misure sono state eseguite mediante misurazione della frequenza di risonanza.

Tabella 3.9 Modulo elastico E

Temperatura di cottura [°C]	Modulo Elastico E [GPa]
1050 I ^a	40,4 ± 2,7
950 II ^a	22,1 ± 0,5
950 II ^a 5% fritta bulk	24,8 ± 1,3
1050 II ^a	62,7 ± 1,7

Le ceramiche sono caratterizzate da valori molto diversi, come ci si poteva aspettare, infatti a 950°C il materiale si presenta ancora molto poroso e poco densificato; a 1050°C il modulo elastico è abbastanza alto, paragonabile alle ceramiche commerciali. Il campione contenente il 5% di fritta presenta un modulo leggermente superiore alla

ceramica con la composizione originale, constatando l'effetto benefico che apporta durante il trattamento termico.

3.6.2 Prova di flessione

Nella tabella 3.10 sono riportate le medie dei valori ottenuti dalla prova di rottura a flessione a quattro punti, condotta su campioni di sezione rettangolare.

Tabella 3.10 *Carico di rottura*

Temperatura di cottura [°C]	Carico di rottura $\sigma_{f,medio}$ [MPa]
1050 I ^a	15,1 ± 2,6
950 II ^a	15,9 ± 1,5
950 II ^a 5% fritta bulk	22,4 ± 2,8
1050 II ^a	44,1 ± 3,5

Conforme con i valori dei moduli elastici, si nota una grossa differenza tra i campioni ottenuti a 950°C e quelli a 1050°C, essenzialmente dovuta alla presenza di elevata porosità e limitata densificazione del materiale; da considerare l'aumento del carico di rottura (circa del 40%) del sinterizzato a 950°C contenete la fritta in miscela, dimostrando che quest'ultima permette una crescita cristallina più elevata, incrementando così le prestazioni meccaniche, favorita dal miglior flusso viscoso del materiale durante sinterizzazione.

Si nota soprattutto la grande differenza, a parità di temperatura, tra i campioni di I^a e II^a generazione, dove gioca un ruolo fondamentale la miscelazione delle tre materie prime costituenti la miscela; una semplice miscelazione a umido a mano non permette una perfetta omogeneizzazione e durante il trattamento termico porta alla formazione di agglomerati, visibili nel campione sotto forma di punti bianchi, penalizzando notevolmente le proprietà meccaniche del materiale.

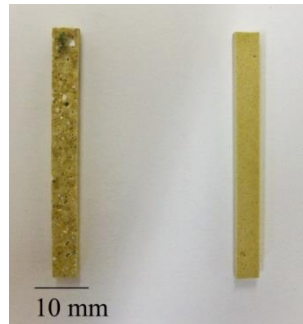


Figura 3.10 Campioni per prova a flessione sinterizzati a 1050°C; a sinistra campione di Ia generazione a destra di IIa generazione

3.7 Osservazione al microscopio elettronico a scansione

L'analisi al microscopio consente di ottenere informazioni sulle fasi e sulla porosità dei campioni sinterizzati, costituendo uno strumento d'indagine complementare al diffrattometro. Nella Figura sottostante sono riportate le foto relative ai campioni di composizione A realizzati alla temperatura di 850, 950 e 1050 °C.

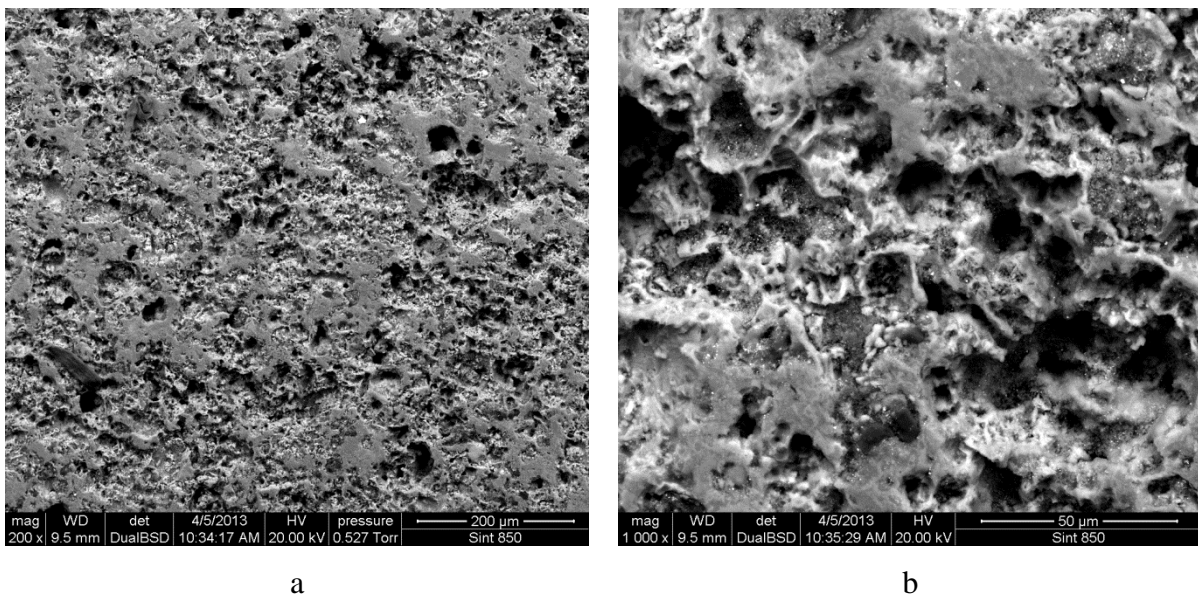


Figura 3.11 Immagini al SEM del sinterizzato a 850°C a)100x b)1000x

In Figura 3.10a si osserva che il sinterizzato a 850°C presenta una superficie molto irregolare, e porosa, come era stato dimostrato dai relativi test di densità e d'assorbimento d'acqua. Considerando che il campione ha subito un trattamento a temperatura relativamente bassa, era auspicabile tale morfologia, comunque si notano alcune zone

dove c'è stata una buona sinterizzazione ed interazione con le polveri, grazie alla presenza di materiale vetroso e B_2O_3 che consentono la formazione di fase liquida. A tale temperatura si nota lo stesso uno sviluppo cristallino, seppur limitato, come rappresentato in Figura 3.10b.

