



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA
SETTORE MATERIALI**

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI
INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

MATERIALI VETROCERAMICI INNOVATIVI COMPREDENTI SCORIE PREINERTIZZATE

Relatore: ING. ENRICO BERNARDO

Laureando: ANTONIO VINCENZO CASSOL

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Sommario

Introduzione.....	1
--------------------------	----------

Materiali vetroceramici.....	3
-------------------------------------	----------

1.1 Ceneri inertizzate.....	3
1.1.1 Riciclo e valorizzazione dei rifiuti.....	3
1.1.2 Vetrificazione.....	4
1.1.3 Silice colloidale.....	5
1.1.4 Cosmos.....	6
1.1.4.1 Procedura di realizzazione.....	6
1.1.4.2 Composizione.....	6
1.1.4.3 Stabilità.....	8
1.2 Materiali vetroceramici.....	9
1.2.1 Nucleazione e accrescimento.....	9
1.2.2 Vetroceramiche sintercristallizzate.....	10
1.2.3 Gres vetroceramico.....	11
<i>Bibliografia.....</i>	<i>12</i>

Condizioni Sperimentali.....	13
-------------------------------------	-----------

2.1 Materie prime.....	13
2.1.1 Ceneri inertizzate COSMOS.....	13
2.1.2 Caolino.....	14
2.1.3 Vetro soda-lime.....	14
2.1.4 Vetro borosilicato.....	14
2.1.5 Vetro ad alto tenore di metalli pesanti.....	15
2.2 Preparazione dei campioni.....	16
2.2.1 Macinazione.....	16
2.2.2 Setacciatura.....	16
2.2.3 Stampaggio.....	16
2.2.4 Trattamento termico.....	17
2.2.5 Taglio e lucidatura.....	17

2.3 Tecniche di caratterizzazione.....	18
2.3.1 Assorbimento d'acqua.....	18
2.3.2 Densità.....	19
2.3.3 Modulo elastico.....	19
2.3.4 Prova di flessione.....	20
2.3.5 Analisi cristallografica.....	21
2.3.5.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione.....	21
2.3.5.2 Diffrazione a raggi X.....	21
2.3.6 Leaching test.....	23
<i>Bibliografia</i>	24
Vetroceramici da cenere volante.....	25
3.1 Vetroceramici con diverse concentrazioni di caolino.....	25
3.1.1 Introduzione.....	25
3.1.2 Densità.....	26
3.1.3 Assorbimento d'acqua.....	27
3.1.4 Analisi degli spettri di diffrazione.....	29
3.1.5 Modulo elastico.....	35
3.1.6 Prova di flessione.....	35
3.1.7 Osservazione al microscopio elettronico a scansione.....	36
3.2 Vetroceramici con diverse composizioni vetrose.....	39
3.2.1 Introduzione.....	39
3.2.2 Densità.....	40
3.2.3 Assorbimento d'acqua.....	41
3.2.4 Analisi degli spettri di diffrazione.....	42
3.3 Vetroceramici da vetro borosilicato.....	46
3.3.1 Composizioni al 10% e al 15% di vetro borosilicato.....	46
3.3.1.1 Densità.....	47
3.3.1.2 Assorbimento d'acqua.....	48
3.3.1.3 Analisi degli spettri di diffrazione.....	49
3.3.2 Composizione al 65% di vetro borosilicato.....	51
3.3.2.1 Densità.....	51
3.3.2.2 Assorbimento d'acqua.....	53
3.3.2.3 Analisi degli spettri di diffrazione.....	54

3.3.2.4 Modulo elastico.....	56
3.3.2.5 Prova di flessione.....	56
3.3.2.6 Osservazione al microscopio elettronico a scansione.....	57
3.4 Vetrocera mica C4 con migliore miscelazione.....	59
3.4.1 Densità.....	59
3.4.2 Assorbimento d'acqua.....	60
3.4.3 Analisi degli spettri di diffrazione.....	62
3.4.5 Modulo elastico.....	64
3.4.6 Prova di flessione.....	64
3.4.7 Osservazione al microscopio elettronico a scansione.....	65
3.4.8 Leaching test.....	67
<i>Bibliografia</i>	68
Conclusioni	69

Introduzione

Questa tesi si propone di studiare la possibilità di produrre attraverso la sintercristallizzazione una nuova classe di materiali vetroceramici costituiti da caolino, cosmos e vetro ottenuto da rifiuti. I gres vetroceramici rappresentano una classe di materiali innovativi perché possiedono proprietà uniche e caratteristiche meccaniche migliori di quelle dei ceramici tradizionali, inoltre consentono di riciclare dei materiali destinati a essere smaltiti in discarica ottenendo dei vantaggi economici.

Il cosmos è un materiale costituito da ceneri volanti, derivanti da diversi processi industriali, inertizzate attraverso la miscelazione con la silice colloidale. Questa tecnica di stabilizzazione delle ceneri è molto più economica della vetrificazione perché non prevede trattamenti termici e consente inoltre di realizzare un prodotto riutilizzabile come materia prima in diverse applicazioni.

Le vetroceramiche analizzate in questa tesi possono essere distinte in tre categorie in base alla tipologia di vetri che contengono: gres da vetro soda-lime, gres da vetro contenente elevate concentrazioni di metalli pesanti (proveniente da rifiuti catodici e da vetrate artistiche) e infine gres da vetro borosilicato. Per ogni tipologia di vetroceramica sono stati realizzati dei campioni caratterizzati da diverse concentrazioni degli stessi componenti e da temperature di cottura differenti. In questo modo risulta possibile capire come variano le proprietà di ogni gres in funzione della temperatura e della composizione.

La caratterizzazione dei materiali vetroceramici considerati prevede la realizzazione di diverse analisi che consentono di stabilirne la densità, la tendenza ad assorbire acqua, il modulo elastico, la resistenza a flessione, la stabilità chimica e le fasi presenti (attraverso la diffrazione a raggi X e l'osservazione al microscopio elettronico SEM). Mentre nel secondo capitolo della tesi sono descritte le diverse prove di caratterizzazione eseguite nel terzo capitolo sono riportati i risultati sperimentali ottenuti. La discussione dei dati ha consentito di stabilire che le vetroceramiche costituite solamente da vetro borosilicato e realizzate a una temperatura compresa tra 950 °C e 900 °C, presentano caratteristiche ottimali per la realizzazione di pareti ventilate. Infatti questi materiali sono molto poco assorbenti, hanno una densità adeguata (compresa tra 1,7-1,8 g/cm³) e una resistenza meccanica discreta.

Capitolo 1

Materiali vetroceramici

1.1 Ceneri inertizzate

1.1.1 Riciclo e valorizzazione dei rifiuti

La gestione dei rifiuti costituisce un problema difficile da affrontare a causa del crescente sviluppo industriale e del continuo aumento della quantità di rifiuti solidi urbani prodotti. Per questo motivo risulta necessario lo sviluppo di nuove soluzioni che consentano di ridurre il ricorso allo smaltimento in discarica dei rifiuti che non possono essere riciclati.

A seconda della composizione dei rifiuti si possono decidere quali sono i trattamenti più opportuni. Poiché i rifiuti organici sono combustibili l'incenerimento costituisce la soluzione più logica e semplice da realizzare per eliminarli. Questa tecnica presenta inoltre la possibilità di riutilizzare il calore generato durante il processo e consente di trattare anche i materiali tossici. Tuttavia l'incenerimento non costituisce una soluzione definitiva poiché alla fine di questo processo si ottengono ceneri molto inquinanti che costituiscono il 20% circa del rifiuto di partenza. Perciò è necessario effettuare un trattamento di stabilizzazione di queste polveri che possono contenere sostanze molto pericolose come le diossine e i metalli pesanti. A differenza dei rifiuti organici quelli inorganici generalmente non possono essere combusti e necessitano di essere inertizzati prima di essere mandati in discarica. Infatti questi rifiuti, prodotti principalmente dai processi chimici industriali, sono spesso molto inquinanti e il loro stoccaggio in discariche speciali sarebbe molto costoso e richiederebbe l'adozione di particolari misure di sicurezza.

Dall'analisi svolta risulta quindi evidente che una certa frazione di tutti i rifiuti prodotti non può essere né riciclata, né incenerita o ulteriormente ridotta di volume e poiché è costituita da sostanze altamente inquinanti deve essere stabilizzata mediante l'utilizzo di processi chimici e fisici. Alcuni dei trattamenti più comuni sono la stabilizzazione mediante agenti chimici, l'estrazione con acidi o altri solventi, la calcinazione a temperature elevate e la vetrificazione.

1.1.2 Vetrificazione

La vetrificazione è la tecnica di inertizzazione maggiormente utilizzata poiché consente di trattare diverse tipologie rifiuti compresi quelli molto tossici come le ceneri volanti e le scorie dei processi chimici sfruttando strumentazioni e tecnologie ben consolidate.

Questa metodologia consiste nell'inglobare le sostanze inquinanti presenti nei rifiuti in una matrice amorfa e inerte. Ciò può essere realizzato fondendo i rifiuti, trasformandoli così in vetro liquido che solubilizza gli ossidi presenti. In seguito attraverso un raffreddamento sufficientemente veloce è possibile ottenere un materiale amorfo che trattiene tutte le particelle inquinanti all'interno della propria struttura. Tuttavia i rifiuti che non contengono sufficienti quantità di ossidi formatori non possono essere vetrificati da soli e risulta necessario modificare la loro composizione. Generalmente si utilizza per questo scopo il rottame di vetro, che consente inoltre di abbassare la temperatura di fusione limitando il costo del processo.

Grazie a questa tecnologia si ottiene quindi un materiale di notevole stabilità chimica, resistente all'attacco di molti agenti chimici e di grande durabilità. Inoltre poiché il rilascio di elementi inquinanti è estremamente basso è possibile smaltire questi vetri nelle discariche comuni senza alcun impatto ambientale. Tuttavia la vetrificazione risulta molto costosa a causa delle elevate temperature necessarie per fondere i rifiuti e ciò rappresenta un limite notevole per lo sviluppo di questa tecnologia. Per questo motivo la vetrificazione risulta limitata al trattamento di rifiuti particolarmente tossici per i quali non sono possibili trattamenti alternativi.

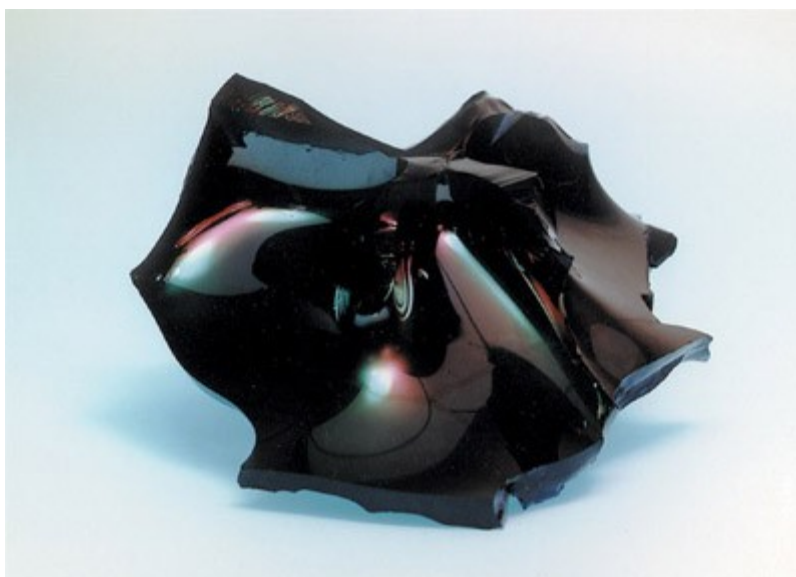


Figura 1.1. Esempio di materiale ottenuto dalla vetrificazione dei rifiuti.

Negli ultimi anni la ricerca sta tentando di ridurre i costi di questa tecnologia trasformando il vetro ottenuto in prodotti di alto valore aggiunto come i vetri per isolamento termico e acustico e le vetroceramiche per applicazioni edilizie.

1.1.3 Silice colloidale

La ricerca di tecniche di stabilizzazione delle ceneri volanti è stata molto approfondita negli ultimi anni a causa del crescente ricorso all'incenerimento per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani. Rispetto alla vetrificazione le ultime tecniche di inertizzazione studiate consentono di produrre dei materiali chimicamente stabili che possono essere riutilizzati in diverse applicazioni, poiché possiedono buone proprietà meccaniche. Recentemente è stato proposto un nuovo metodo di stabilizzazione delle ceneri basato sull'uso della silice colloidale, un composto polimerico poco costoso costituito da unità di silice (SiO_2) unite fra loro. Il materiale realizzato con questa tecnica, denominato COSMOS (COLloidal Silica Medium to Obtain Safe inert), risulta inerte poiché la sua cessione di metalli pesanti è molto limitata.



Figura 1.2. Microstruttura della silice colloidale.

L'utilizzo della silice colloidale risulta vantaggioso poiché le sospensioni realizzate con questo composto sono molto stabili e presentano un'elevata superficie che consente di trattenere grandi quantità di elementi metallici. La grande stabilità delle dispersioni di silice, riscontrabile nella bassa energia di attrazione tra le particelle, può essere spiegata attraverso le reazioni di idratazione. Infatti quando la silice colloidale risulta a contatto con soluzioni alcaline le particelle di SiO_2 si caricano negativamente a causa della dissociazione dei gruppi silanologici e formano legami a ponte di idrogeno con le molecole d'acqua. La capacità della silice colloidale di trattenere gli ioni metallici può quindi essere spiegata tramite reazioni di scambio ionico che si realizzano tramite la sostituzione dei protoni presenti sulla superficie dei gruppi silanologici con gli ioni metallici presenti nelle soluzioni considerate. Recentemente diversi progetti come LIFE+ cercano di dimostrare l'applicabilità a livello industriale di questo metodo di stabilizzazione delle ceneri.

1.1.4 Cosmos

1.1.4.1 Procedura di realizzazione

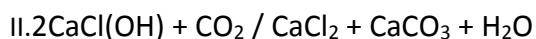
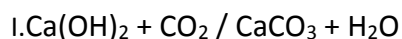
Il cosmos risulta caratterizzato da composizioni diverse a seconda delle tipologie di cenere volante che si hanno a disposizione, tuttavia la procedura utilizzata per realizzare questo materiale rimane sempre la stessa.

Il processo di inertizzazione avviene a temperatura ambiente tramite il mescolamento in acqua di ceneri volanti provenienti da diversi processi industriali, con un rapporto fra solido e liquido compreso tra 20 e 30. A questo primo trattamento segue una seconda miscelazione delle ceneri con il 25% in peso di una soluzione acquosa di silice colloidale per la durata di un'ora (la quantità di silice colloidale da utilizzare può tuttavia variare in funzione della provenienza delle ceneri volanti). Il composto omogeneo così ottenuto deve essere depositato in appositi contenitori dove riposa per 24 ore, successivamente viene riscaldato a 100 °C per 24 ore in modo da eliminare l'acqua presente. Il materiale finale presenta concentrazioni molto elevate di sali, che devono essere recuperati mediante un processo di lisciviazione che segue le prescrizioni della normativa UNI EN 12457-2. L'eluato deve essere filtrato e depositato su un cristallizzatore, consentendo il recupero dei sali presenti. Il materiale solido che si recupera in seguito alla lisciviazione risulta inerte e prende il nome di Cosmos.