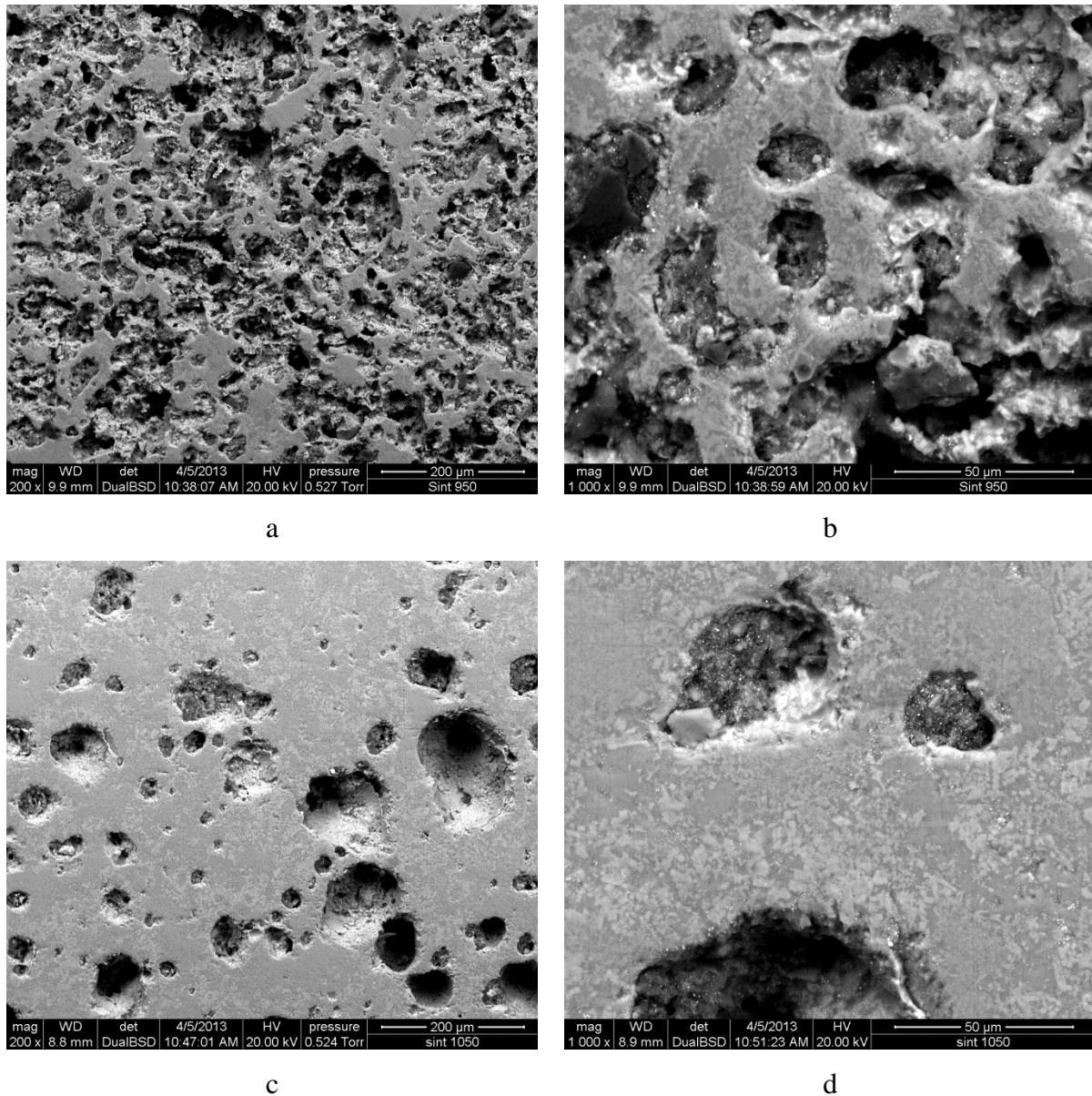


Figura 3.12 Immagini al SEM campioni a 950 e 1050°C con ingrandimento 100x e 1000x

Nelle Figure 3.11 si osserva molto bene come varia la superficie del campione all'aumentare della temperatura, infatti in Figura 3.11c (sinterizzato a 1050°C) presenta una superficie più regolare e con una porosità isolata rispetto ai precedenti. Lo sviluppo cristallino è molto più accentuato rispetto alla temperatura di 850°C e le Figure 3.11b,d

mostrano bene la distribuzione della fase cristallina presente nella matrice e di verificare che essa si concentra principalmente nelle zone dove è risultato minore l'ingombro sterico nella fase d'accrescimento, per questa ragione è possibile osservare cristalli di wollastonite lungo le porosità.

Come dimostrato dalle Figure 3.11c,d il sinterizzato a 1050°C risulta nettamente il più prestante dal punto di vista fisico-meccanico, in quanto a questa temperatura il flusso viscoso è tale da permettere un'ottima interazione con le polveri, riuscendo ad ottenere un materiale con limitata porosità ed una fase cristallina ben sviluppata.

Capitolo 4

Vetroceramiche double layer

Lo smalto ha origini molto antiche, infatti già con gli Egizi e in Cina attorno al 3000 A.C., sono stati rinvenuti i primi oggetti in ceramica ricoperti con uno smalto vetroso; nella progettazione di un rivestimento ceramico bisogna tener conto di una proprietà fondamentale: lo smalto, essendo applicato ad un substrato ceramico, deve aver la capacità di formare un legame molto forte con la superficie da ricoprire. La polvere che costituisce lo smalto deve fondere ad un'appropriata temperatura, che coincide con quella necessaria alla sinterizzazione del substrato ceramico, e creare uno strato vetroso omogeneo. Durante il raffreddamento tutto il rivestimento si contrae, se il coefficiente d'espansione termica (α) è tanto diverso da quello del supporto, si generano delle tensioni e deformazioni che possono portare a cricatura o scheggiatura dello smalto, perciò i due coefficienti devono essere molto simili.

Lo smalto, usato inizialmente solo per fattori estetici, permette inoltre di migliorare le prestazioni del ceramico: tutti gli smalti vetrosi rendono impermeabile il substrato, incrementano le prestazioni meccaniche sia per quanto riguarda il carico di rottura, sia la resistenza ad abrasione e graffiatura; inoltre sono chimicamente inerti, resistendo a numerosi reagenti (acqua calda, acidi, alcali, e composti organici).

4.1 Sinterizzati con vetroceramica double layer

La miscela di composizione A (30% boron waste, 30% fly ash, 40% vetro soda-lime), porta ad un materiale con discrete caratteristiche fisiche – meccaniche (come mostrato in Tabella 4.1), attraverso una sinterizzazione diretta a 1050°C, con una rampa di riscaldamento a 40°C/min, con un tempo di permanenza di 30 minuti; con questa tecnica

la ceramica rispetta l'obiettivo prefissato, cioè avere un assorbimento d'acqua inferiore al 2%, infatti è caratterizzata da una superficie molto greificata e con bassa porosità.

Successivamente è stata valutata l'ipotesi di predisporre uno smalto sul campione pressato, creando un rivestimento con bassa porosità superficiale, in modo tale da poter utilizzare una temperatura di cottura più bassa ed allo stesso tempo mantenere un assorbimento d'acqua sotto il 2%, ottenendo così un processo molto più economico.

Tabella 4.1 Caratteristiche meccaniche sinterizzato a 1050°C

Sinterizzato a 1050°C	
Densità (g/cm ³)	2,318 ± 0,008
Assorbimento d'acqua (%)	1,3 ± 0,7
Modulo elastico (GPa)	62,8 ± 1,7
Carico di rottura (MPa)	44,1 ± 3,5

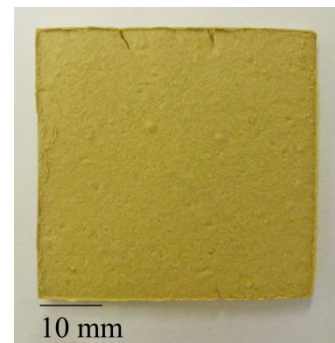


Figura 4.1 Campione sinterizzato a 1050°C

Lo smalto utilizzato è stato ricavato portando a fusione la miscela di composizione A ad una temperatura di 1300°C e raffreddata rapidamente in acqua, generando una fritta, la quale è stata poi macinata finemente per ottenere una polvere.

Prima di procedere, sono stati eseguiti dei test d'assorbimento d'acqua su campioni di vetroceramica ottenuti con diverse temperature:

Tabella 4.2 Assorbimento d'acqua vetroceramiche di composizione A

Temperatura di cottura (°C)	Assorbimento d'acqua (%)
800	1,2 ± 0,2
850	0,9 ± 0,3
900	0,3 ± 0,2
950	0,6 ± 0,1
1050	0,6 ± 0,2

Tutte le vetroceramiche presentano un basso assorbimento, quindi sono in grado di formare un rivestimento quasi impermeabile per il substrato sinterizzato.

Il campione, dopo una prima pressatura, viene ricoperto con un leggero strato di frittata, mantenendo un rapporto in peso, tra smalto e substrato, di 1 a 10 e posto in forno a 950°C sempre per 30 minuti.

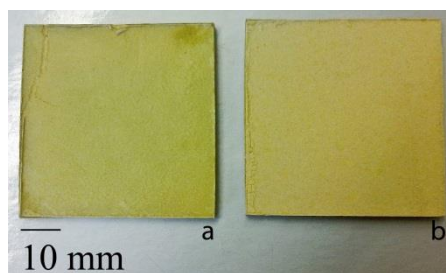


Figura 4.2 Campioni a 950°C: a) con smalto, b) senza smalto

Come si può vedere in Figura 4.2 lo smalto ha aderito molto bene al substrato, senza essersi criccato ed aver introdotto deformazioni, presentando una superficie molto greificata, riducendo considerevolmente l'assorbimento d'acqua rispetto al ceramico sinterizzato.

4.2 Smalto con Zr e vetro pannello

Uno dei maggiori utilizzi dello smalto è nel campo dell'estetica, infatti molti oggetti in ceramica vengono smaltati per renderli esteticamente più apprezzabili, migliorare l'aspetto superficiale, avere quindi un aspetto liscio e lucido; nel nostro caso si è cercato di migliorare il colore del rivestimento, in quanto è caratterizzato da una colorazione giallo-ocra, poco attraente.

Una strada per migliorare l'aspetto estetico dello smalto, è quella di modificare la sua formulazione introducendo delle percentuali di zirconio, il quale possiede proprietà sbiancanti ed alla temperatura di cottura del ceramico, non interagisce con il substrato; per massimizzare l'azione dell'opacizzante è opportuno che sia costituito da particelle molto fini.

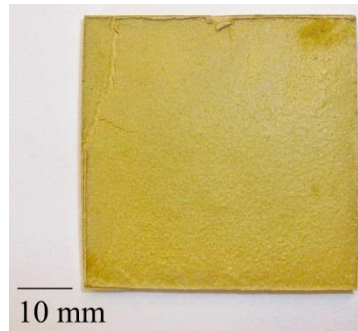


Figura 4.3 Campione smaltato a 950°C

Lo zirconio è in commercio lo sbiancante maggiormente utilizzato, anche nel nostro studio risulta l'elemento che porta ad un risultato migliore rispetto ad altri candidati come allumina e calcio fluoruro; una caratteristica negativa, dello zirconio per il nostro progetto, riguarda il suo coefficiente di dilatazione termico lineare (α):

Tabella 4.3 Coefficienti di dilatazione termica lineare

Materiale	Coefficiente α [$10^{-6} \cdot K^{-1}$]
Sinterizzato	9,5
Fritta	9,2
Zirconio	5,7

Rispetto al substrato lo zirconio ha un coefficiente molto basso, quindi non sarà possibile sbiancare lo smalto semplicemente modificando la miscela, poiché il coefficiente che ne risulterebbe non sarà simile a quello del sinterizzato, portando alla formazione di cricche superficiali.

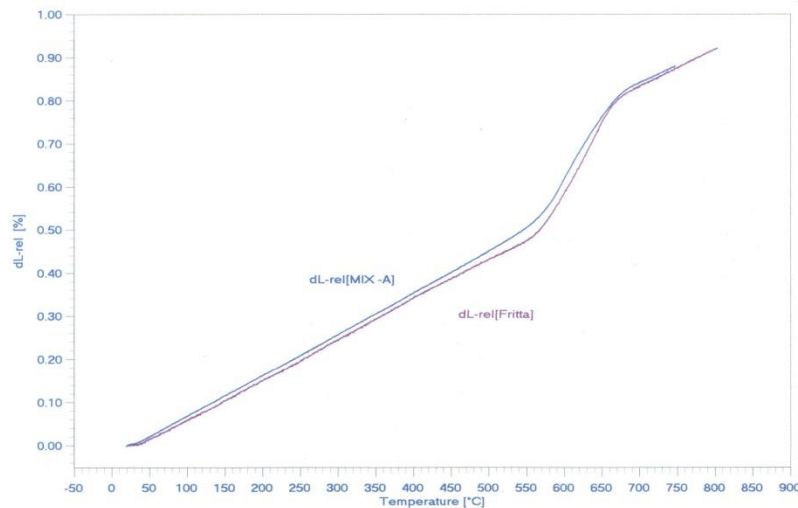


Grafico 4.1 Analisi termica tra sinterizzato e vetroceramica per determinare il coefficiente di dilatazione termica

Per limitare l'eccessiva riduzione di α , nel creare la formulazione ottimale dello smalto, avremo bisogno di un materiale basso fondente con un coefficiente di dilatazione termica abbastanza alto in modo da compensare lo zirconio.

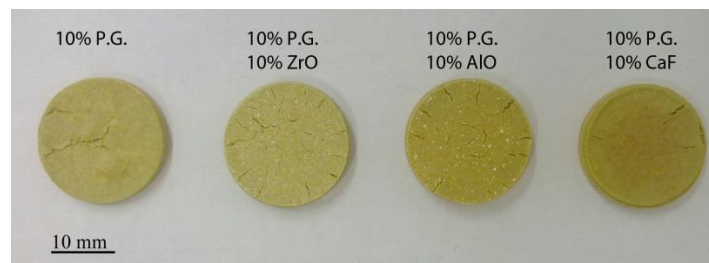


Figura 4.4 Smalti con diverse composizioni per osservare il potere sbiancante dei diversi elementi

Ottimo per il nostro impiego è il vetro pannello (panel glass), proveniente dagli schermi a tubo catodico di televisori o monitor di computer dismessi, il quale possiede un α pari a circa $10 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$; l'utilizzo di questo materiale, oltre a migliorare le caratteristiche dello smalto, ci permette di ridurre l'impatto ambientale che lo smaltimento di questi rifiuti causa. I rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) sono costituiti per

85% da vetro, il quale non è facilmente riutilizzabile nell'industria vetraria poiché contiene percentuali di elementi pericolosi, come piombo e altri metalli pesanti, mentre può trovare impieghi nel campo delle vetroceramiche.

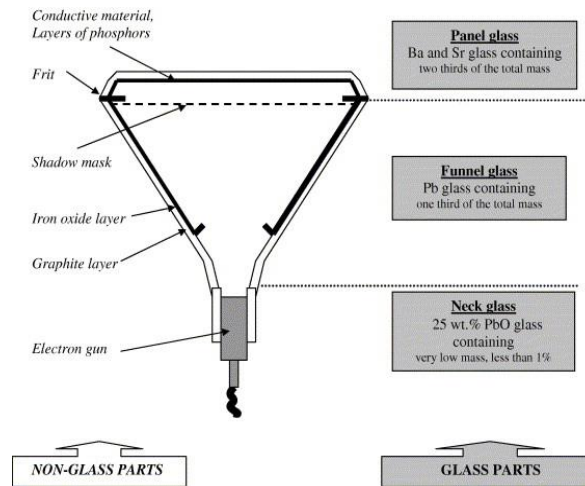


Figura 4.5 Schema dei componenti costituenti un tubo a raggi catodici (CRT)

Gli schermi a tubo catodico, come si osserva in Figura 4.5, sono composti da diverse tipologie di vetro:

- Pannello (schermo): vetro bario – stronzio (BaO 9-11 wt.% e SrO 8-10 wt.%), costituisce circa i due terzi del peso dell'intero tubo catodico (CRT);
- Cono: vetro al piombo (PbO 18-20 wt.%), costituisce un terzo dell'intero peso;
- Neck: vetro con alto contenuto di piombo che racchiude il cannone elettronico;
- Fritta (giunzione tra pannello e cono): un vetro al piombo basso fondente.

Ottenere uno smalto che rispetti i nostri obiettivi e che aderisca al substrato senza la formazione di difetti, non è semplice in quanto, per esempio, il valore di α non lo si può ottenere semplicemente calcolando la media pesata dei coefficienti che costituiscono la miscela. Introducendo lo stesso quantitativo percentuale sia di vetro che di zirconio, si ottiene solamente un miglioramento estetico, cioè lo smalto risulta sbiancato, ma rimangono presenti molte cricche.

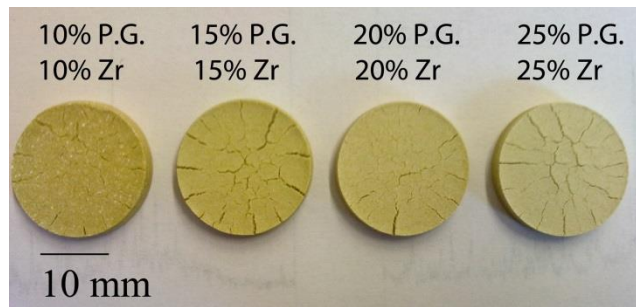


Figura 4.6 Smalti a 950°C con percentuali crescenti di panel glass e Zr

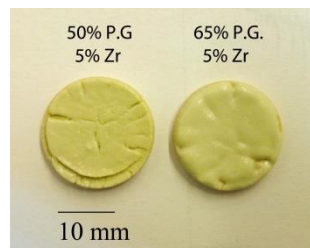


Figura 4.7 Smalti a 950°C



Figura 4.8 Smalti a 950°C con diverse composizioni

Si cominciano a notare dei miglioramenti solamente nelle formulazioni con elevate percentuali di panel glass, attorno al 65%, con un quantitativo di zirconio del 5%; d'altra parte avere un'elevata concentrazione di vetro pannello porta ad un calo della durezza superficiale.