1.1.4.2 Composizione

La composizione chimica delle ceneri volanti utilizzate per realizzare il cosmos varia notevolmente in base al tipo di rifiuti inceneriti, tuttavia si riscontra sempre la presenza in notevoli quantità di alcuni elementi come silicio, alluminio, cloro, ferro, calcio, sodio, magnesio, potassio e di metalli pesanti come cadmio, cromo, rame, mercurio, nickel, piombo e zinco. L'analisi diffrattometrica condotta su alcuni campioni dimostra che la cenere volante è costituita da composti ricchi di calcio come portlandite (Ca(OH)_2), carbonato di calcio (CaCO_3), solfato di calcio (CaSO_4) e da cloruri come NaCl, KCl, CaCl(OH) inoltre si riscontra la presenza di una notevole quantità di materiale amorfo.

Poiché il cosmos è costituito in gran parte da cenere volante, risulta lecito aspettarsi solo piccole differenze fra le composizioni di questi due materiali, tuttavia l'analisi XRD non conferma totalmente questa aspettativa. Infatti il cosmos presenta grandi quantità di materiale amorfo (circa il 65% dell'intera composizione) e poche fasi cristalline costituite principalmente da carbonato di calcio, solfato di calcio e ossido di silicio, mentre la portlandite, presente in elevate concentrazioni nella cenere volante, risulta completamente assente. Questa evidenza sperimentale può essere spiegata tramite le reazioni di carbonatazione:



Queste reazioni infatti portano alla scomparsa di Ca(OH)_2 e di 2CaCl(OH) che sono presenti in grandi quantità nella cenere volante e determinano la formazione di carbonato di calcio che invece rappresenta la fase principale del cosmos (circa il 25%).

La presenza di grandi quantità di materiale amorfo invece è dovuta al fatto che la silice colloidale non cristallizza, probabilmente perché il processo di inertizzazione viene svolto a temperatura ambiente.

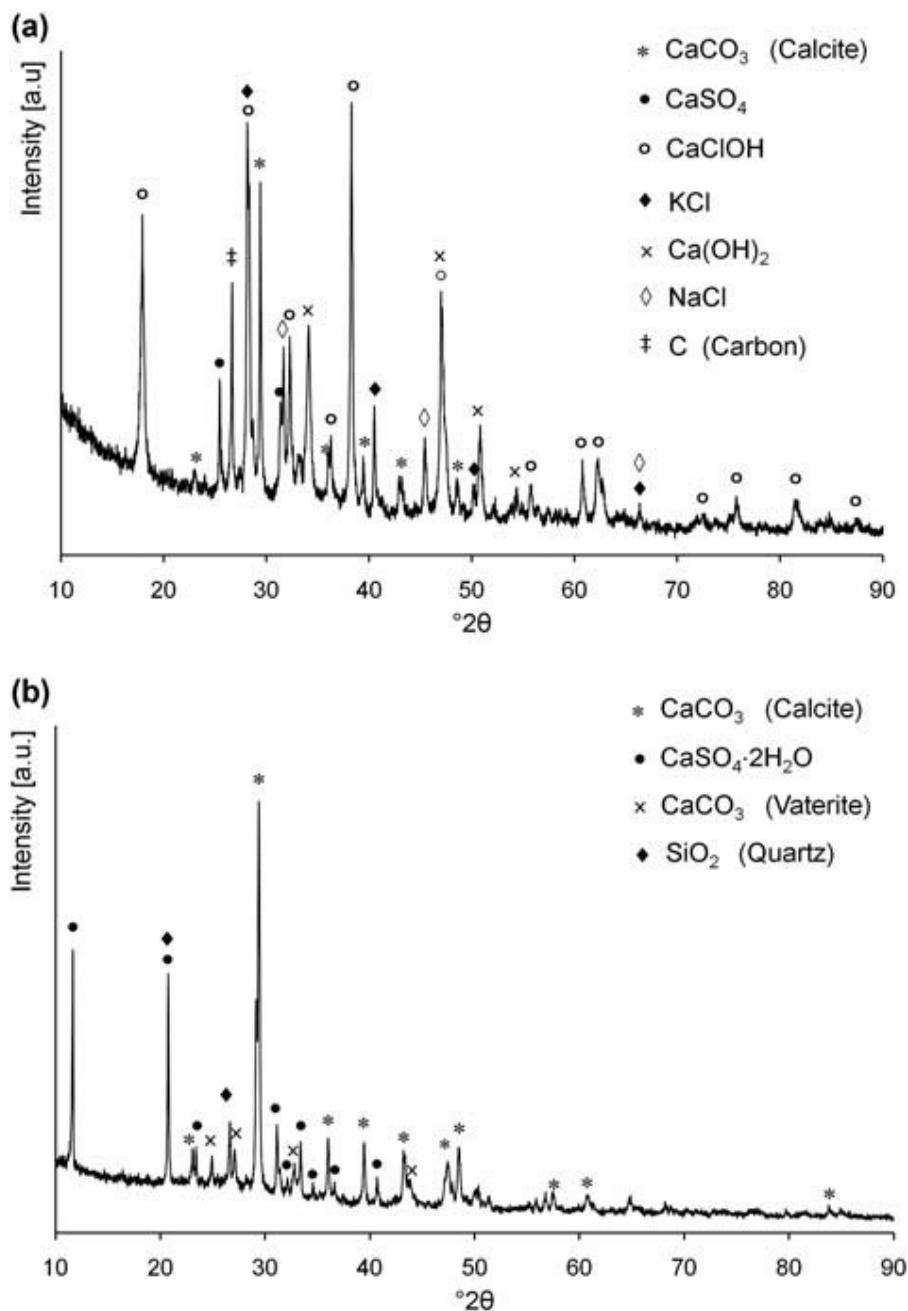


Figura 1.3. Confronto fra il diffrattogramma della cenere volante MSWI (a) e quello del cosmos (b).

Nella figura 1.3 sono riportati gli spettri di diffrazione della cenere volante ottenuta dall'incenerimento dei rifiuti solidi urbani (MSWI) e del cosmos utilizzato per produrre le vetroceramiche analizzate successivamente.

1.1.4.3 Stabilità

Molti test di rilascio sono stati effettuati su diversi provini di cenere volante e di cosmos, in modo da valutare l'efficacia del processo di inertizzazione. Infatti gli spettri TXRF ottenuti dai campioni di eluato consentono di stabilire le concentrazioni dei metalli pesanti rilasciati e di confrontarli con i limiti imposti dalla legge.

Nella tabella sottostante sono riportati i risultati del test di rilascio effettuato sul cosmos (prima del trattamento finale di lisciviazione) utilizzato per realizzare i gres analizzati successivamente. Questo materiale è stato ottenuto attraverso l'inertizzazione di tre diverse tipologie di cenere volante: la cenere proveniente dall'incenerimento dei rifiuti solidi urbani MSWI (65%), la scorie prodotte dal processo di desolforazione dei combustibili FGD (20%), le ceneri ottenute dalla combustione del carbone (15%). Anche queste ceneri sono state sottoposte al test di rilascio.

Le misure TXRF sono state ottenute con il sistema S2 Picofox del Bruker TXRF, con valori operativi di 50 kV e 750 mA e un tempo di acquisizione di 600 s.

Elemento	Cenere MSWI ppm	Cenere FGD ppm	Cenere da carbone ppm	Cosmos ppm
P	n.d.	n.d.	0,3 ± 0,1	n.d.
S	n.d.	1,1 ± 0,9	67 ± 6	98 ± 9
Cl	2477 ± 234	980 ± 93	n.d.	3522 ± 288
K	433 ± 46	6,6 ± 0,8	6,6 ± 0,6	479 ± 41
Ca	1850 ± 171	794 ± 97	173 ± 14	2318 ± 177
V	n.d.	n.d.	0,29 ± 0,02	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	0,031 ± 0,004	n.d.
Fe	0,18 ± 0,08	n.d.	0,03 ± 0,01	1,1 ± 0,4
Zn	3,7 ± 0,3	0,03 ± 0,01	0,013 ± 0,002	1,6 ± 0,1
As	n.d.	n.d.	0,048 ± 0,004	n.d.
Se	n.d.	n.d.	0,96 ± 0,07	n.d.
Br	33 ± 3	4,4 ± 1	0,012 ± 0,001	71 ± 6
Rb	n.d.	n.d.	0,012 ± 0,002	n.d.
Sr	n.d.	1,8 ± 0,1	2,4 ± 0,19	n.d.
Ba	n.d.	n.d.	0,19 ± 0,02	n.d.
W	n.d.	n.d.	0,053 ± 0,005	n.d.
Pb	13 ± 1	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 1.1. Test di rilascio condotto su diversi campioni di cenere volante e di cosmos.

Sia le ceneri volanti sia il cosmos contengono cloro, potassio, calcio, zinco, piombo, bromo e stronzio, tuttavia le quantità di metalli pesanti rilasciati sono molto diverse nei due casi. Infatti l'eluato ottenuto dal cosmos presenta concentrazioni molto basse di questi elementi, in

particolare del piombo e ciò consente di affermare che questo materiale risulta inerte. Dalla tabella risulta invece evidente la presenza di elevate quantità di bromo e di cloro, dovute alla presenza di sali solubili e di composti con particelle di dimensioni inferiori a 0,45 mm. Questo problema può essere risolto attraverso la lisciviazione del materiale inerte, che consente di recuperare i sali e di ottenere il cosmo finale.

1.2 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 le vetroceramiche possono essere prodotte con vetri da rifiuti e scorie inertizzate come il cosmo.

Le vetroceramiche possono essere prodotte mediante diversi processi, i principali sono la sintercristallizzazione e la tecnica di nucleazione e accrescimento.

1.2.1 Nucleazione e accrescimento

Questa tecnica, detta anche ceramizzazione, è stata molto utilizzata in passato fino agli 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 come gli ossidi TiO_2 e 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.

Nella figura sottostante è possibile osservare la dipendenza dalla temperatura dei due stadi di nucleazione e di accrescimento.

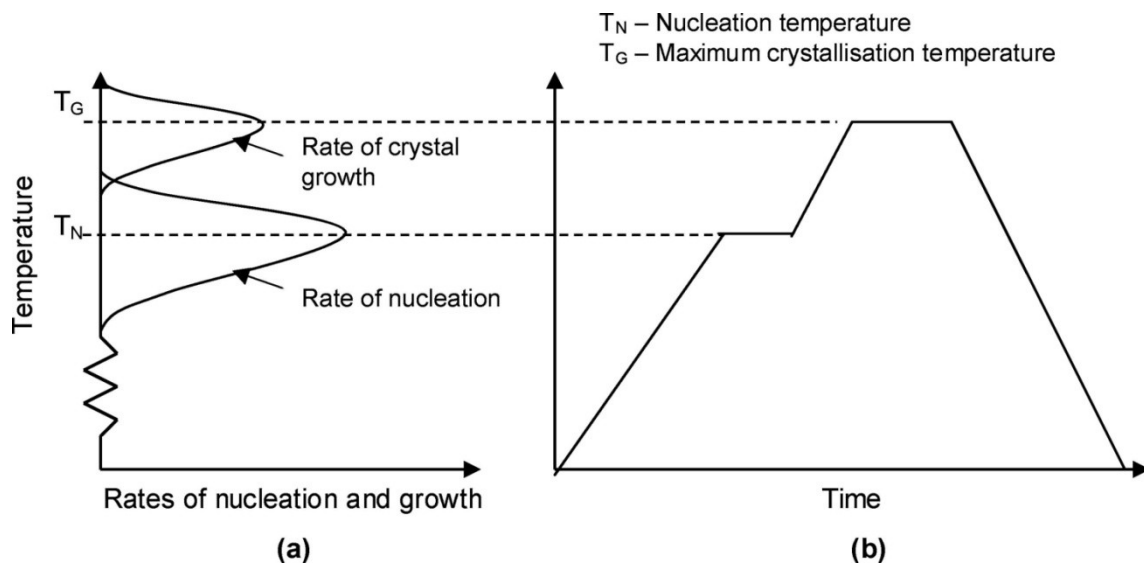


Figura 1.4. Cristallizzazione di un vetro mediante la tecnica di nucleazione e accrescimento: dipendenza dalla temperatura (a) e stadi di trattamento termico (b).

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.

1.2.2 Vetroc ceramiche sintercristallizzate

La tecnica della sintercristallizzazione consente di produrre vetroc ceramiche più resistenti con trattamenti termici meno costosi, evitando inoltre di ricorrere all'affinaggio. Infatti questa tecnica consente di massimizzare la nucleazione superficiale che risulta più 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 vetroc ceramico 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 vetroc ceramica, 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 vetroc ceramiche prodotte con questa tecnica dipendono da altri parametri di processo, come la temperatura di trattamento e la velocità di riscaldamento.

1.2.3 Gres vetroc ceramico

Lo sviluppo di questo materiale ha consentito di riciclare il vetro proveniente da diverse produzioni industriali e di abbassare quindi il costo dei gres tradizionali, che necessitano di maggiori materie prime. Il gres porcellanato è costituito da polveri di argilla, feldspati, caolino e sabbia che vengono pressate in appositi stampi e cotte ad una temperatura compresa tra 1150 °C e 1250 °C. La sostituzione dei feldspati con i vetri provenienti dai rifiuti, ha portato alla nascita di una nuova tipologia di gres detto vetro vetroc ceramico. Infatti il vetro ottenuto dai rifiuti presenta proprietà fisiche che ne consentono l'utilizzo come materiale fondente al posto dei feldspati. Infatti il vetro interagisce con il caolino fondendo i silicati presenti e portando alla formazione di nuove fasi cristalline. L'utilizzo del vetro da rifiuti al posto del caolino, oltre a diminuire la necessità di materie prime, consente di ottenere un significativo risparmio energetico poiché fonde a una temperatura più bassa rispetto ai feldspati. Un altro vantaggio è dato inoltre dalla maggiore resistenza meccanica dei gres vetroc ceramici rispetto quella tipica dei ceramici tradizionali. Infatti la sintercristallizzazione consente lo sviluppo della fase microcristallina all'interno della matrice vetrosa.

Le considerazioni riportate consentono di affermare che la realizzazione di gres vetroc ceramici è molto vantaggiosa perché consente di produrre materiali innovativi con proprietà uniche e resistenza meccanica superiore a quella dei ceramici tradizionali, inoltre permette di risparmiare e di riciclare i vetri ottenuti dai rifiuti, che altrimenti sarebbero smaltiti in discarica.

Bibliografia

- A. Raccanelli (1971). *Tecnologia dei materiali e chimica applicata*, cleup.
- W. Höland, G. Beall (2002). *Glass-ceramic technology*, The American Ceramic Society.
- M. Marangoni (2011). *Vitrification and valorization of industrial inorganic waste by obtainment of sintered glass-ceramics*, Tesi di laurea.
- E. Bontempi et al., *J. Environ. Monit.*, *A new method for municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash inertization, based on colloidal silica*, 12 (2010) 2093–2099.
- A. Dattoli (2009). *Ottenimento di “gres vetroceramico” come via innovativa per il riciclo di vetri da rifiuti industriali*, Tesi di laurea.
- G. Dal Mas (2010). *Sintercristallizzazione di vetroceramiche a base di nefelina rafforzate per tempra chimica*, Tesi di laurea.
- E. Bernardo et al., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, *Application of an Industrial Waste Glass in “Glass-Ceramic Stoneware”*, 8 [5] (2011) 1153–1162.
- E. Bernardo et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, *Recycle of Waste Glass into “Glass-Ceramic Stoneware”*, 91 [7] (2008) 2156–2162.