4.2.1 Proprietà meccaniche

Il rivestimento vetroceramico, oltre ad avere migliori caratteristiche fisiche del sinterizzato, da un punto di vista meccanico possiede prestazioni ancora migliori; durante il trattamento termico, si riscontra uno sviluppo di fasi cristalline, a scapito della fase amorfa, che porta ad avere proprietà meccaniche decisamente maggiori.

Osservando il Grafico 4.2 si nota che le fasi cristalline, in entrambi i diffrattogrammi, sono identiche, con predominanza di wollastonite; unica differenza tra i due spettri è l'intensità dei picchi, molto più accentuati nello smalto, ad indicare un maggior sviluppo di cristalli.

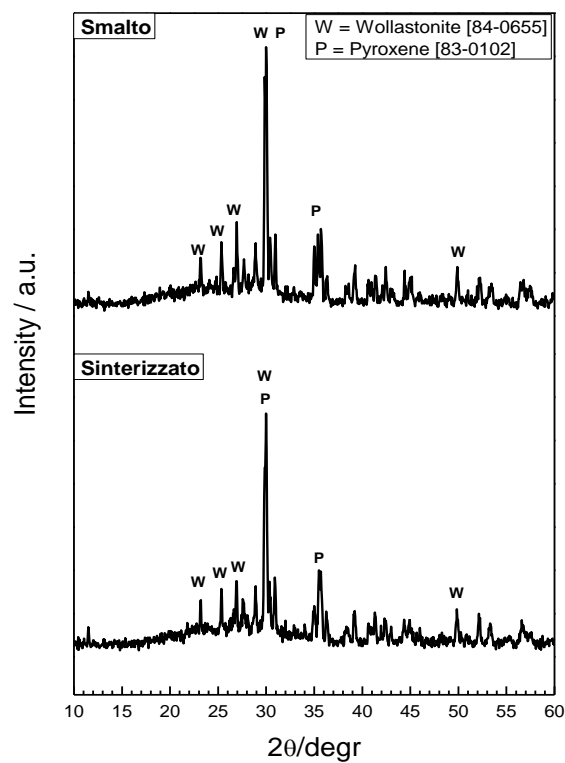


Grafico 4.2 Diffratogramma sinterizzato / smalto a 950°C

Nonostante lo smalto si presenti molto più prestante del substrato, dai test di flessione non sono stati riscontrati miglioramenti meccanici nei provini, come si osserva in Tabella 4.3. I valori sono simili, e leggermente al di sotto delle aspettative, bisogna comunque tener conto che il rivestimento vetroceramico è sottile, infatti sono stati utilizzati 2 gr per una superficie di 25 cm², poiché l'obiettivo primario dello smalto è quello di rendere quasi impermeabile la superficie del materiale. Contro le aspettative è invece il carico di rottura della frittta sintercristallizzata: infatti non raggiunge un valore elevato, risultando inferiore al sinterizzato a 1050°C.

Tabella 4.3 Caratteristiche meccaniche sinterizzato con smalto a 950°C

	Sinterizzato con smalto	Sinterizzato senza smalto	Fritta
Modulo elastico [GPa]	24,8 ± 2,7	22.1 ± 0,5	56,1 ± 1,9
Carico di rottura $\sigma_{f,medio}$ [MPa]	13,6 ± 2,1	15,9 ± 1,5	32,1 ± 4,2

Una spiegazione può essere data osservando il campione di Figura 4.9:

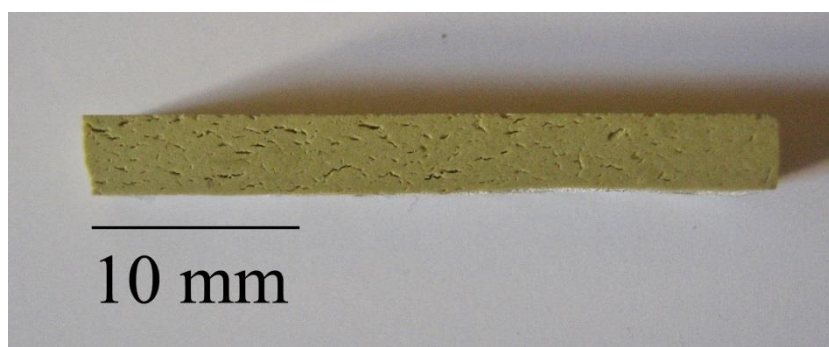


Figura 4.9 Sezione campione di vetroceramica ottenuto a 950°C

La presenza di microcricature all'interno di un materiale vetroceramico causano un calo notevole delle prestazioni meccaniche; un'ipotesi possibile, per spiegare tale fenomeno, può essere il differente comportamento tra fase cristallina e restante fase amorfa durante la fase di cottura, perciò una soluzione potrebbe essere quella di effettuare un trattamento a temperatura più bassa, limitando così lo sviluppo di fase cristallina.

4.2.2 Leaching test

L'analisi di cessione è stata condotta sia sui campioni sinterizzati, realizzati a 950 e 1050 °C, sia sulla vetroceramica sintercristallizzata; questo test è molto importante perché consente di stabilire se il rilascio di elementi inquinanti da parte dei campioni è inferiore al limite previsto per legge.

Tabella 4.4 Test di cessione chimica eseguito sia sui campioni sinterizzati sia su campioni di vetroceramica

Elemento	Limite inerte (ppm)	Sinterizzato 950°C	Vetroceramica 950°C	Sinterizzato 1050°C
As	0,5	0,0049	0,0108	0,0091
Ba	20	0,2325	0,0435	0,3783
Cr	0,2	0,1152	0,0071	0,1303
Cu	0,1	0,0050	0,0070	0,0293
Mo	0,5	0,0502	0,0191	0,1535
Ni	2	0,0014	0,0325	0,0014
Pb	0,2	0,0047	0,0107	0,0096
Sb	0,06	24,48	1,045	3,940
Se	0,03	0,0122	0,0122	0,0122
Zn	0,5	0,0203	0,0203	0,0380

Si nota subito dalla Tabella 4.4 che sia la fritta usata come smalto, sia i sinterizzati non rispettano i limiti previsti per quanto riguarda l'antimonio con valori estremamente al di sopra del massimo consentito. Da questi dati si può stabilire che i sinterizzati non possono essere utilizzati così come sono, ma necessitano di un rivestimento esterno che impedisca il rilascio di tale sostanza; lo smalto, oltre ad avere il compito d'impermeabilizzare la superficie del ceramico, ora diventa fondamentale per consentire d'avere un materiale inerte.

Il fallimento del test di cessione chimica, può essere dovuto dall'eccessivo sviluppo di fase cristallina: le sostanze nocive costituenti soprattutto le fly ash, per non presentare un pericolo, devono essere bloccate all'interno della matrice vetrosa del materiale in modo tale da rendere il sinterizzato inerte e non una minaccia per l'ambiente.

Con i dati finora ottenuti si può riassumere:

- è possibile ottenere uno smalto adatto al sinterizzato, esente da cricature, deformazioni, e con un'ottima adesione all'interfaccia;
- lo smalto rispetta l'obiettivo prefissato d'avere una superficie molto greificata quindi con un assorbimento d'acqua molto basso.

D'altra parte sono sorte due problematiche importanti:

- il materiale non supera il test di cessione chimica;
- scarse proprietà meccaniche dovute alla presenza di microcricature interne.