Capitolo2

Condizioni Sperimentali

2.1 Materie prime

2.1.1 Ceneri inertizzate COSMOS

La parte volatile delle ceneri prodotte dalla combustione dei rifiuti è una sostanza molto inquinante che necessita di essere inertizzata al fine di non contaminare l'ambiente circostante. Uno dei più promettenti metodi di trattamento delle ceneri si basa sull'utilizzo di silice colloidale come agente stabilizzatore dei metalli. Grazie a questa tecnica è possibile evitare i costi dello smaltimento dei rifiuti in discariche speciali e ottenere un materiale sicuro denominato COSMOS (COLloidal Silica Medium to Obtain Safe inert). Inoltre la polvere COSMOS grazie alle sue caratteristiche viene usata come riempitivo in diverse applicazioni edilizie e può quindi essere venduta come nuova materia prima.

Il processo di inertizzazione avviene a temperatura ambiente mescolando in quantità prestabilite le ceneri leggere (fly ashes) con altri due tipi di ceneri provenienti da processi di desolforazione e di combustione del carbone. Le ceneri devono essere miscelate prima in acqua e poi insieme a una soluzione acquosa di silice, fino ad ottenere un composto omogeneo. Il materiale, depositato in appositi contenitori, viene lasciato riposare a temperatura ambiente per due giorni, durante i quali si completa il processo di inertizzazione e si ottiene un materiale ricco di sali. Il passaggio successivo consiste nell'estrazione dei sali solubili per ottenere il Cosmos, un materiale composto da carbonato di calce, solfato di calcio, ossido di silicio e composti amorfi insolubili. La composizione precisa del Cosmos utilizzato è riportata nella seguente tabella.

Composizione Cosmos	
CaCO ₃	24%
CaSO ₃ · 0,5H ₂ O	8%
SiO ₂ cristallino	3%
Amorfo	65,00%

Tabella 2.1. Composizione del Cosmos utilizzato.

La composizione chimica delle fly ashes dipende fortemente dal tipo di rifiuti trattati e perciò può variare notevolmente. Tuttavia è possibile riscontrare la presenza di silice, allumina, ferro, calcio, magnesio, materiali incombusti e metalli pesanti.

2.1.2 Caolino

Il caolino è una materia prima utilizzata nell'industria della ceramica e nella produzione della carta. Nella struttura del reticolo cristallino si distinguono due strati, uno costituito da tetraedri ai cui vertici sono situati atomi di ossigeno e il cui centro è occupato da atomi di silicio, l'altro formato da ottaedri con ossigeno o ossidrilico ai vertici e alluminio al centro. Il reticolo quindi non contiene cationi metallici scambiabili né acqua, e i fogli elementari, sovrapposti in maniera diversa, a originare la varietà cristallografiche di questo minerale sono fortemente legati fra loro con legame a idrogeno in modo che la sfaldabilità della caolinite è piccola in confronto agli altri minerali delle argille.

2.1.3 Vetro soda-lime

Il vetro soda-lime è di gran lunga il più prodotto in quanto di basso costo, facile fabbricazione e lavorazione, buona resistenza alla devetrificazione e stabilità all'acqua. La resistenza chimica e la durabilità possono venir migliorate per introduzione di piccole quantità di allumina. Con modeste modifiche alla composizione-base, che corrisponde alla formula $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, si hanno sia vetri per finestre e vetrate per auto, sia vetri per contenitori, sia vetri per bulbi di lampadine. Questi vetri sono comunque poco resistenti al calore e agli sbalzi termici, e la resistenza chimica è solo discreta. La composizione del vetro soda-lime rispecchia quella riportata in tabella.

Composizione vetro soda-lime	
SiO_2	71% - 73%
Na_2O	12% - 14%
CaO	10% - 12%
MgO	1% - 4%

Tabella 2.2. Tipica composizione del vetro soda-lime.

Oltre agli elementi elencati ci può essere una bassa percentuale di altri materiali in base alle caratteristiche che si vogliono conferire al vetro. È interessante notare che la presenza degli ossidi abbassa notevolmente il punto di rammollimento da 1600 °C a circa 700 °C e quindi rende la produzione di questo vetro molto più economica.

2.1.4 Vetro borosilicato

Questi particolari tipi di vetri, noti con il nome commerciale Pyrex, sono costituiti per l' 80% da SiO_2 e per il 20% da B_2O_3 . La quasi totale mancanza di alcali e l'introduzione di anidride borica portano a un vetro con eccellenti capacità di resistenza agli sbalzi termici (coefficiente di dilatazione basso), elevata resistenza chimica e alta resistività elettrica. I vetri borosilicati, benché piuttosto costosi, sono utilizzati per realizzare vetreria da laboratorio, termometri e tubi calibrati, attrezzature e tubazioni per l'industria chimico-farmaceutica, stoviglie resistenti al calore. Per la loro inerzia chimica questi vetri sono detti anche vetri "neutri", nel senso che non

danno prodotti apprezzabili di reazione con moltissime sostanze. Un tipo di borosilicato al piombo, a bassa perdita elettrica, è usato per le lampade fluorescenti.

Composizione vetro borosilicato	
SiO ₂	56,7%
B ₂ O ₃	12,4%
Al ₂ O ₃	26,0%
Na ₂ O	17,5%
CaO	14,1%
MgO	2,1%
TiO ₂	4,6%

Tabella 2.3. Composizione del vetro borosilicato utilizzato.

Nella tabella 2.3 è riportata la composizione del vetro utilizzato per produrre i gres analizzati. Questa tipologia di vetro contiene notevoli quantità di ossidi di alluminio, sodio e boro oltre e discrete concentrazioni di altri metalli.

2.1.5 Vetro ad alto tenore di metalli pesanti

Questa tipologia di vetro risulta lavorabile facilmente a caldo (l'intervallo di lavorazione è spostato verso temperature minori rispetto agli altri vetri) e possiede buone caratteristiche dielettriche e un alto indice di rifrazione, che gli conferisce una particolare brillantezza (da cui l'impiego nella cristalleria da tavola). In campo ottico il vetro al piombo (vetro flint) è usato per lenti acromatiche.

Il vetro da rifiuti catodici (CRT), appartiene a questa classe di vetri poiché risulta caratterizzato da quantità elevate di metalli pesanti. Nella tabella sottostante è riportata la composizione del vetro CRT utilizzato per realizzare le vetroceramiche analizzate successivamente.

Composizione vetro CRT	
SiO ₂	57,2%
Al ₂ O ₃	3,8%
Na ₂ O	12,7%
K ₂ O	7,1%
Fe ₂ O ₃	0,2%
TiO ₂	0,4%
ZrO ₂	1,4%
ZnO	0,6%
BaO	7,9%
PbO	0,1%
SrO	8,4%
NiO	0,1%
CoO	0,1%

Tabella 2.4. Composizione del vetro da rifiuti catodici (CRT).

2.2 Preparazione dei campioni

Dopo aver deciso la composizione della vetroceramica da produrre, si deve provvedere alla macinazione delle materie prime, in modo da ottenere polveri con granulometria inferiore a 300 μm e alla loro miscelazione. Per realizzare questa operazione le polveri sono state mescolate mediante agitazione magnetica in un beker contenente circa 100 ml d'acqua distillata. Il composto così ottenuto è stato essiccato e successivamente setacciato in modo da riottenere una polvere da poter stampare tramite una pressa idraulica. Le piastrelle stampate sono sottoposte a trattamento termico in forno e infine sono state tagliate in barrette su cui si eseguono le prove di caratterizzazione.

2.2.1 Macinazione

La macinazione delle diverse tipologie di vetri impiegati per realizzare i campioni è stata compiuta tramite un mulino, detto "planetario", che utilizza una giara in agata al cui interno si trovano cinque sfere, anch'esse in agata. Il mulino sottopone la giara a un movimento combinato di rotazione e di rivoluzione che comporta la disgregazione del materiale da macinare grazie all'attrito generato dallo scorrimento delle sfere. Al fine di ottenere delle polveri con una granulometria inferiore a 300 μm il mulino è stato programmato per realizzare cicli di 20 minuti alla velocità di rotazione di 300 giri al minuto. Tuttavia una volta ultimato il ciclo risulta necessaria la setacciatura delle polveri ottenute per eliminare la frazione di particelle con dimensioni superiori a quelle stabilite.

2.2.2 Setacciatura

Per tutte le composizioni vetroceramiche è stato utilizzato un setaccio da 300 μm in modo da ottenere polveri il più possibile simili tra loro dal punto di vista granulometrico. Infatti la granulometria delle polveri utilizzate influenza molto le proprietà fisiche dei campioni che si realizzano. Nello specifico le polveri fini consentono di diminuire la porosità delle piastrelle pressate a freddo, favorendo così la densificazione che è tanto più efficace quanto più è bassa la porosità iniziale, grazie al fatto che le particelle sottili possono collocarsi negli interstizi compresi tra le particelle più grandi. Anche la sinterizzazione è termodinamicamente favorita da polveri fini poiché esse aumentano la superficie specifica del campione.

2.2.3 Stampaggio

La pressatura delle polveri avviene in stampi cilindrici o rettangolari, che consentono di realizzare campioni destinati a distinte prove di caratterizzazione. Tramite lo stampo rettangolare si sono ottenute mattonelle del peso di 12,5 g e le cui dimensioni sono 50mm x 30mm x 3mm, mentre attraverso lo stampo cilindrico, usando 2 g di polvere, sono state realizzate piastrelle di 40 mm di diametro e 1 mm di spessore. Poiché l'area dello stampo rettangolare sottoposta a pressione è doppia rispetto a quella dello stampo cilindrico, sul primo stampo viene applicata una pressione di 40 MPa mentre sul secondo 20 MPa. Prima della

cottura è necessaria l'essiccazione in stufa dei campioni in modo da rimuovere l'acqua presente che potrebbe comportare la rottura del campione durante il successivo trattamento termico.

2.2.4 Trattamento termico

La cottura dei campioni è stata eseguita in un forno a resistenza elettrica programmabile che consente di scegliere la velocità di riscaldamento, la temperatura di cottura e il tempo di permanenza a tale temperatura. Tutti i campioni sono stati sottoposti a un trattamento termico veloce in modo da ottenere campioni confrontabili con i ceramici prodotti industrialmente. Per questa ragione il trattamento di tutte le mattonelle è avvenuto alla velocità di 40 °C al minuto e con un tempo di permanenza di 30 minuti alla temperatura di cottura. Quest'ultima deve essere scelta all'interno di un preciso intervallo individuato in base al tipo di proprietà che si intende trasferire al campione vetroceramico. La fase di raffreddamento deve avvenire molto lentamente in forno in modo da evitare la formazione di cricche all'interno dei campioni, che potrebbero alterare i risultati delle prove meccaniche.

2.2.5 Taglio e lucidatura

Le mattonelle destinate alle prove meccaniche devono essere tagliate in barrette a sezione rettangolare di misura 40mm x 3mm x 2mm, tramite una troncatrice a disco diamantato. È estremamente importante ottenere barrette il più possibile regolari e simili tra loro per avere misure di modulo elastico e di resistenza a flessione corrette e confrontabili.

La lucidatura ha come obiettivo principale quello di rendere regolari le dimensioni dei campioni correggendo gli eventuali errori compiuti durante il taglio della piastrella. Questa operazione è stata realizzata tramite tre dischi diamantati montati su una lappatrice ad acqua. I tre dischi hanno solchi rispettivamente di 120 μm , 10 μm e 5 μm e vengono usati in questa sequenza in modo che la loro capacità abrasiva sia decrescente. Se la lucidatura dei campioni è stata eseguita correttamente è possibile eliminare anche piccoli difetti superficiali che possono abbassare il carico di rottura misurato dalla prova di flessione falsificando quindi le prove meccaniche.

2.3 Tecniche di caratterizzazione

Tutte le prove di caratterizzazione devono essere eseguite secondo le indicazioni di specifiche normative poiché solo in questo modo i risultati saranno accurati e confrontabili tra loro. Le analisi eseguite sui campioni hanno permesso di determinare le seguenti proprietà: percentuale di assorbimento d'acqua, densità, resistenza a flessione, modulo elastico e composizione chimica.

2.3.1 Assorbimento d'acqua

Questa prova è molto importante poiché consente di stabilire se il materiale testato è competitivo rispetto ai ceramici da rivestimento già prodotti. Infatti per valori d'assorbimento d'acqua superiori al 3% tutte le applicazioni legate al rivestimento delle pareti degli edifici e alla pavimentazione di ambienti esterni risultano pregiudicate.

Tutti i passaggi necessari allo svolgimento della prova di assorbimento d'acqua sono stati eseguiti secondo le indicazioni della normativa ISO 10545. Per prima cosa bisogna procedere alla pesata dei campioni che devono essere perfettamente asciutti e integri. Le piastrelle devono quindi essere essiccate in stufa alla temperatura di 100 °C per eliminare tutta l'acqua presente fino a quando la massa risulta costante. Ciò si verifica se la differenza fra due pesate successive a 24 ore di distanza è minore di 0,1%. Successivamente i campioni devono raffreddare in un essiccatore a gel di silice e pesate con una precisione di 10⁻². A questo punto il metodo dell'ebollizione consente di impregnare d'acqua i campioni. Le piastrelle devono essere poste verticalmente in un contenitore di vetro Pyrex contenente acqua distillata. Durante questa prova i campioni devono essere distaccati tra loro mantenendo uno strato d'acqua di 5 cm sopra e sotto ognuno di essi. L'acqua deve essere riscaldata e mantenuta in ebollizione per 2 ore, dopodiché si rimuove la sorgente di calore e si lascia raffreddare le piastrelle mantenendole completamente immerse per 4 ore. Infine le piastrelle vengono poste in un altro contenitore contenente acqua distillata a temperatura ambiente in modo da raffreddarle. A questo punto si prepara una pelle di camoscio bagnandola e strizzandola a mano, in modo che risulti uniformemente umida, la si pone quindi su una superficie piana e si asciuga leggermente ciascuna faccia di ciascuna piastrella, una alla volta, lasciando nel frattempo le altre immerse.

Questa operazione serve per eliminare solo l'acqua superficiale, quindi le superfici in rilievo vanno asciugate con tocchi leggeri esercitando una piccola pressione, senza mai strofinare. Subito dopo questa operazione va pesata ciascuna piastrella con la stessa precisione usata per la massa a secco. L'assorbimento percentuale d'acqua è calcolato mediante la formula:

$$A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100$$

Con m_u e m_s indicanti rispettivamente le masse della piastrella secca e di quella umida.

2.3.2 Densità

La misura della densità dei campioni è stata realizzata mediante una bilancia elettronica sfruttando il principio di Archimede, in base al quale un corpo immerso in un liquido riceve una spinta verso l'alto pari al volume di liquido spostato dal corpo stesso. Poiché questa forza si oppone a quella di gravità il peso di un corpo immerso in acqua risulta inferiore a quello misurato in aria. Pertanto per un corpo immerso in un liquido il bilancio delle forze risulta:

$$m'g = mg - \rho_l Vg$$

Con: m = massa del corpo in aria; m' = massa del corpo immerso nel liquido; g = accelerazione di gravità; V = volume del campione; ρ_l = densità del liquido nel quale è immerso il campione. Poiché tutte le prove sono state realizzate con acqua distillata si assume $\rho_l = 1 \text{ g/cm}^3$.

Grazie alla precedente relazione è possibile calcolare il volume del campione come differenza tra il valore della massa pesata in aria e quella pesata in acqua. La densità, definita come rapporto tra la massa e il volume del campione, può essere espressa con la formula:

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

È importante notare che attraverso questa tecnica si ottiene la misura della densità apparente apparente dei materiali testati. Infatti i difetti e le porosità chiuse aumentano il volume dei campioni e consentono di spostare una maggior quantità d'acqua. Di conseguenza i campioni più porosi di uno stesso materiale risultano più leggeri di quelli maggiormente compatti. A volte però i risultati ottenuti devono essere analizzati tenendo presente che nei materiali in cui le porosità aperte sono collegate a quelle chiuse l'acqua riesce a penetrare completamente all'interno. Perciò i loro campioni possono risultare molto più densi di altri meno porosi.

2.3.3 Modulo elastico

La misura del modulo di Young viene effettuata tramite una prova non distruttiva che consiste nel rilevare la frequenza di risonanza di un materiale in seguito ad un' emissione acustica. Il macchinario utilizzato è il GrindoSonic Mk5 che si basa sulla norma ASTM C1259-96.

Per realizzare questa misura si utilizzano come campioni le berrette di sezione rettangolare destinate alle successive prove di flessione. Ogni barretta viene posta su due supporti con un preciso interasse che è funzione della barretta stessa e deve essere colpita con un martello con un martello con testa sferica d'acciaio. Un microfono rileva l'emissione acustica prodotta dal campione dopo l'urto ed un apposito strumento traduce il segnale del microfono in frequenza di risonanza del materiale. Quando viene ricavata la frequenza di risonanza, questa viene utilizzata per ricavare il modulo elastico del campione attraverso la formula:

$$E = a \cdot \frac{m \cdot f^2}{b} \left(\frac{L}{t} \right)^3$$

Dove m è la massa del campione, f è la sua frequenza di risonanza, a è un fattore numerico, mentre b , t e L sono rispettivamente larghezza, spessore e lunghezza del provino. La misura è piuttosto sensibile alle dimensioni del campione, che deve quindi risultare il più possibile regolare.

2.3.4 Prova di flessione

La resistenza a flessione è stata calcolata attraverso una prova di flessione a quattro punti realizzata con il macchinario Instron 1121. Le barrette sono poste su una base fissa con due appoggi distanti S_1 . La testa mobile della macchina è configurata in modo tale da avere due punti di applicazione sul campione distanti S_2 tra loro e disposti simmetricamente rispetto agli appoggi. La velocità di abbassamento della testa che imprime il carico è di 1mm al minuto, fino all'arresto del dispositivo che avviene quando il campione si spezza. Tramite un computer è possibile registrare in un grafico l'andamento della forza esercitata sul campione in funzione del tempo tempo. Dall'analisi di questo grafico è possibile risalire il valore della forza massima che provocato il cedimento del campione. Con questo valore, tenendo conto della geometria del provino, si ottiene il valore del carico di rottura a flessione σ_{rott} , tramite la relazione:

$$\sigma_{rott} = \frac{M_f \cdot y}{J} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(S_1 - S_2) \cdot F_{rott}}{B \cdot W^2}$$

dove B e W rappresentano la larghezza e lo spessore del provino; S_1 è la distanza tra gli appoggi su cui giace il provino; S_2 è la distanza tra i due punti di applicazione del carico.

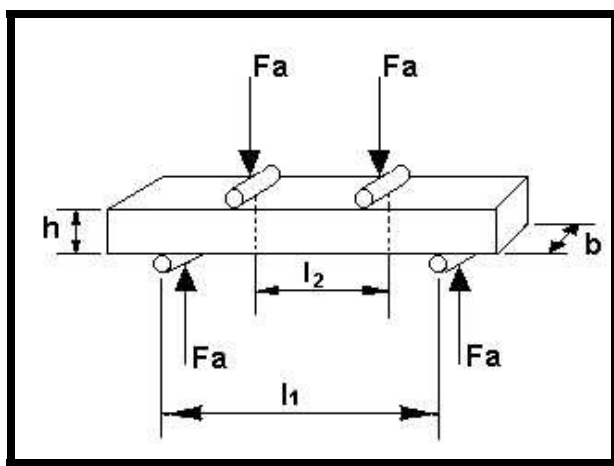


Tabella 2.1. Rappresentazione della prova di flessione a quattro punti.

È importante notare il fatto che la prova di sollecitazione a quattro punti sottopone un intero tratto della barretta alla stessa sollecitazione e non solo una sezione come invece avviene nella prova a tre punti. Per questa ragione le misure ottenute tramite la prova a quattro punti risultano concettualmente corrette e preferibili a quelle ottenute con l'altra tecnica.

Dopo aver ricavato per ogni miscela vetroceramica il valore medio di resistenza a flessione a quattro punti, è stata realizzata l'analisi statistica dei risultati ottenuti tramite l'approccio di

Weibull. Poiché la maggior parte dei materiali ceramici commerciali usati per rivestimenti sono testati con prove di flessione a tre punti su campioni di dimensione 40 mm x 3 mm x 3 mm, tutti i dati ricavati sono stati normalizzati a tale configurazione. Per compiere questa conversione è necessario utilizzare le formule presenti nell'articolo di G. Quinn "Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens". In questo modo è possibile confrontare correttamente la resistenza dei campioni analizzati con quella delle ceramiche prodotte industrialmente.

2.3.5 Analisi cristallografica

2.3.5.1 Analisi al microscopio elettronico a scansione

Questo tipo di microscopio è costituito da una colonna al cui interno è presente un complesso, detto cannone elettronico, che ha la funzione di generare un fascio di elettroni con un diametro di circa 50 μm . Il fascio così prodotto è focalizzato da un sistema di lenti magnetiche che costituiscono due distinti complessi detti condensatore e obiettivo. Il primo controlla la corrente del fascio e ne effettua una prima riduzione in diametro, mentre il secondo effettua la riduzione finale del fascio e lo fa collidere sul campione. Inoltre grazie a delle bobine di deflessione è possibile muovere il fascio secondo linee parallele successive in modo da esaminare aree diverse del campione.

Le interazioni degli elettroni incidenti, detti primari, con gli atomi del campione producono effetti che possono essere sfruttati per ottenere diversi tipi di immagini. In particolare gli elettroni secondari emessi dal campione possono essere utilizzati per realizzare accurati ingrandimenti tridimensionali di aree molto piccole. L'immagine finale è costruita misurando l'intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario durante la scansione.

2.3.5.2 Diffrazione a raggi X

La diffrazione di raggi x è una tecnica analitica utilizzata per lo studio della struttura e della composizione chimica dei materiali cristallini, permettendo l'individuazione delle fasi cristalline che li caratterizzano. Questa tecnica utilizza un tubo radiogeno all'interno del quale si trova un catodo, solitamente costituito da un filamento di tungsteno, che genera per effetto termoionico un fascio di elettroni che incidono su un anodo di rame, che a sua volta genera un fascio monocromatico di raggi X con una specifica lunghezza d'onda λ . La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente della radiazione emessa e richiede necessariamente la presenza di un ordine a lungo raggio all'interno del campione. In particolare la diffrazione si verifica quando la lunghezza d'onda λ della radiazione è dello stesso ordine di grandezza della distanza d esistente tra i piani atomici del cristallo su cui incide. Se inoltre l'angolo di incidenza è uguale a quello di riflessione si ha diffrazione costruttiva e risulta verificata la legge di Bragg: $n\lambda = 2 d \sin \theta$.

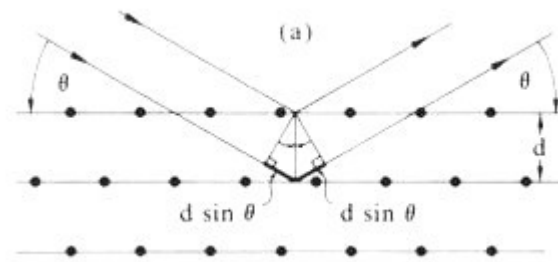


Figura 2.2. Diffrazione dei raggi x sui piani di un reticolo cristallino.

Poiché il valore della lunghezza d'onda λ del fascio è imposto, per ogni valore dell'angolo θ è possibile calcolare la distanza d tra i piani atomici del campione. Grazie a questo valore è possibile risalire alle dimensioni e alla geometria della cella elementare del cristallo.

In tutti i diffrattometri il portacampioni si trova al centro di un goniometro sul quale sono montati due bracci alle cui estremità si trovano la sorgente e il rilevatore di raggi X, capaci di ruotare attorno all'asse descrivendo archi di circonferenza. In questo modo è possibile far incidere la radiazione con qualsiasi angolo θ e individuare tutte le fasi cristalline presenti. Durante la misura è possibile diagrammare l'intensità del raggio diffratto rispetto all'angolo di diffrazione 2θ . Questo grafico, detto diffrattogramma, presenta picchi in corrispondenza delle fasi presenti.

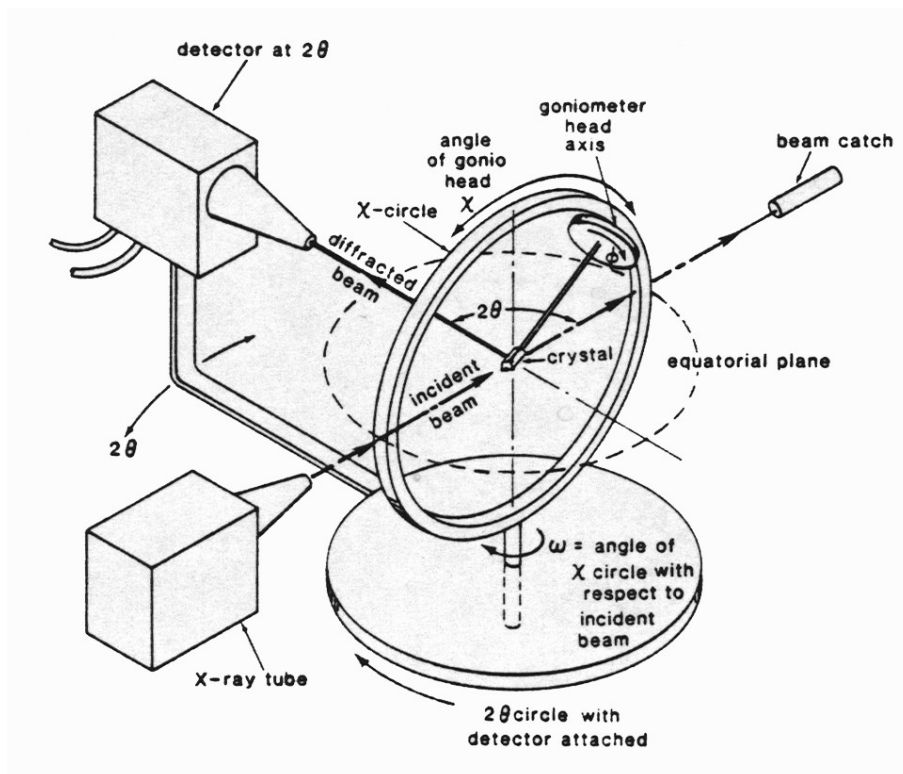


Figura 2.3. Immagine della configurazione di un diffrattometro.

2.3.6 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 15 g di polvere con granuli inferiori a 4 mm. I frammenti ottenuti sono stati filtrati prima con un setaccio da 3,35 millimetri e poi con uno da 300 micron per eliminare le parti più fini. Le polveri sono state inserite in un beker a cui sono stati aggiunti 150 centilitri d'acqua distillata realizzando così un rapporto fra liquido e solido pari a 10. Il beker, al cui interno è stata collocata anche un'ancora magnetica, è stato successivamente sigillato con il parafilm e sistemato 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 acidificata con acido nitrico puro e passa da un pH di circa 6 fino a pH 2 (la verifica del pH è effettuata con una cartina al tornasole), dopodiché si interrompe l'agitazione e si passa al filtraggio attraverso filtri 'fascia blu'. La soluzione filtrata viene poi travasata in provette da 12,5 centilitri. L'acidificazione fino a pH 2 è utile in quanto evita che eventuali sali rilasciati in soluzione si depositino, garantendo quindi la validità delle successive analisi chimiche. Le soluzioni ottenute dal leaching test passano all'analisi chimica ICP, che fornisce le quantità di elementi presenti in soluzione, da confrontare con i limiti imposti dalla normativa.

Bibliografia

- Manuali della strumentazione di laboratorio.
- A. Dattoli (2009). *Ottenimento di “gres vetroceramico” come via innovativa per il riciclo di vetri da rifiuti industriali*, Tesi di laurea.
- E. Bernardo et al., J. Am. Ceram. Soc., *Sintered Glass-Ceramics and Glass-Ceramic Matrix Composites from CRT Panel Glass*, 88 [7] (2005) 1886–1891.
- E. Bernardo et al., Ceram. Int., *Sintering behaviour and mechanical properties of Al₂O₃ platelet-reinforced glass matrix composites obtained by powder technology*, 30 [5] (2004) 785-791.

Capitolo 3

Vetroceramici da cenere volante

3.1 Vetroceramici con diverse concentrazioni di caolino

3.1.1 Introduzione

Tutte le miscele vetroceramiche analizzate in questo paragrafo sono costituite solamente da caolino, ceneri inertizzate COSMOS e da vetro soda-lime e in base alla concentrazione di questi elementi nei campioni prodotti si possono distinguere quattro distinte composizioni. La prima miscela vetroceramica realizzata, definita per semplicità C1, è costituita per il 65% da vetro, per il 25% da cenere e per un altro 25% da caolino. I campioni realizzati con questa composizione possiedono delle caratteristiche fisiche inadeguate che non consentono la loro commercializzazione. Infatti a causa degli elevati valori di assorbimento riscontrati non è possibile realizzare un materiale con un discreto valore aggiunto. Tuttavia i valori di densità riscontrati (soprattutto quelli compresi fra 1,8–2 g/cm³) sono confrontabili con quelli dei materiali utilizzati come rivestimento delle pareti ventilate degli edifici e per questa ragione sono state realizzate altre tre miscele vetroceramiche al fine di ottenere un materiale molto meno assorbente e caratterizzato da bassi valori di densità. Ognuno dei materiali testati è costituito per il 25% da cenere inertizzata ma possiede concentrazioni diverse di vetro e di caolino. Nella tabella 3.1 sono riportate le composizioni delle vetroceramiche realizzate.

Composizione	Caolino	Vetro soda-lime	Cosmos
C1	25%	50%	25%
C2	20%	55%	25%
C3	15%	60%	25%
C4	10%	65%	25%

Tabella 3.1. *Composizione delle quattro miscele vetroceramiche realizzate.*

Le analisi svolte sui campioni mostrano che solo le vetroceramiche di composizione C3 e C4 mostrano dei sensibili miglioramenti delle proprietà fisiche, soprattutto se sono state realizzate a temperature superiori a 1000 °C.

3.1.2 Densità

Nella tabella 3.2 sono riportati i risultati delle prove di densità eseguite secondo il metodo di Archimede.

Temperatura di cottura [°C]	Densità [g/cm ³]			
	C1	C2	C3	C4
800	2,16 ± 0,03	2,14 ± 0,02		
850	2,09 ± 0,02	2,06 ± 0,02		
900	2,04 ± 0,02	2,01 ± 0,01	1,97 ± 0,02	1,90 ± 0,02
950	1,95 ± 0,02	1,94 ± 0,02	1,88 ± 0,02	1,82 ± 0,02
1000	1,89 ± 0,01	1,92 ± 0,01	1,86 ± 0,02	1,75 ± 0,02
1050	1,87 ± 0,01	1,84 ± 0,02	1,79 ± 0,01	1,76 ± 0,01

Tabella 3.2. Valori della densità a differenti temperature per diverse composizioni vetroceramiche.

Le prove di densità eseguite denotano una densificazione non molto elevata di tutti i campioni. Tuttavia a causa della porosità dei provini le misure di densità sono solo apparenti e mostrano una certa instabilità riscontrabile nei valori elevati della deviazione standard.