4.3 Vetroceramica con l'aggiunta di vetro borosilicato

Una soluzione a tali problemi potrebbe essere l'utilizzo di una temperatura di cottura inferiore, limitando lo sviluppo di cristalli; questo comporta un calo nelle caratteristiche fisico – meccaniche del sinterizzato, in quanto temperature al di sotto dei 950°C non permettono d'avere un flusso viscoso tale d'avere un'ottima densificazione, d'altra parte permetterebbe d'incrementare le prestazioni meccaniche dello smalto, eliminando i difetti interni.

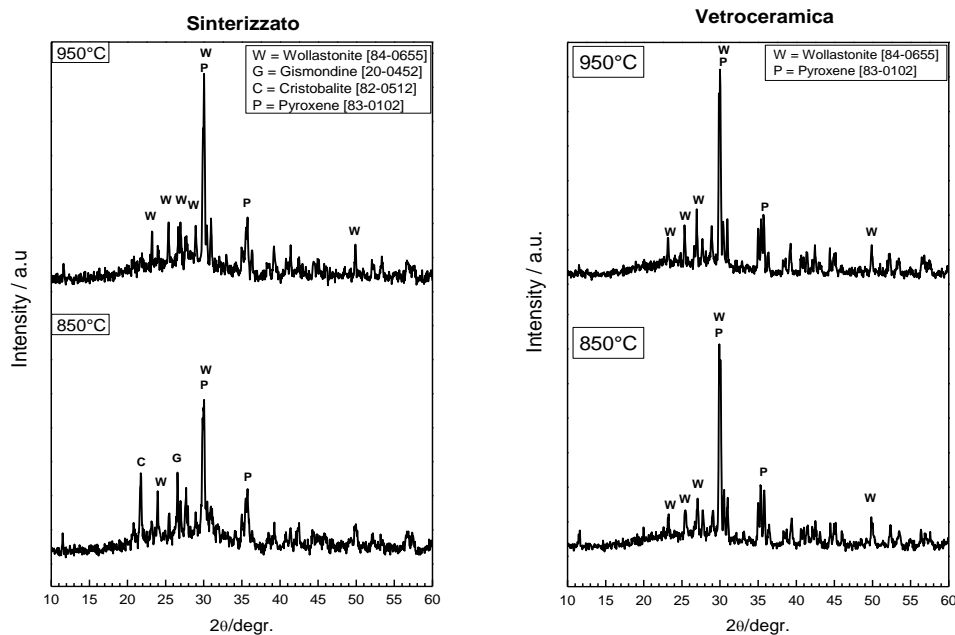


Grafico 4.3 Confronto tra sinterizzato e vetroceramica a 850 e 950°C

Oltre a ridurre la temperatura per assicurare una maggiore resistenza chimica al rivestimento, è stata modificata la sua formulazione introducendo vetro borosilicato; questo vetro è usato molto in ambito chimico per le sue eccellenti proprietà chimico – fisiche, infatti è resistente agli acidi ed allo shock termico avendo un coefficiente di dilatazione molto basso circa $3,3 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$.

I campioni che si otterranno d'ora in avanti, subiranno un trattamento termico alla temperatura di $850^{\circ}C$ con lo smalto costituito da fritta iniziale e vetro borosilicato.

Come si osserva in Figura 4.10 i primi risultati non sono soddisfacenti:



Figura 4.10 Sinterizzato smaltato a $850^{\circ}C$ con composizione 80% fritta e 20% borosilicato

La presenza delle cricche sulla superficie sta ad indicare che i coefficienti α non sono più simili, come avveniva quando si cercava di schiarire lo smalto con lo zirconio; per ottimizzare il rivestimento una via è introdurre delle percentuali di allumina, all'interno della formulazione, in modo tale da compensare il vetro borosilicato ed a migliorare l'aspetto estetico.

L'allumina sembra essere un buon candidato alla creazione dello smalto ottimale, in quanto nelle successive formulazioni ha portato a miglioramenti apprezzabili limitando la formazione di difetti superficiali:

- Formulazione I: 10% Al_2O_3 e 90% vetro, con un rapporto fritta – borosilicato 8:2;
- Formulazione II: 10% Al_2O_3 e 90% vetro, con rapporto fritta – borosilicato 7:3.

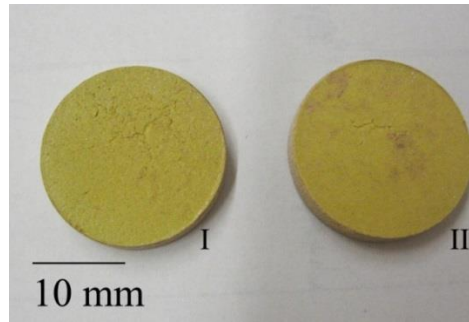


Figura 4.11 Campioni smaltati a 850°C con diverso rapporto tra fritta e borosilicato

Si è ottenuto uno smalto quasi esente da criccate, perdendo però quell'aspetto lucido, tipico dei rivestimenti vetrosi, dovuto all'allumina; il passo successivo sarà quello di trovare la giusta composizione, variando le percentuali degli elementi che lo costituiscono. Nello specifico il risultato finale è stato ottenuto con uno smalto costituito da un 5% di allumina ed, il restante 95% di materiale vetroso in proporzione: 40% borosilicato e 60% fritta, come documentato nelle Figure 4.12 e 4.13.



Figura 4.12, 4.13 Provino smaltato a 850°C con 5% di Allumina e rapporto tra fritta/borosilicato 6:4

Nella figura di destra si osserva in modo particolare che il provino non subisce deformazioni particolari, solo una leggera deviazione dalla planarità dovuta solamente dalla condizioni sperimentali, in quanto la distribuzione del calore all'interno del forno non è perfettamente omogenea; questo inconveniente non si presenta nei forni a nastro utilizzati in campo industriale.

4.3.1 Proprietà meccaniche

Nella Tabella 4.5 sono riportate le medie dei valori ottenuti dalla prova di flessione a quattro punti, condotta sui campioni smaltati con l'ultima formulazione ottenuta.

Tabella 4.5 Caratterizzazione meccanica campione a 850°C smaltato

	Sinterizzato smaltato a 850°C
Modulo Elastico [GPa]	18,6 ± 2,6
Carico di rottura $\sigma_{f,medio}$ [MPa]	24,8 ± 3,9

Il modulo elastico, come si poteva prevedere, risulta basso infatti effettuare una cottura a questa temperatura non permette d'avere uno sviluppo cristallino considerevole; come si osserva nel Grafico 4.3, dove sono confrontati i diffrattogrammi del sinterizzato a 850 e 950°C, i picchi non sono molto accentuati. Inoltre durante il trattamento termico lo scorrimento viscoso non è tale da portare ad un'adeguata densificazione del materiale, perciò rimane un'alta porosità al suo interno (l'assorbimento d'acqua è del 24%).

Come si è detto le prestazioni meccaniche del sinterizzato non sono eccezionali a 850°C, d'altro canto il rivestimento vetroceramico apporta dei notevoli miglioramenti; il valore di $\sigma_{f,medio}$ risulta maggiore rispetto al risultato ottenuto con i campioni trattati a 950°C ($\sigma_{f,medio\ 950^\circ C} = 13,6$ MPa), e questo incremento è dovuto solo smalto applicato poiché, come si è detto precedentemente, la fase cristallina nel sinterizzato è non ben sviluppata, unita alla notevole porosità residua, non sono tali da poter garantire tali prestazioni meccaniche.

4.3.2 Leaching test

In Tabella 4.6 sono riportati i valori del test chimico di cessione per i campioni di vetroceramica effettuati a 850°C.