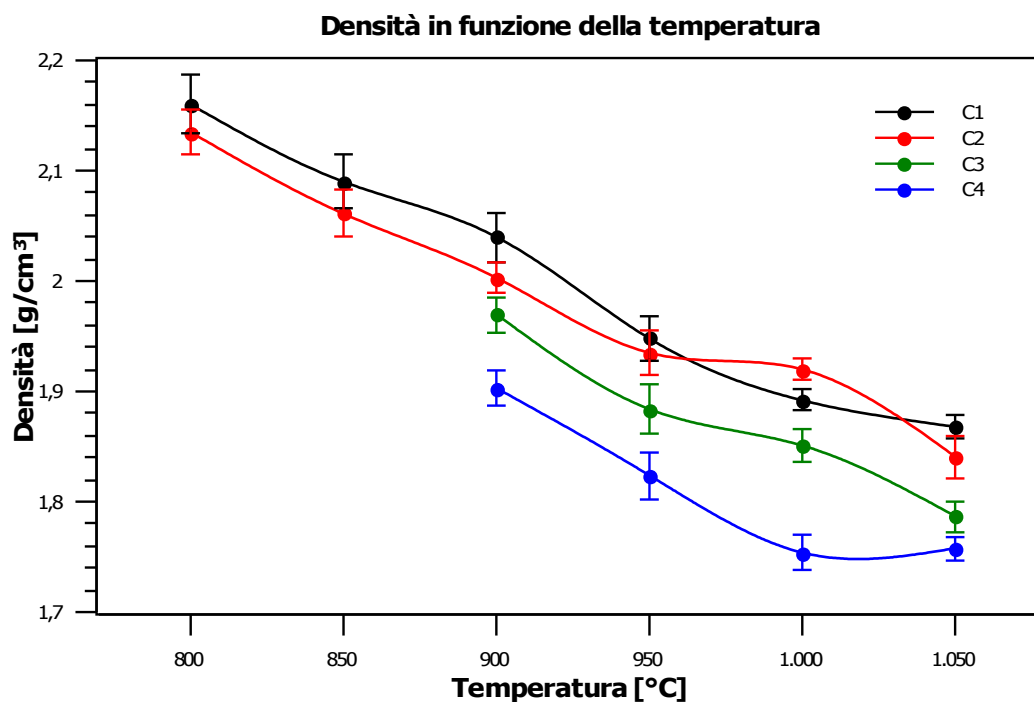


Figura 3.1. Grafico dei valori della densità in funzione della temperatura per differenti composizioni.

Inoltre a causa degli effetti contrapposti della porosità sui dati ottenuti anche l'andamento dei valori di densità in funzione della temperatura di cottura dei campioni non può considerarsi pienamente attendibile. Per questa ragione la tendenza delle quattro composizioni vetroceramiche a diminuire la loro densità all'aumentare della temperatura non rispecchia

fedelmente la realtà. Infatti tutti i campioni realizzati a temperature comprese tra 800°C e 850°C risultano più densi perché sono estremamente porosi e l'acqua riesce facilmente a penetrare al loro interno. Quindi le porosità presenti non contribuiscono ad aumentarne il volume e a spostare più acqua. Nei campioni cotti a temperature maggiori invece le porosità diventano gradualmente minori e più piccole tuttavia esse possono risultare inaccessibili all'acqua e aumentare il volume occupato dai campioni stessi.

Dall'analisi del grafico risulta inoltre evidente che al diminuire della concentrazione di caolino la densità apparente dei campioni diminuisce, tuttavia questo effetto può essere spiegato attraverso il medesimo ragionamento. Il confronto delle misure di densità con le prove di assorbimento d'acqua consente quindi di affermare che tutti i campioni sono mediamente poco densificati e abbastanza porosi, tuttavia tutte le vetroceramiche presentano una attenuazione di queste caratteristiche alle alte temperature.

3.1.3 Assorbimento d'acqua

Nella tabella 3.2 sono riportate le percentuali di assorbimento d'acqua dei campioni.

Temperatura di cottura [°C]	Assorbimento d'acqua [%]			
	C1	C2	C3	C4
800	30,98	25,71		
850	25,36	23,64		
900	24,73	22,62	17,77	13,27
950	21,34	18,73	14,5	9,52
1000	18,83	16,44	10,45	7,77
1050	15,29	10,63	3,05	1,75

Tabella 3.3. Percentuali d'assorbimento d'acqua a differenti temperature per differenti composizioni.

Tutte le quattro composizioni vetroceramiche mostrano una sensibile diminuzione dei livelli di assorbimento d'acqua all'aumentare della temperatura di cottura dei campioni. In particolare si può notare che le prime due miscele vetroceramiche sono caratterizzate da percentuali di assorbimento d'acqua estremamente elevate per le cotture comprese nell'intervallo fra 800 °C e 850 °C. Ciò è dovuto al fatto che a queste temperature lo scorrimento viscoso delle particelle costituenti il campione verde è molto limitato e di conseguenza il materiale cotto non presenta traccia di sinterizzazione e risulta scarsamente densificato e molto poroso. Per questo motivo le temperature di cottura inferiori a 850°C non possono consentire di ottenere materiali soddisfacenti e si è ritenuto opportuno di non realizzare i corrispondenti campioni con le altre due composizioni vetroceramiche. I campioni cotti a temperature superiori a 900 °C presentano invece percentuali di assorbimento minori poiché migliora lo scorrimento viscoso e i vuoti compresi tra le particelle che sinterizzano riescono ad uscire dal campione.

Dal grafico inoltre risulta evidente che al diminuire della concentrazione di caolino presente in miscela le percentuali di assorbimento diminuiscono vistosamente. Questo effetto in realtà è

determinato dal fatto che al diminuire della concentrazione di caolino le miscele si arricchiscono di vetro soda-lime. Ciò favorisce lo scorrimento viscoso in fase di cottura e quindi la densificazione dei campioni.

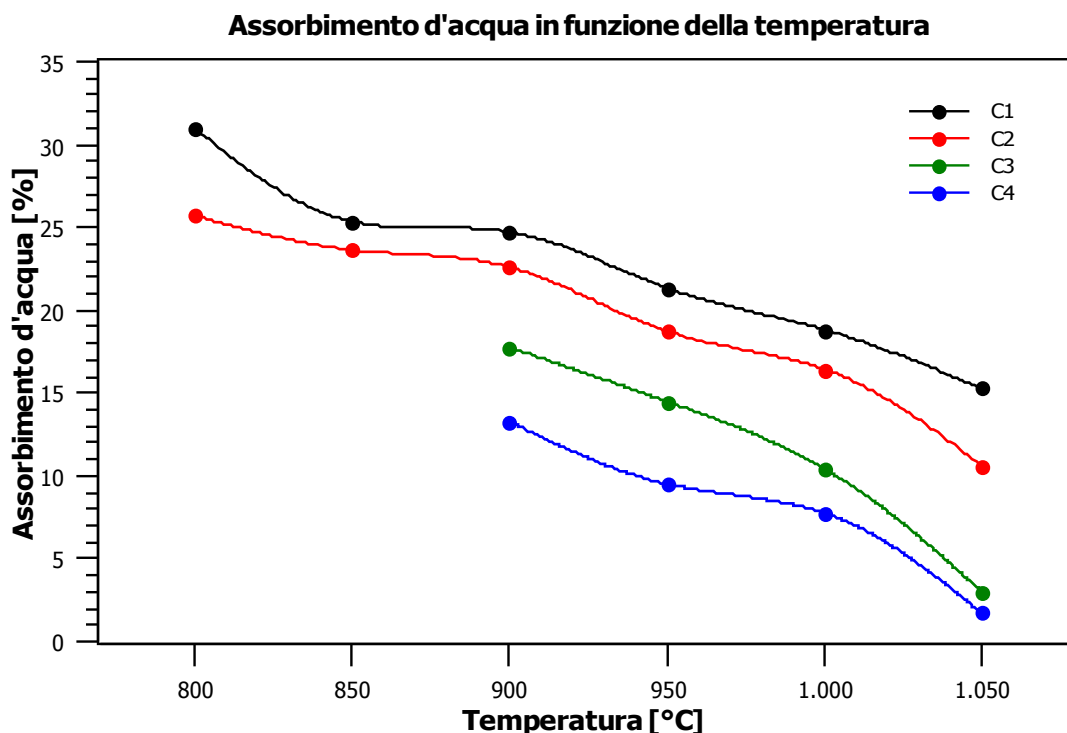


Figura 3.2. Grafico dell'andamento delle percentuali d'assorbimento in funzione della temperatura.

I risultati migliori di assorbimento, inferiori al 3%, sono stati ottenuti alla temperatura di 1050 °C dai campioni delle due miscele più povere di caolino. Questi valori sono molto vicini a quelli dei ceramici tecnici prodotti industrialmente e pertanto costituiscono un punto di partenza per la ricerca della composizione ottimale di materiali vetroceramici da rivestimento.

3.1.4 Analisi degli spettri di diffrazione

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

Le immagini riportate dimostrano che una delle principali fasi cristalline di tutti i gres analizzati è la wollastonite che si origina dalla combinazione dei silicati costituenti il caolino con gli atomi di calcio presenti in notevoli quantità nel Cosmos. A questa temperatura di trattamento della vetroceramica avviene anche un'altra reazione che altera la composizione dei cristalli alluminosilicati del caolino. Infatti l'energia termica consente agli atomi di opportuni elementi di sostituire l'alluminio nel reticolo cristallino degli alluminosilicati presenti nel caolino.

Nella figura 3.3 sono confrontati i diffrattogrammi dei gres di composizione C1 e C2, i cui campioni sono stati realizzati a 800 °C. Risulta subito evidente la presenza di una discreta quantità di materiale amorfo, che si riscontra nel notevole rumore di fondo presente in entrambi i diffrattogrammi e nella presenza di una vistosa banda di riflessione.

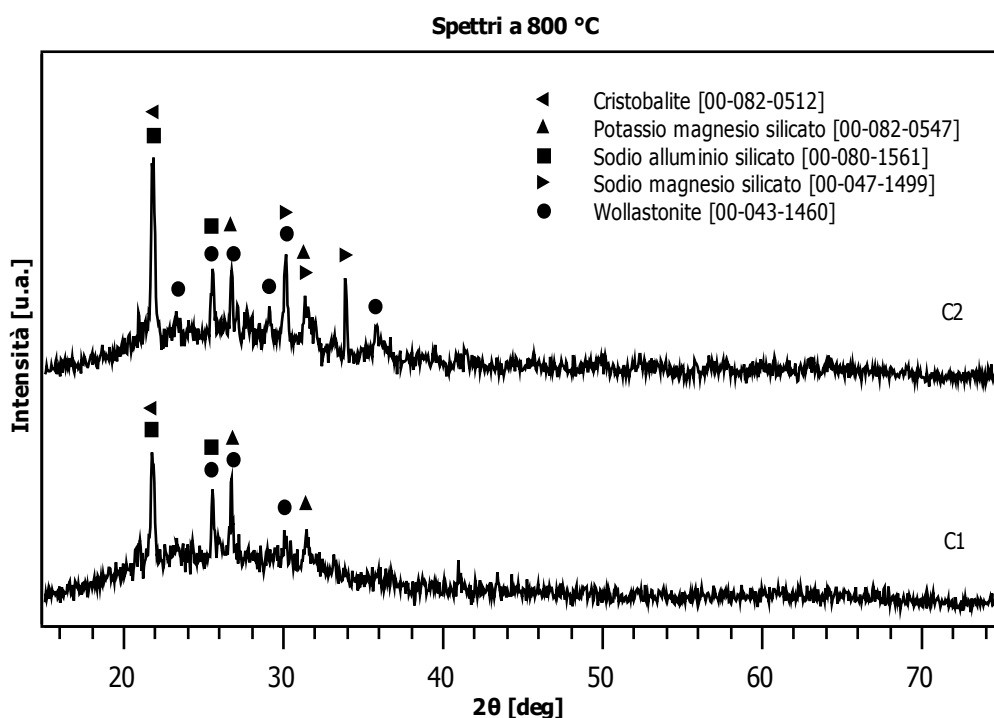


Figura 3.3. Spettri di diffrazione dei gres di composizione C1 e C2, i cui campioni sono stati trattati a 800 °C.

La presenza negli spettri riportati di picchi abbastanza intensi denota la comparsa già a questa temperatura di una discreta quantità di fasi cristalline. La wollastonite non risulta presente in grandi quantità, soprattutto nel gres di composizione C1, mentre gli alluminosilicati sostituiti rappresentano la maggior parte della fase cristallina osservabile.

La presenza di silicati contenenti atomi di sodio e di magnesio all'interno del solo gres C2 non comporta grandi differenze fra le proprietà fisiche e meccaniche delle due vetroceramiche, che risultano invece limitate a causa della presenza della cristobalite. Infatti questa fase può subire trasformazioni che comportano una notevole variazione di volume e quindi la formazione di cricche.

Il passaggio a 850 °C comporta la comparsa di alcune differenze tra i nuovi campioni e quelli realizzati a temperature inferiori. Infatti gli spettri riportati dimostrano la presenza di fasi differenti rispetto a quelle precedentemente osservate, poiché le posizioni di alcuni picchi non coincidono, inoltre anche le concentrazioni delle fasi sono diverse nei due casi perché variano le intensità dei picchi. Anche a questa temperatura la quantità di wollastonite presente nei due gres non è molto elevata, mentre si nota la presenza di una grande concentrazione di

alluminosilicati di sodio. Il picco caratteristico della cristobalite dimostra che la concentrazione di questa fase risulta molto elevata e ciò peggiora notevolmente le proprietà di questi materiali.

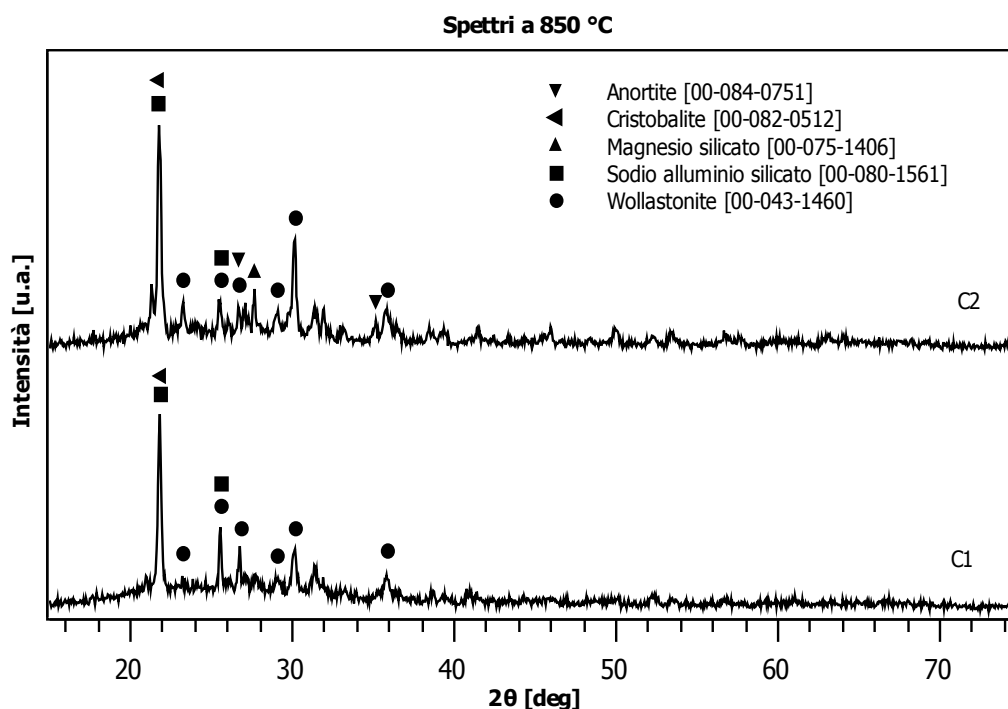


Figura 3.4. Spettri di diffrazione dei gres di composizione C1 e C2, i cui campioni sono stati trattati a 850 °C.

Dalle immagini si comprende che l'anortite è presente solamente nella vetroceramica C2, tuttavia questa condizione non comporta differenze significative fra le proprietà dei due gres. Un'altra differenza tra i due gres è rappresentata dal maggior grado di cristallizzazione raggiunto dalla vetroceramica C2 poiché i campioni di questa composizione presentano diffrattogrammi i cui picchi risultano complessivamente più intensi. Infine è interessante notare che nei campioni realizzati a 850 °C la quantità di materiale amorfo appare limitata e diminuisce fino a risultare quasi nulla nei gres trattati a temperature superiori.

Nella figura 3.5 sono confrontati gli spettri di quattro vetroceramiche di diverse composizioni i cui campioni sono stati cotti a 900 °C. I diffrattogrammi risultano abbastanza simili tra di loro perché presentano gli stessi picchi con intensità quasi uguali, per questa ragione si può affermare che i gres prodotti a questa temperatura contengono le medesime fasi in concentrazioni quasi identiche.

La concentrazione di wollastonite appare abbastanza elevata solo nella vetroceramica di composizione C4, mentre la quantità di anortite presente risulta scarsa in tutti i campioni analizzati. I picchi caratteristici dell'alluminosilicato di sodio dimostrano che questa fase è la principale costituente di tutti gres. Infine la notevole concentrazione di cristobalite presente in tutte le vetroceramiche riduce sensibilmente la resistenza meccanica di questi materiali.

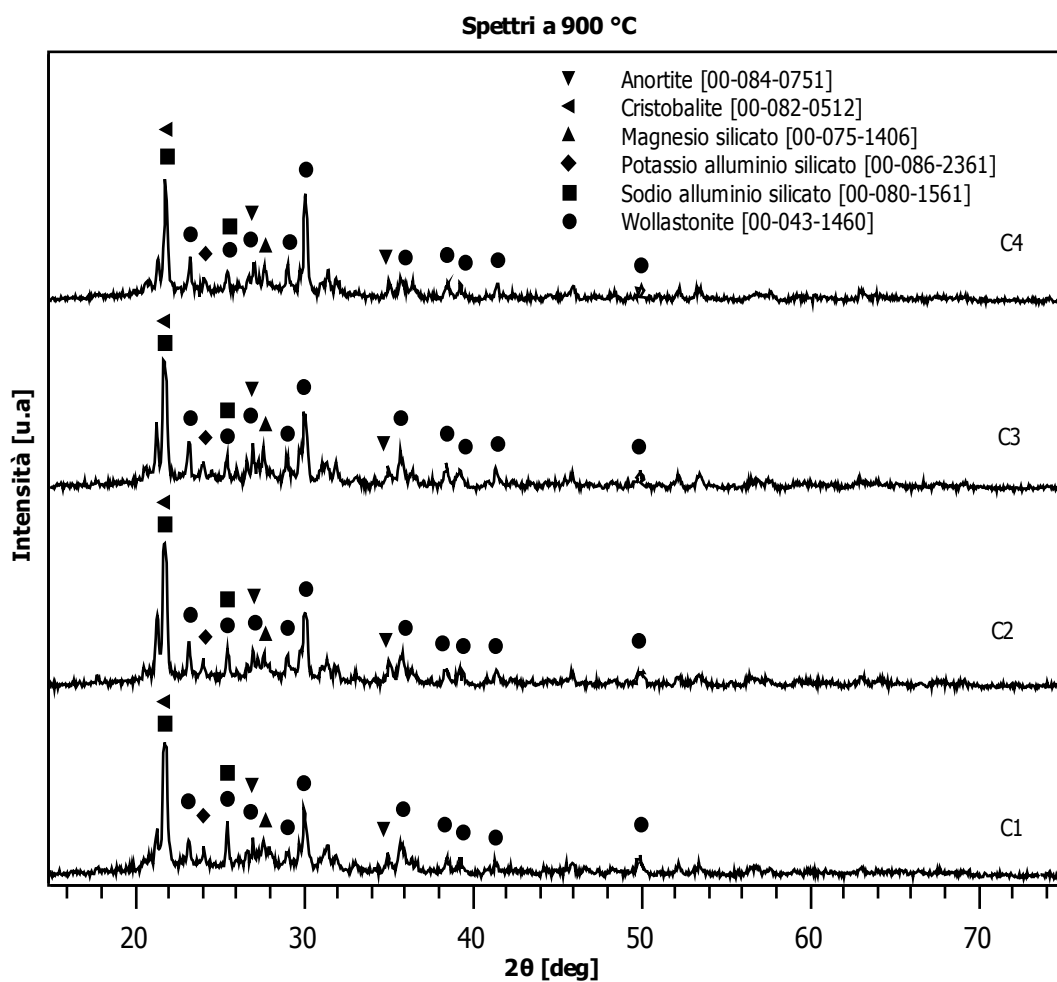


Figura 3.5. *Diffattogrammi di quattro diverse composizioni vetroceramiche, i cui campioni sono stati realizzati a 900 °C.*

Poiché l'analisi degli spettri di diffrazione ha dimostrato che le vetroceramiche realizzate sono costituite dalle stesse fasi si può affermare che le differenze riscontrate tra le loro proprietà fisiche sono dovute al differente grado di cristallizzazione raggiunto da ogni campione.

I diffattogrammi degli stessi quattro gres trattati a 900 °C sono piuttosto simili a quelli osservati precedentemente, tuttavia si possono notare alcune differenze: la concentrazione di cristobalite risulta inferiore nei gres C4 e C3 realizzati a 900 °C, mentre alla stessa temperatura la quantità di wollastonite presente nei campioni è leggermente superiore. Le altre fasi possiedono concentrazioni quasi uguali nelle vetroceramiche realizzate ad entrambe le temperature.

Anche in questo caso le quattro vetroceramiche sono costituite dalle stesse fasi, tuttavia le loro concentrazioni appaiono diverse in ogni campione analizzato. La quantità di wollastonite riscontrata nel gres C4 risulta molto più alta di quella presente negli altri materiali, invece l'altezza del picco di silicato di magnesio appare progressivamente minore nei campioni analizzati al diminuire della loro concentrazione di caolino. Si può notare inoltre che la quantità

di cristobalite riscontrabile nei gres C4 e C3 è sensibilmente minore di quella delle altre vetroceramiche che pertanto sono meno resistenti.

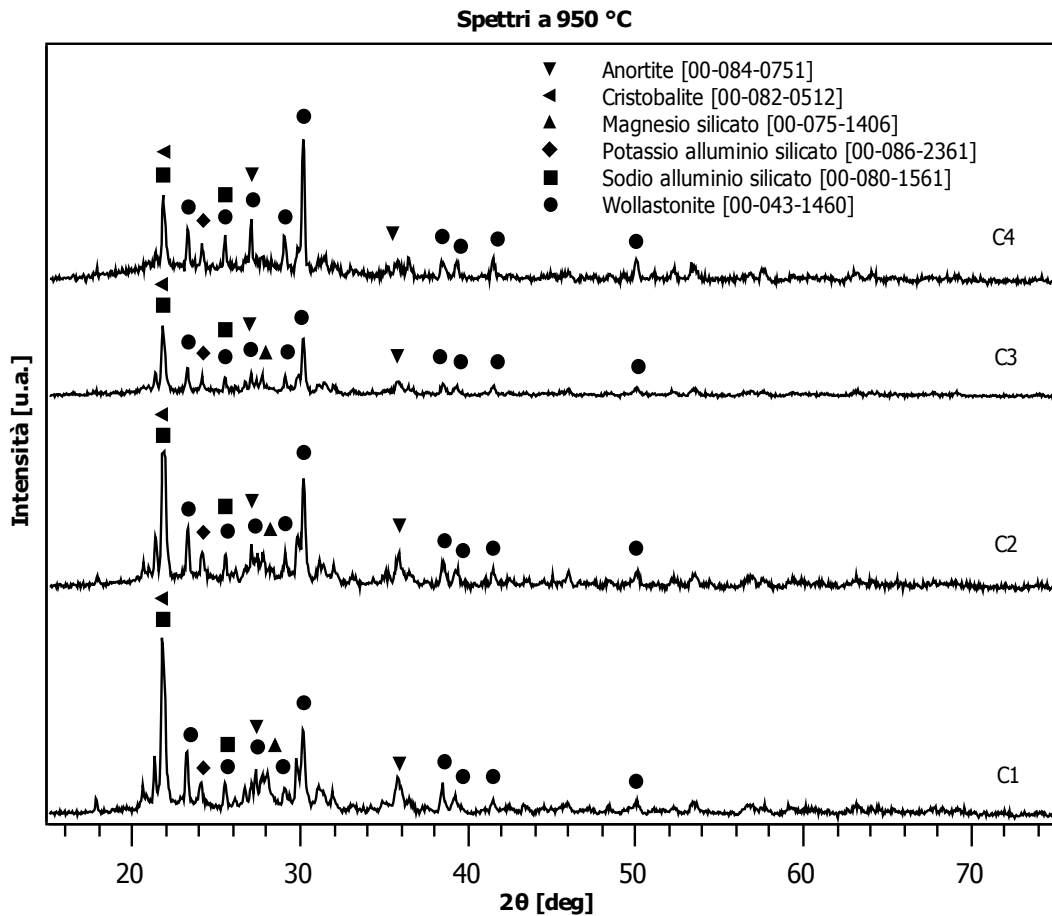


Figura 3.6. *Diffattogrammi di quattro diverse composizioni vetroceramiche, i cui campioni sono stati realizzati a 950 °C.*

Infine è interessante notare che tutte le vetroceramiche analizzate possiedono un grado di cristallizzazione abbastanza simile riscontrabile nelle altezze dei picchi di ogni campione.

Nella figura 3.7 sono riportati gli spettri delle quattro vetroceramiche i cui campioni sono stati trattati a 950 °C. Passando a questa temperatura si assiste all'aumentare della concentrazione di wollastonite che risulta molto elevata nel gres C3 e al picco dell'alluminosilicato di sodio che appare abbastanza ridotto nel caso della vetroceramica C4.

I diffattogrammi dimostrano che tutte le vetroceramiche prodotte contengono le stesse fasi, tuttavia le loro concentrazioni variano in ogni campione. Dal grafico risulta infatti evidente che i gres di composizione C4 e C3 contengono maggiori quantità di wollastonite rispetto alle vetroceramiche C1 e C2, mentre il picco caratteristico dell'anortite rimane costantemente basso e ciò dimostra che questa fase non è presente in elevate concentrazioni. Infine ad eccezione del gres C4 si riscontrano elevate quantità di cristobalite e di alluminosilicati di potassio all'interno di tutti i campioni analizzati.

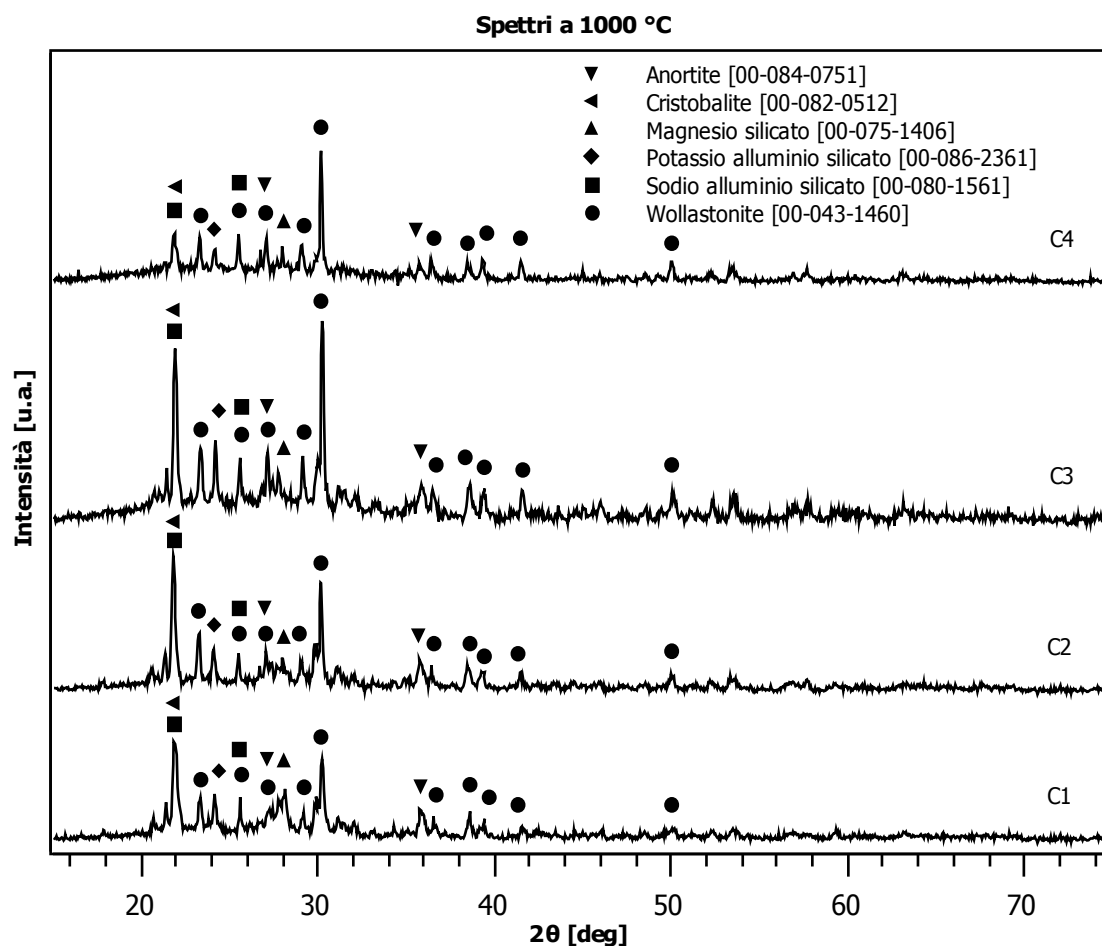


Figura 3.7. *Diffattogrammi di quattro diverse composizioni vetroceramiche, i cui campioni sono stati realizzati a 1000 °C.*

La presenza di notevoli quantità di wollastonite e di alluminosilicati all'interno dei campioni consente di ottenere vetroceramiche con buone proprietà fisiche e meccaniche, mentre le elevate concentrazioni di cristobalite costituiscono un limite da questo punto di vista, poiché possono subire trasformazioni che comportano la formazione di cricche.

Nell'ultima immagine sono confrontati i diffattogrammi dei gres realizzati a 1050 °C. Questa temperatura di trattamento comporta una notevole riduzione delle concentrazioni di cristobalite e degli alluminosilicati di sodio in tutte le vetroceramiche ad eccezione di quella di composizione C1.

Il grafico consente di osservare le differenze esistenti tra gli spettri di diffrazione delle vetroceramiche realizzate: la quantità di wollastonite è molto elevata nei campioni di composizione C4 e C3, che risultano anche i meno ricchi di cristobalite. I picchi dell'anortite e dell'alluminosilicato di potassio invece sono caratterizzati da intensità simili in tutti i campioni considerati.