Tabella 4.6 Test di cessione chimica eseguito su campioni di vetroceramica a 850°C

Elemento	Limite inerte (ppm)	Vetroceramica 850°C	Vetroceramica con B-S 850°C	Vetroceramica 950°C
As	0,5	0,0049	0,0049	0,0108
Ba	20	0,0711	0,0197	0,0435
Cr	0,2	0,0039	0,0035	0,0071
Cu	0,1	0,0014	0,0001	0,0070
Mo	0,5	0,0033	0,0033	0,0191
Ni	2	0,0513	0,0989	0,0325
Pb	0,2	0,0328	0,0047	0,0107
Sb	0,06	0,2594	0,4021	1,045
Se	0,03	0,0122	0,0122	0,0122
Zn	0,5	0,0203	0,0203	0,0203

Anche in questi campioni si riscontra un eccessivo rilascio di antimonio, oltre il limite previsto; rispetto alla vetroceramica, ottenuta a 950°C; si nota comunque un notevole miglioramento con un calo del 75%. Questo aspetto dimostra che la riduzione di temperatura durante il processo di cottura del materiale, ha un effetto benefico.

C'è comunque da sottolineare il fatto che la composizione delle materie prime utilizzate non riporta una concentrazione d'antimonio tale da poter spiegare questi elevati valori riscontrati durante il test; si necessita quindi di uno studio più approfondito per determinare quale sia effettivamente la causa.

4.4 Osservazione al microscopio elettronico a scansione

L'analisi al microscopio consente di ottenere informazioni sulle fasi e sulla porosità dei campioni vetroceramici; perciò il SEM costituisce uno strumento di indagine complementare al diffrattometro e consente di ottenere ulteriori conferme sulle analisi precedentemente svolte.

Nelle seguenti figure sono riportate le foto della superficie di frattura e la superficie lucidata della vetroceramica ottenuta a 950°C.

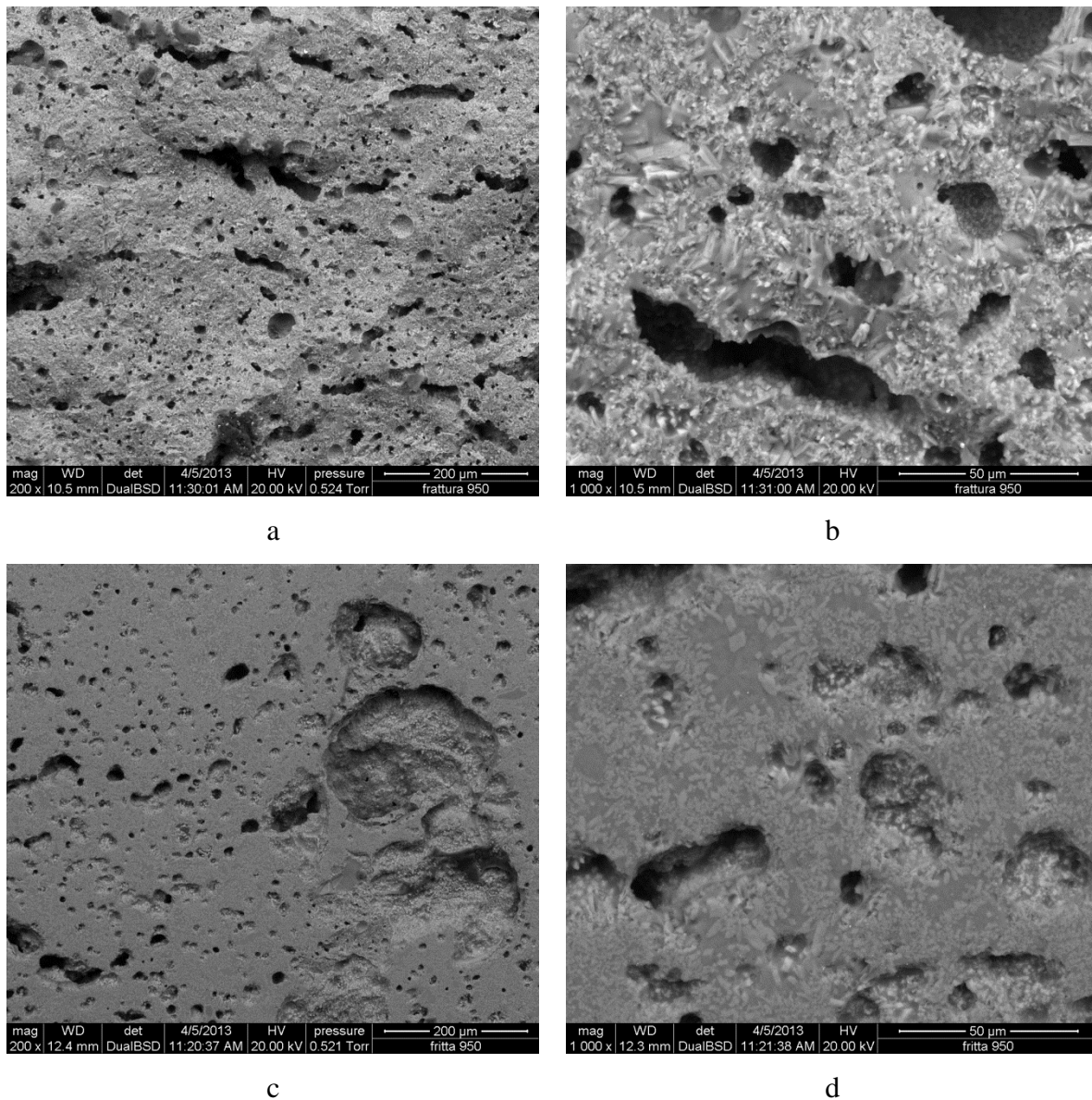


Figura 4.134 Immagini al SEM della vetroceramica 950°C. Figure a,b superficie di frattura; Figure c,d superficie lucidata

La vetroceramica è costituita da una micro porosità interna (Figura 4.14a), fatto che penalizza le prestazioni meccaniche, ma allo stesso tempo si nota molto bene lo sviluppo della fase cristallina, con la tendenza della wollastonite ad emergere dalle porosità in quanto l'ingombro sterico è minore (Figura 4.14b).

Successivamente è stata eseguita un'analisi all'interfaccia tra sinterizzato e vetroceramica per i vari campioni, i quali hanno subito una cottura a differente temperatura.