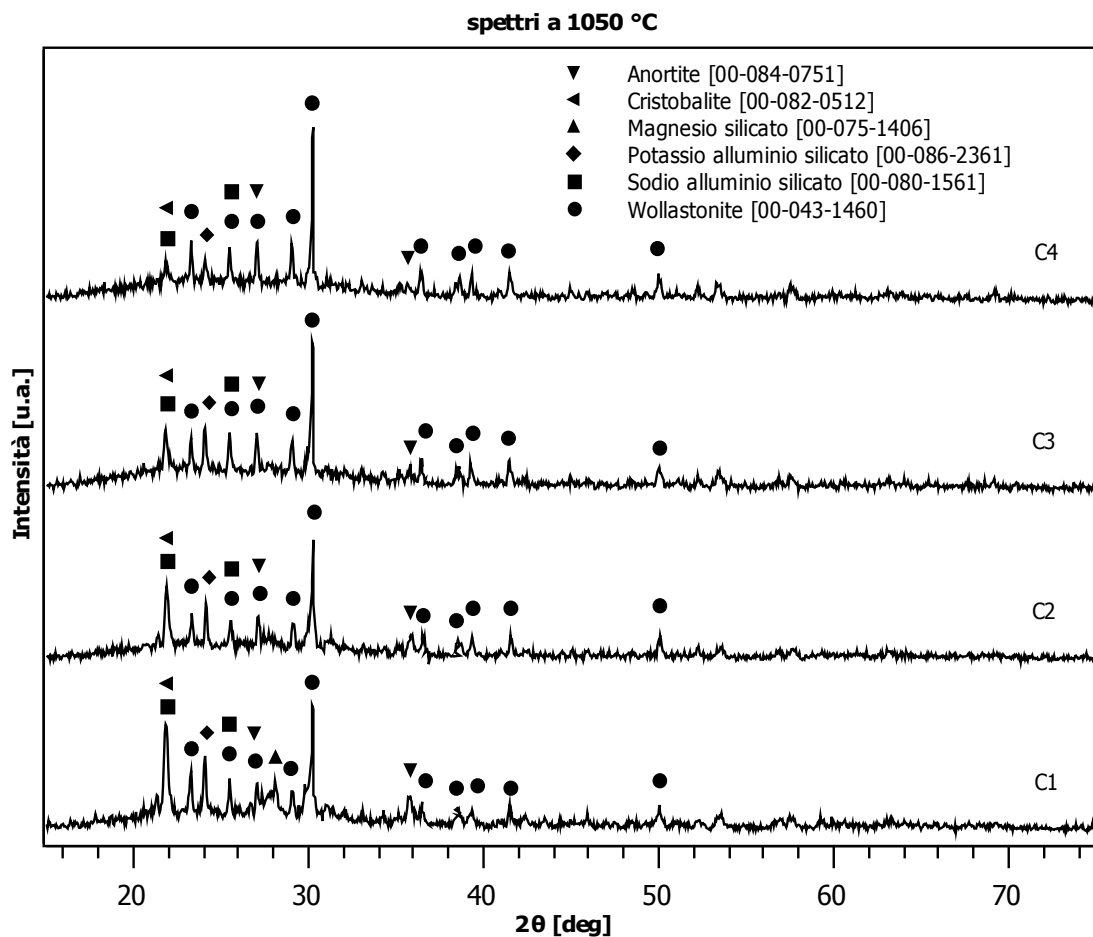


Figura 3.8. *Diffattogrammi di quattro diverse composizioni vetroceramiche, i cui campioni sono stati realizzati a 1050 °C.*

I campioni vetroceramici realizzati a questa temperatura presentano in assoluto le migliori proprietà fisiche e meccaniche poiché presentano il maggior grado di cristallizzazione e contengono le più basse concentrazioni di cristobalite. Tuttavia la cristobalite è comunque presente in discrete concentrazioni, come dimostra l'altezza del suo picco caratteristico, e ciò spiega la modesta resistenza meccanica registrata.

3.1.5 Modulo elastico

Nella tabella 3.4 è riportata la media dei valori di modulo elastico dei provini vetroceramici di composizione C4, cotti a 1050 °C. Le misure sono state ottenute mediante misurazione della frequenza di risonanza longitudinale di 10 barrette a sezione rettangolare.

Temperatura di cottura [°C]	Modulo Elastico E [GPa]
1050	41,06 ± 5,4

Tabella 3.4. Modulo elastico della vetroceramica di composizione C4 realizzata a 1050 °C.

Il valore del modulo elastico non è molto elevato, tuttavia è confrontabile con quello dei ceramici prodotti industrialmente. Ciò è dovuto alla scarsa densificazione in fase di cottura e alla presenza di una porosità eccessiva. Inoltre l'analisi diffrattometrica ha rivelato che la principale fase cristallina presente è costituita da wollastonite, caratterizzata da una struttura poco compatta.

3.1.6 Prova di flessione

Nella tabella 3.5 è riportata la media dei valori ottenuti dalla prova di rottura a flessione a quattro punti, condotta su dieci campioni di sezione rettangolare. Tutte le barrette hanno composizione C4 e sono state cotte a 1050 °C.

Temperatura di cottura [°C]	Carico di rottura [MPa]
1050	37,26 ± 4,7

Tabella 3.5. Carico di rottura a flessione.

La media dei valori ottenuti dimostra che il carico di rottura a flessione di questa vetroceramica è confrontabile con quello di altri ceramici e inoltre è concorde con il valore non elevato del modulo elastico. Inoltre anche per il carico di rottura riscontrato valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente sulle fasi cristalline presenti e sulle altre caratteristiche fisiche.

3.1.7 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 che consente di ottenere ulteriori conferme sulle analisi precedentemente svolte.

Nella figura sottostante sono riportate le foto relative ai campioni di composizione C4 e realizzati alla temperatura di 1050 °C. Le vetroceramiche cotte a temperature inferiori presentano caratteristiche non ottimali e per questo non sono state ulteriormente analizzate.

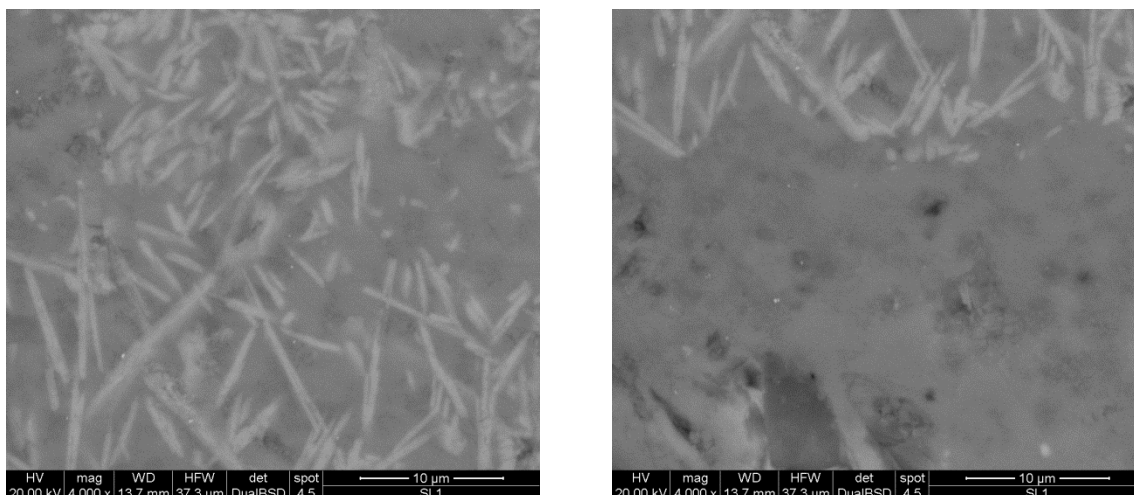


Figura 3.9. Immagini SEM del gres di composizione C4 realizzato a 1050 °C, con ingrandimento a 4000x.

Le immagini della figura 3.3 mostrano la presenza di un materiale aghiforme di aspetto grigio chiaro e quindi piuttosto denso, all'interno di una matrice molto più scura. Tramite l'analisi qualitativa delle fasi presenti si è potuto stabilire che la fase più chiara è costituita da cristalli di wollastonite (silicato di calcio), mentre la matrice in cui è immersa è composta da materiale vetroso.

La figura 3.3 consente inoltre di affermare che la cristallizzazione non è avvenuta in maniera uniforme in tutto il gres poiché sono presenti aree del tutto prive di wollastonite e costituite quasi esclusivamente da materiale vetroso. Inoltre anche le dimensioni delle strutture aghiformi della wollastonite variano notevolmente e hanno misure medie di circa 10 µm. Entrambi questi aspetti contribuiscono a rendere modeste le proprietà meccaniche della vetroceramica analizzata. Infatti la resistenza meccanica risulta ottimale solo quando la fase cristallina presente nel gres possiede dimensioni notevoli e uniformi ed è omogeneamente dispersa in tutte le direzioni.

Nella figura 3.4 invece sono riportate due immagini che mostrano la porosità presente nel gres di composizione C4. E' possibile notare che i pori hanno mediamente dimensioni di alcune

decine di μm risultando quindi piuttosto grandi e inoltre sono molto numerosi e distribuiti su tutta la superficie del campione. Perciò anche la notevole porosità del gres comporta un limite significativo per le proprietà meccaniche ottenibili.

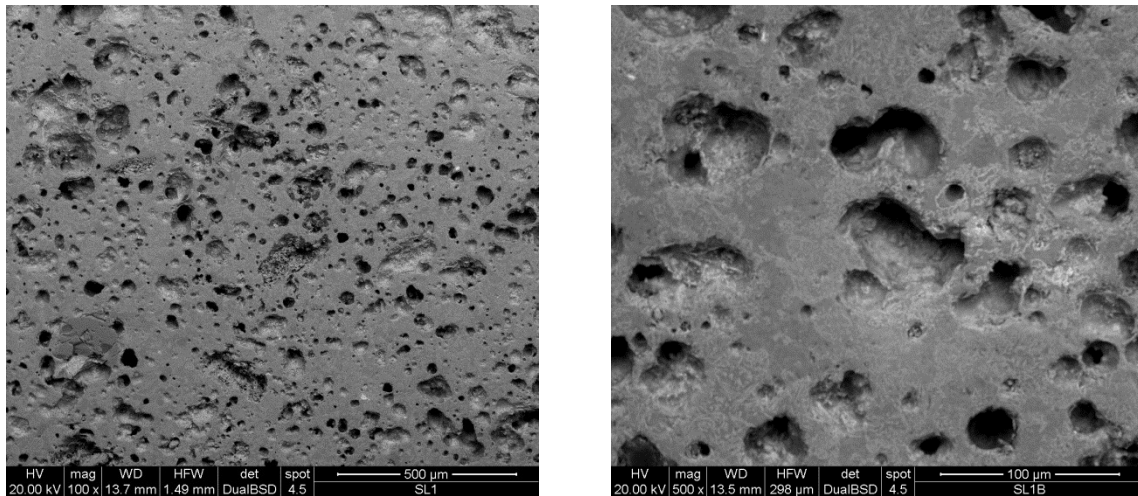


Figura 3.10. Immagini SEM della porosità del gres di composizione C4 realizzato a 1050 °C.

Nella figura 3.5 le due immagini, realizzate rispettivamente a 500x e 2000x, mostrano come la superficie di frattura risulti ondulata, ciò è dovuto al fatto che la frattura si propaga intorno ai cristalli poiché questi risultano più duri rispetto alla matrice vetrosa.

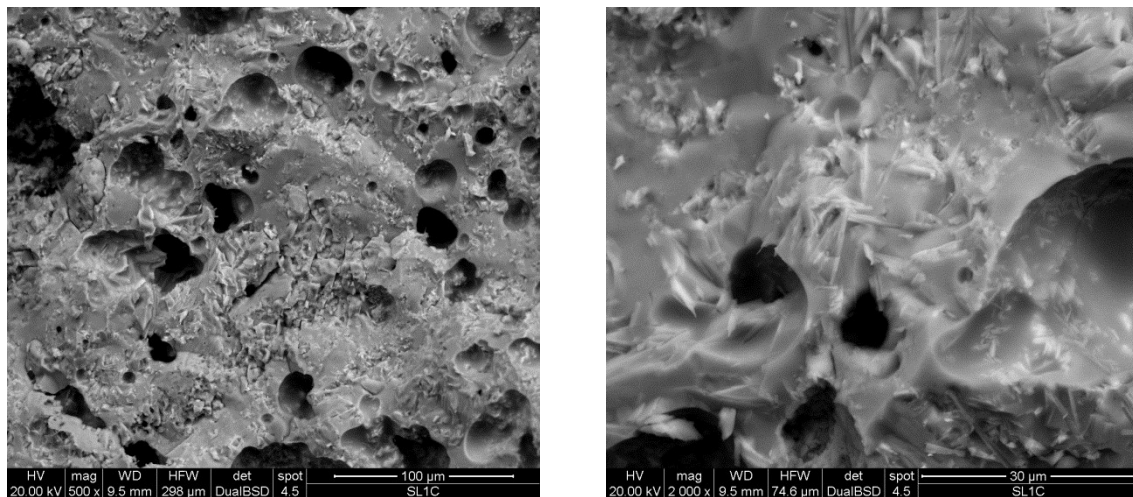


Figura 3.11. Immagini SEM della superficie di frattura del gres di composizione C4 cotto a 1050 °C.

Le ultime quattro immagini invece consentono di osservare 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 di accrescimento. Per questa ragione è possibile osservare cristalli di wollastonite che emergono dalle porosità.

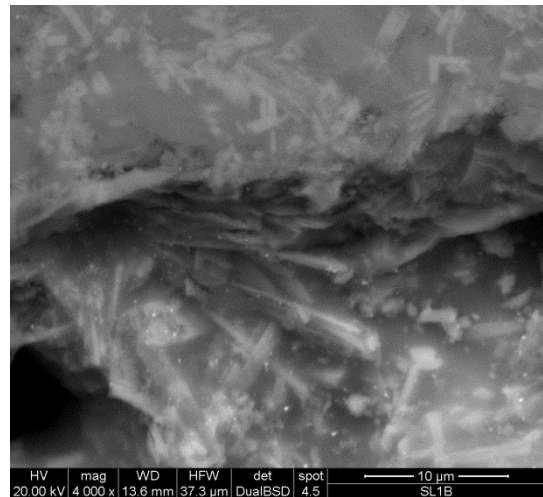
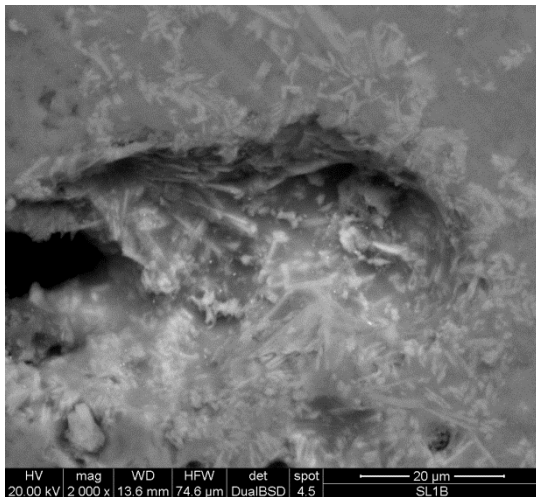
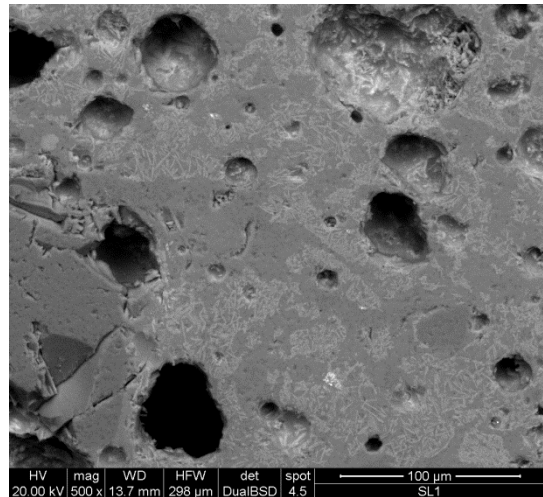
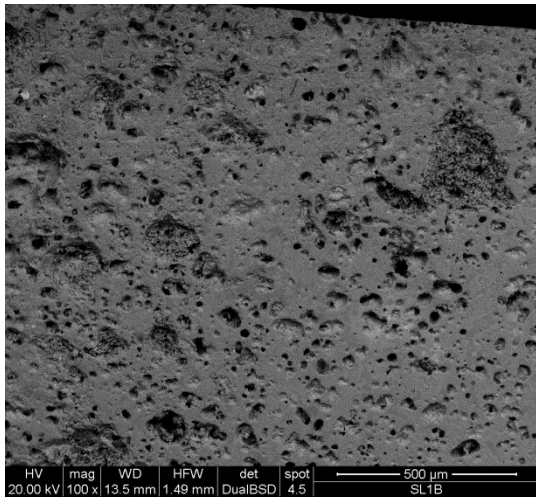


Figura 3.12. Immagini SEM della distribuzione della fase fase cristallina all'interno del gres di composizione C4 cotto a 1050 °C, realizzate a diversi ingrandimenti.