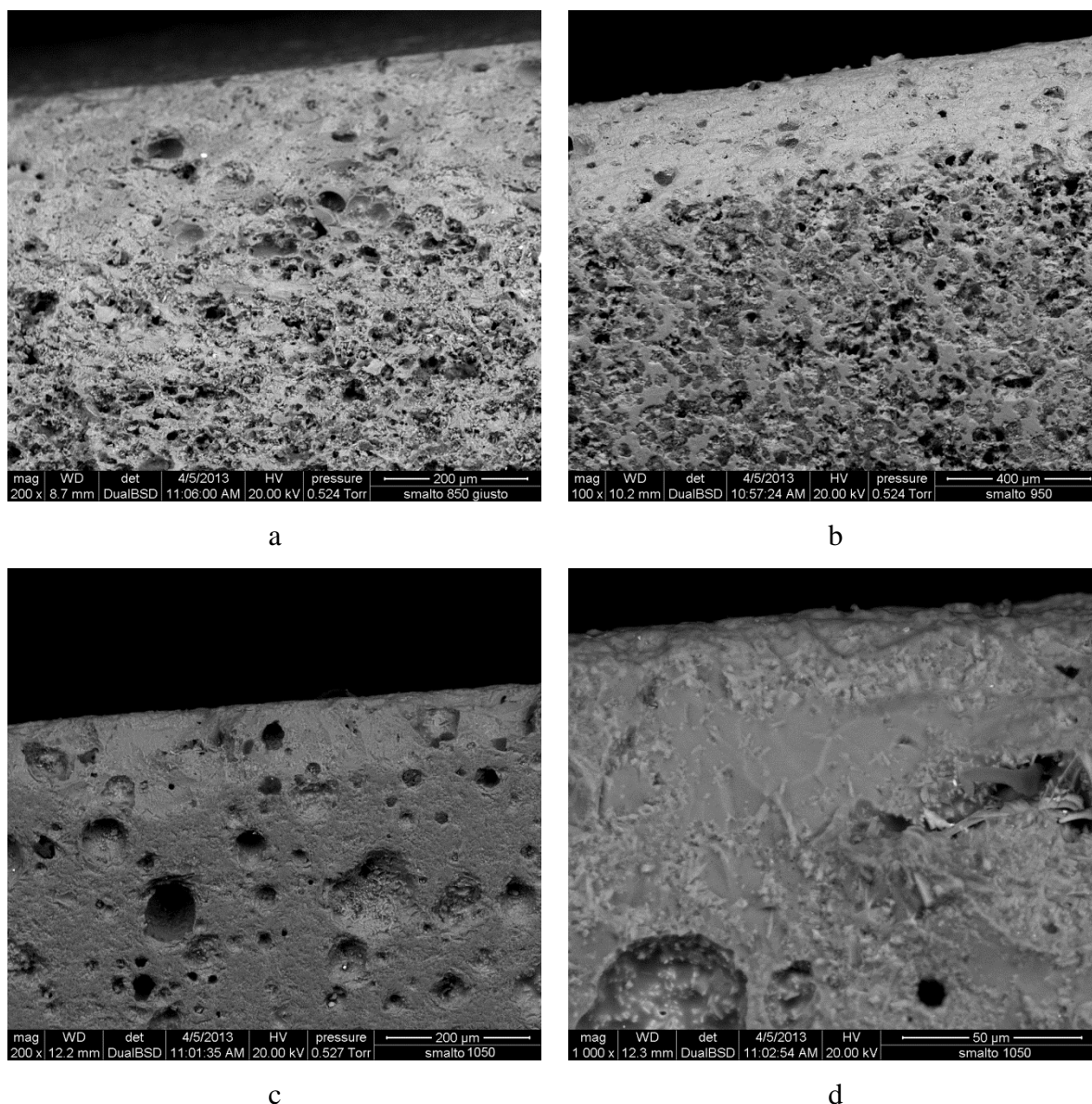


Figura 4.15 Immagini al SEM dell'interfaccia tra sinterizzato e vetroceramica

L'analisi all'interfaccia mostra la grande differenza tra sinterizzato e vetroceramica in termini di porosità: nelle Figure 4.15a,b si osserva come lo smalto sia molto più compatto e quasi privo di porosità consentendogli d'avere un assorbimento al di sotto del 1%. Sia per il campione a 850°C che per quello a 950°C l'adesione con lo smalto è molto buona con una perfetta compenetrazione della fase vetrosa. Nelle ultime due figure è stata riportata l'interfaccia del provino a 1050°C: nella Figura 4.15c si nota che a tale temperatura il supporto, già di per se poco poroso, interagisce ottimamente con il rivestimento vetroceramico, portando ad una forte adesione rendendo quasi invisibile l'interfaccia tra i due materiali.

Conclusioni

Questo studio ha permesso di realizzare materiali ceramici ecocompatibili, ottenuti dagli scarti minerari di boro, fly ash dalla combustione del carbone e vetro da rifiuti. L'obiettivo è stato quello di stabilire la formulazione ottimale, dai cui poter ricavare, attraverso un processo di sinterizzazione, un materiale adatto alla produzione di piastrelle per rivestimento esterno. I risultati hanno dimostrato come, attraverso l'utilizzo della tecnica di sintercristallizzazione, sia possibile ottenere, con tempi molto rapidi rispetto ai processi tradizionali, vetroceramiche con ottime caratteristiche prestazionali ed estetiche.

Il lavoro di Tesi ha messo in luce la possibilità di poter creare un materiale ceramico utilizzando solamente materiali di scarto, con buone proprietà meccaniche ed in tempi brevi.

I campioni ottenuti con la composizione A presentano le migliori caratteristiche fisico – meccaniche, raggiungendo il massimo della prestazione con un trattamento a 1050°C; dalle analisi effettuate, a tale temperatura l'assorbimento d'acqua è del 1% circa, con limitata porosità residua, grazie all'ottima densificazione durante il trattamento termico, il materiale permette di possedere una buona resistenza meccanica, rendendolo adatto ad un possibile impiego nella realizzazione di piastrelle per rivestimenti.

Dall'esperienza sperimentale si è visto come sia importante un'ottima miscelazione delle materie prime utilizzate, in modo da ottenere una migliore distribuzione delle fasi all'interno del materiale; la prova di flessione e il valore del modulo elastico dimostrano infatti quanto variano le prestazioni tra i campioni di I^a e II^a generazione.

Visti i buoni risultati ottenuti, si è voluto ottimizzare il processo creando un rivestimento vetroceramico, sul substrato del materiale sinterizzato, ottenuto dalla vetrificazione della miscela di partenza. Lo studio effettuato ha dimostrato che è possibile realizzare un materiale poco assorbente e leggero anche a temperature inferiori a 1050°C, grazie all'applicazione di questo smalto i campioni possiedono un assorbimento d'acqua inferiore al 1% già a 850°C. D'altro canto utilizzando temperature inferiori si perde in prestazione meccanica, infatti i campioni risultano molto porosi e con una fase cristallina poco sviluppata.

Un aspetto che necessita di un ulteriore approfondimento riguarda l'inerzia delle vetroceramiche. I test chimici eseguiti sui campioni mostrano un eccessivo rilascio di antimonio sia per quanto riguarda le vetroceramiche sia, in modo particolare, per i sinterizzati. Dalle valutazioni possibili sulle composizioni delle materie prime, soprattutto delle fly ash, non ci si spiega questo elevato rilascio di antimonio, del tutto inaspettato. I dati raccolti mostrano comunque che la riduzione di temperatura e quindi un maggiore presenza di fase amorfa, ha un effetto benefico sul test di cessione chimica, passando da circa 1 ppm a 950°C a circa 0,25 ppm per la vetroceramica a 850°C, con un calo del 75%.

Oltre a migliorare la resistenza chimica della vetroceramica, il trattamento termico a 850°C permette d'ottenere uno smalto molto più prestante rispetto a temperature superiori; lo dimostrano i dati della prova di flessione in quattro punti dove con i campioni smaltati a bassa temperatura, quindi con una fase cristallina poco sviluppata, e la presenza di elevata porosità, raggiungono un valore di carico di $24,8 \pm 3,9$ MPa rispetto ai $13,6 \pm 2,1$ MPa ottenuti dai campioni smaltati a 950°C.

Uno sviluppo futuro di questi materiali potrebbe riguardare un miglioramento delle loro proprietà meccaniche, cercando di bilanciare sinterizzazione e cristallizzazione durante il trattamento termico. Inoltre migliorare l'efficienza in termini di resistenza specifica per esempio cercando d'avere un supporto molto leggero (schiuma) al quale verrà poi applicato un rivestimento vetroceramico impermeabile, per un loro successivo impiego su scala industriale, nella produzione di materiali da costruzione.

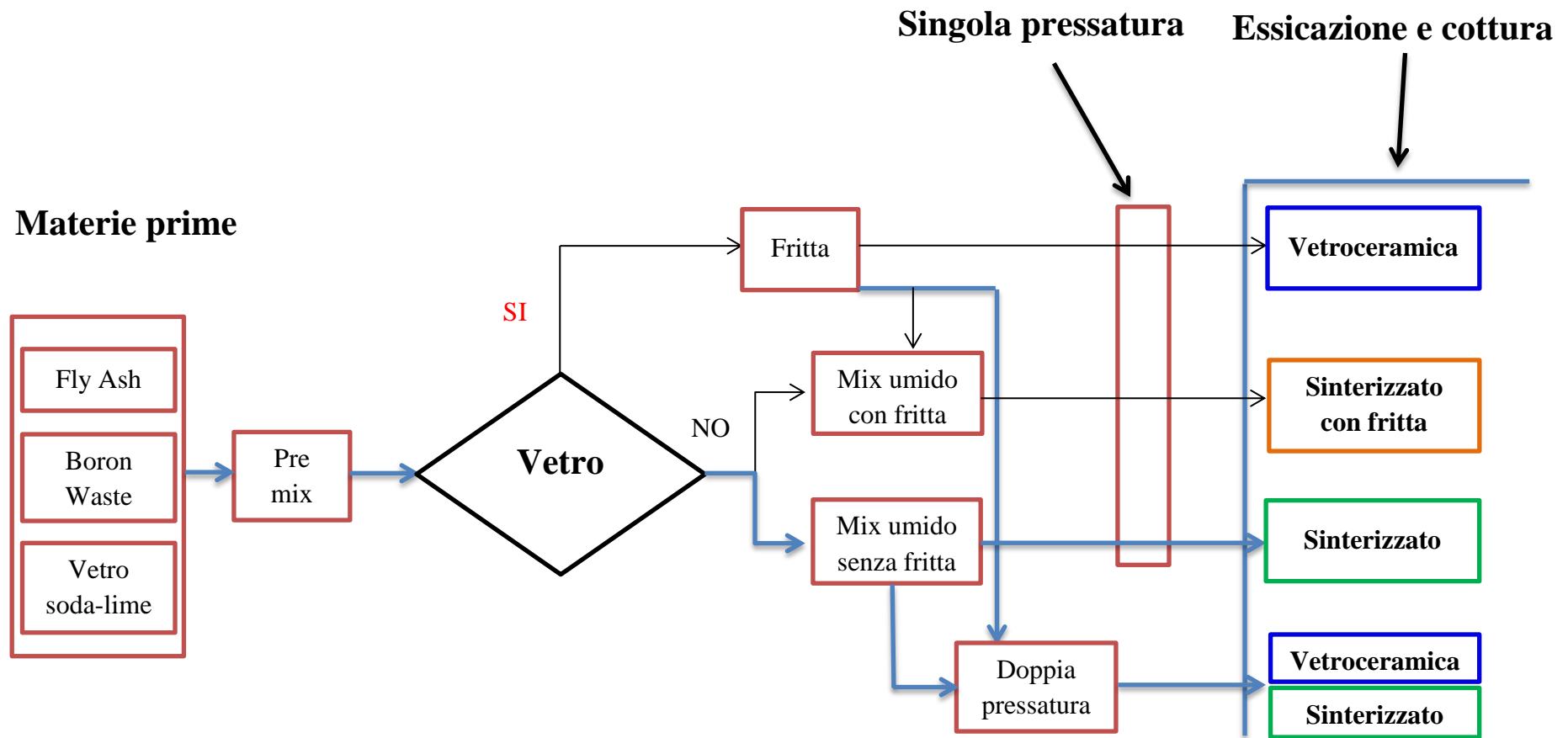


Diagramma di flusso rappresentante il percorso seguito per ottenere il materiale finale ottimizzato, costituito da un corpo ceramizzato ed un rivestimento vetroceramico.

Riferimenti bibliografici

E. Bernardo, L. Esposito, E. Rambaldi and A. Tucci: *'Glass based stoneware' as promising route for recycling of waste glasses*, 2008

Inès Ponsot, Roberto Falcone, Enrico Bernardo: *Stabilization of fluorine-containing industrial waste by production of sintered glass-ceramics*.

B. Cicek, L. Esposito, A. Tucci, E. Bernardo, A. R. Boccaccini and P. A. Bingham: *Microporous glass ceramics from combination of silicate, borate and phosphate wastes*, 2012

D.U. Tulyaganova, M.J. Ribeirob, J.A. Labrinchaa: *Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-aluminosilicate glass*, *Ceramics International* 28 (2002) 515–520

T.W. Cheng: *Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes*, *Chemosphere* 56 (2004) 127–131

A. Faeghi-Nia, V.K. Marghussian, E. Taheri-Nassaj: *Effect of B₂O₃ on crystallization behavior and microstructure of MgO–SiO₂–Al₂O₃–K₂O–F glass–ceramics*, *Ceramics International* 33 (2007) 73–778

Tao Sun , Hanning Xiao, Yin Cheng, Huabin Liu: *Effects of MO (M Ba, Mg, Ca) on the crystallization of B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics*, *Ceramics International* 35 (2009) 1051–1055

E. Bernardo: *Fast sinter-crystallization of a glass from waste materials*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3486–3490

E. M. Rabinovich A T & T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974, US:
Review Preparation of glass by sintering, Journal Of Materials Science 20 (1985) 4259
4297

Miguel Oscar Prado, Edgar Dutra Zanotto: *Glass sintering with concurrent
crystallization*, C. R. Chimie 5 (2002) 773–786

Alexander Karamanov , Mario Pelino: *Induced crystallization porosity and properties of
sintereds diopside and wollastonite glass-ceramics*, Journal of the European Ceramic
Society 28 (2008) 555–562

Alexander Karamanov, Mario Pelino, Milena Salvo, Ilidko Metekovits: *Sintered glass-
ceramics from incinerator fly ashes. Part II. The influence of the particle size and heat-
treatment on the properties*, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 1609–
1615

E. Bernardo, R. Castellan, S. Hreglich, I. Lancellotti: *Sintered sanidine glass-ceramics
from industrial wastes*, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 3335–3341

R. Muller E.D. Zanotto, V.M. Fokin: *Surface crystallization of silicate glasses:
nucleation sites and kinetics*, Journal of Non-Crystalline Solids 274 (2000) 208-231

S. Kurama, A. Kara, H. Kurama: *The effect of boron waste in phase and microstructural
development of a terracotta body during firing*, Journal of the European Ceramic Society
26 (2006) 755–760

Omer Yildiz: *The effect of heat treatment on colemanite processing: a ceramics
application*, Powder Technology 142 (2004) 7– 12

A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos: *Use of
boron wastes in the production of heavy clay ceramics*, Ceramics International 35 (2009)
447–452

Soon-Do Yoon, Yeon-Hum Yun: *An advanced technique for recycling fly ash and waste
glass*, Journal of Materials Processing Technology 168 (2005) 56–61

Aldo R. Boccaccini, 1. Michael Bficker, 2 Jfrg Bossert² and Konstantin Marszalek: *Glass
matrix composites from coal flyash and waste glass*, Waste Management, Vol. 17, No. 1,
pp. 39-45, 1997

Taner Kavas: *Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick*, Building and Environment 41 (2006) 1779–1783

M. Erol, A. Genc, M.L. Ovecoglu, E. Yucelen, S. Kucukbayrak, Y. Taptk: *Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes*, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2209-2214

M. Erol, S. Kucukbayrak, A. Ersoy-Mericboyu: *Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash*, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 418–425

T. Kavas, A. Christogerou, Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos: *Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates*, Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 1381–1389

Jae Myung Kim, Hyung Sun Kim: *Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process*, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2825–2833

T. Kavas, A. Christogerou, Y. Pontikes, G.N. Angelopoulos: *Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates*, Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 1381–1389

Francescutti Laura : *La vetrificazione in situ ed ex situ*, Corso di Depurazione Chimica

Rapporto rifiuti urbani 2012, ISPRA

Giulia Dal Mas (2010): *Sintercristallizzazione di vetroceramiche a base di nefelina rafforzate per tempratura chimica*, Tesi di laurea in ingegneria dei materiali, Università degli studi di Padova

Antonio Vincenzo Cassol (2012): *Materiali vetroceramici innovativi comprendenti scorie preinertizzate*, Tesi di laurea in ingegneria dei processi industriali e dei materiali, Università degli studi di Padova

G. Belz, P. Caramuscio: *Valorizzazione delle ceneri provenienti dagli impianti di combustione a carbone*, ENEL Produzione Ricerca

G. Önal, F. Burat (2008) : *Boron mining and processing in Turkey*

F. Méar, P. Yot, M. Cambon, M. Ribes: *The characterization of waste cathode-ray tube glass*, *Waste Management* 26 (2006) 1468–1476

Fernanda Andreola, Luisa Barbieri, Anna Corradi, Isabella Lancellotti: *CRT glass state of the art. A case study: Recycling in ceramic glazes*, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1623–1629

Richard A. Eppler, Douglas R. Eppler: *Glazes and glass coatings*, Amer Ceramic Society

Siti web

<http://environmentalresearchweb.org/cws/article/opinion/31791>

<http://philosophicallydisturbed.wordpress.com/2011/02/01/mining-waste-improving-the-environment/>

<http://www.waste-management-world.com/index/display/article-display/355206/articles/waste-management-world/volume-10/issue-1/features/waste-mining-as-a-total-solution.html>

<http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/index.htm>

<http://bugracicek.com/>