3.2 Vetrocereamici con diverse composizioni vetrose

3.2.1 Introduzione

I materiali vetroceramici realizzati con le composizioni C3 e C4 presentano caratteristiche fisiche ottimali solo nei campioni realizzati a temperature superiori a 1000 °C, mentre per temperature inferiori queste proprietà peggiorano notevolmente. Inoltre si deve considerare il fatto che i ceramici tecnici tradizionali sono cotti a temperature non molto superiori a 1100 °C e quindi le vetroceramiche prodotte non risultano molto più economiche. Per questa ragione si è cercato di produrre materiali vetroceramici con nuove composizioni chimiche e caratterizzati da buone proprietà fisiche anche a temperature più basse. Le vetroceramiche analizzate in questa sezione presentano minori concentrazioni di vetro soda-lime, che viene parzialmente sostituita da vetro proveniente dal riciclo di tubi catodici e dal vetro artistico usato a scopi decorativi. Entrambe queste tipologie di vetri sono molto ricche di piombo e di altri metalli pesanti e sono state impiegate al fine di aumentare la greificazione superficiale dei nuovi campioni. Infatti se si verificasse questa condizione sarebbe possibile ottenere un materiale vetroceramico non solo poroso al suo interno e quindi poco densificato ma anche impermeabile all'acqua e quindi ideale per applicazioni di rivestimento.

Le composizioni chimiche dei vetroceramici contenenti vetro derivato da tubi catodici sono state soprannominate D1 e D2 e si differenziano per la diversa concentrazione di questo vetro presente nei campioni realizzati. Invece le composizioni contenenti vetro artistico sono state chiamate A1 e A2. Nelle tabelle sottostanti sono riportate le concentrazioni di tutti i composti presenti nelle nuove composizioni di vetroceramiche.

Composizione	Caolino	Vetro soda-lime	Cosmos	Vetro artistico
A1	10%	60%	25%	5%
A2	10%	55%	25%	10%

Tabella 3.6. *Composizione dei vetroceramici contenenti vetro artistico*

Composizione	Caolino	Vetro soda-lime	Cosmos	Vetro catodico
B1	10%	60%	25%	5%
B2	10%	55%	25%	10%

Tabella 3.7. *Composizione dei vetroceramici contenenti vetro catodico*

Tutti i materiali vetroceramici realizzati con queste composizioni presentano caratteristiche fisiche simili o addirittura peggiori di quelle dei campioni contenenti solo vetro soda-lime. Ciò è dovuto al fatto che gli ossidi di metalli pesanti non riescono ad aumentare la cristallizzazione dei campioni poiché tendono a realizzare una fase distinta dal resto del materiale.

3.2.2 Densità

Nella tabella 3.4 sono riportati i valori medi dei dati ottenuti dalle prove di densità.

Temperatura di cottura [°C]	Densità [g/cm ³]				
	A1	A2	B1	B2	C4
1000	1,79 ± 0,01	1,88 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,91 ± 0,01	1,75 ± 0,02
1050	1,8 ± 0,01	1,86 ± 0,01	1,82 ± 0,01	1,88 ± 0,01	1,76 ± 0,01

Tabella 3.8. Valori della densità a differenti temperature per diverse composizioni vetroceramiche.

Nella figura sottostante invece è riportato il grafico rappresentante l'andamento dei valori di densità in funzione della temperatura di cottura dei campioni, per ognuna delle vetroceramiche realizzate. Per consentire una migliore visualizzazione dei dati e un più facile confronto sono riportati sia i valori di densità delle vetroceramiche costituite da vetro catodico e da vetro artistico sia quelli del gres di composizione C4.

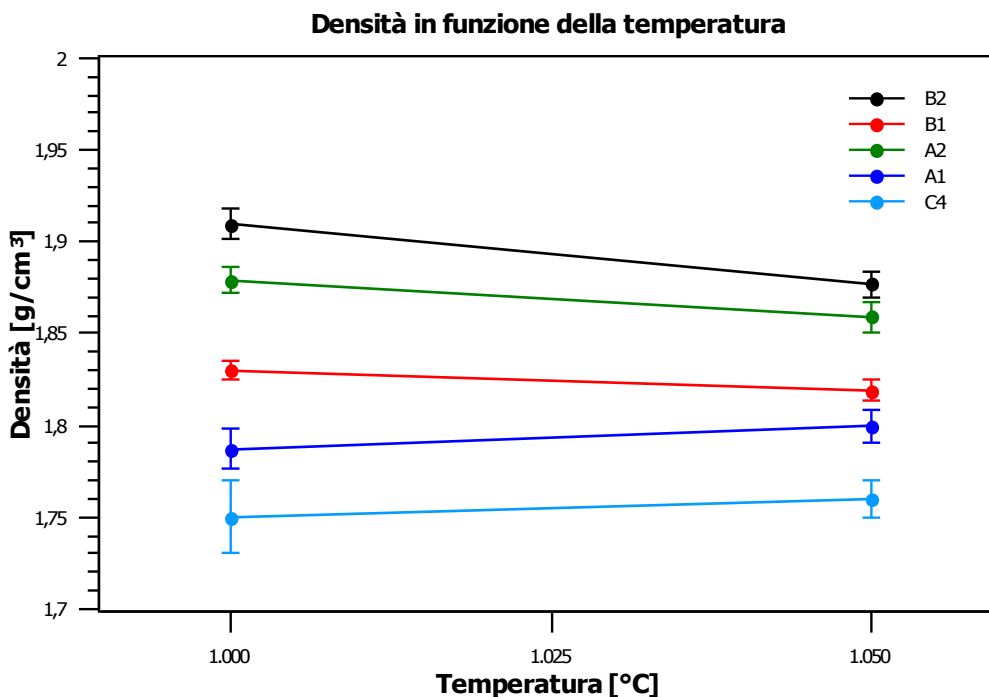


Figura 3.13. Grafico dei valori della densità in funzione della temperatura per differenti composizioni.

I valori di densità registrati sono simili a quelli ottenuti con i campioni contenenti solo vetro soda-lime e risultano tutti compresi nell'intervallo fra 2 g/cm³ e 1,7 g/cm³. Poiché anche queste vetroceramiche sono poco densificate e molto porose le misure ottenute sono apparenti e perciò non è possibile stabilire con certezza il reale andamento della densità di queste vetroceramiche in funzione della temperatura. Tuttavia è possibile affermare che all'aumentare della concentrazione di vetri contenenti metalli si ottengono vetroceramiche con valori di densità crescenti.

3.2.3 Assorbimento d'acqua

Nella tabella 3.7 e nel grafico di figura 3.8 sono riportati i valori ottenuti dalle prove di assorbimento, condotte sui campioni realizzati con vetro artistico e vetro catodico.

Temperatura di cottura [°C]	Assorbimento d'acqua [%]				
	A1	A2	B1	B2	C4
1000	10,21	7,81	9,11	6,81	7,77
1050	7,40	6,11	6,99	5,90	1,75

Tabella 3.9. Percentuali d'assorbimento d'acqua a diverse temperature per differenti composizioni.

I dati riportati dimostrano che queste vetroceramiche presentano percentuali di assorbimento d'acqua ancora troppo elevate.

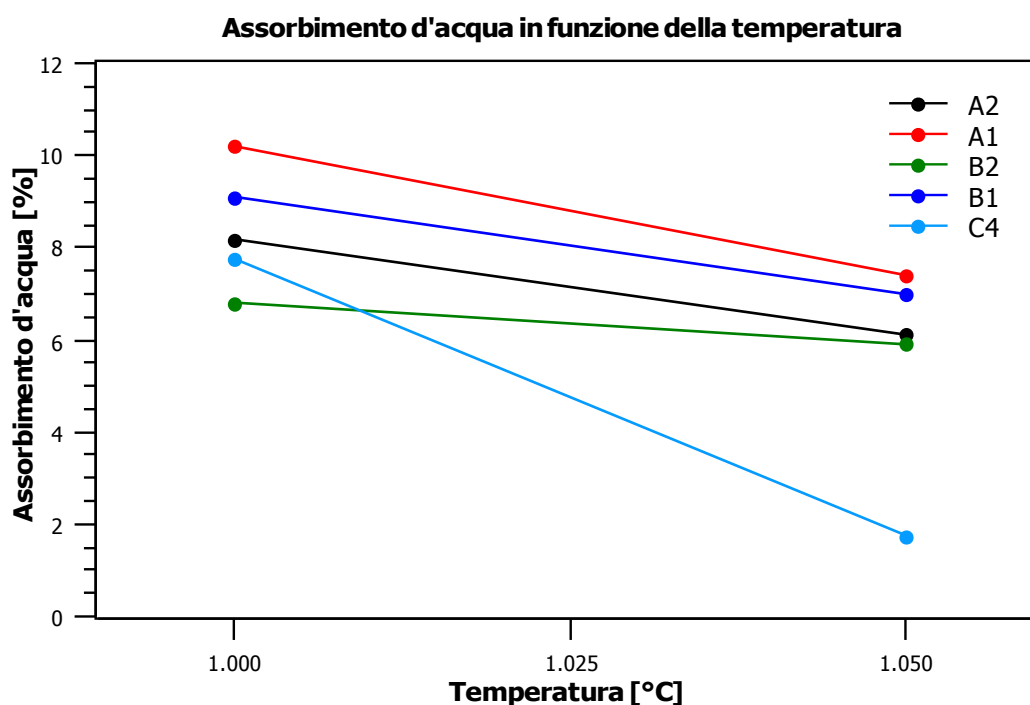


Figura 3.14. Grafico dell'andamento delle percentuali d'assorbimento in funzione della temperatura.

Infatti tutti i campioni cotti a 1050 °C sono caratterizzati da assorbimenti superiori al 6% e quindi si registra un peggioramento rispetto al risultato migliore, ottenuto con la vetroceramica di composizione C4. Per temperature inferiori invece questi valori tendono a rimanere stabili e non aumentano eccessivamente. Infine è interessante notare che sia le vetroceramiche prodotte con vetro catodico sia quelle contenenti vetro artistico presentano percentuali simili di assorbimento e lo stesso andamento dei loro valori in funzione della temperatura.

3.2.4 Analisi degli spettri di diffrazione

L'analisi diffrattometrica condotta sui campioni vetroceramici consente di determinare tutte le fasi riscontrabili al loro interno e di stabilire in quali quantità sono presenti, in questo modo si possono ottenere ulteriori indicazioni sulle proprietà meccaniche di ogni gres.

Il grafico riportato di seguito confronta gli spettri di diffrazione di due gres aventi diverse concentrazioni di vetro artistico, ma realizzati entrambi a 1000 °C. Le immagini dimostrano la presenza in entrambe le vetroceramiche di una discreta concentrazione di materiale vetroso, riscontrabile nel rumore di fondo e nella caratteristica banda di riflessione dell'amorfo presente negli spettri. La presenza di picchi discretamente elevati consente inoltre di affermare che il livello di cristallizzazione caratteristico di questi gres è abbastanza elevato, pertanto la concentrazione delle fasi cristalline risulta superiore a quella del materiale amorfo.

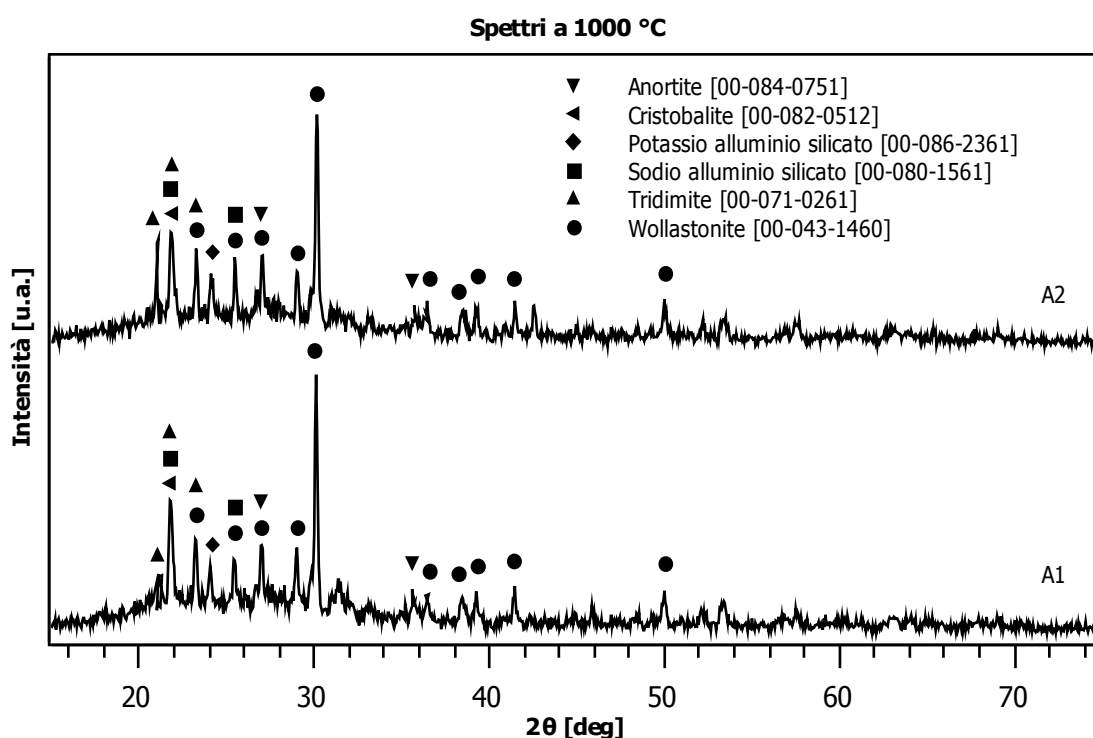


Figura 3.15. Spettri di diffrazione di vetroceramiche realizzate con vetro artistico i cui campioni sono stati trattati a 1000 °C.

La fase cristallina dominante è la wollastonite in entrambe le vetroceramiche poiché i picchi caratteristici di questa sostanza sono molto elevati. Oltre alla wollastonite sono presenti rilevanti quantità di anortite e di alluminosilicati contenenti potassio e sodio come elementi sostituenti dell'alluminio. La presenza di notevoli quantità di cristobalite e di tridimite costituisce un grosso limite per le proprietà meccaniche dei campioni analizzati poiché queste fasi possono subire trasformazioni che portano alla formazione di cricche.

La figura 3.16 consente di confrontare gli spettri dei campioni realizzati a 1050 °C e di osservare le differenze esistenti tra le vetroceramiche realizzate a questa temperatura e i gres cotti a 1000 °C. Infatti passando alla temperatura di 1050 °C si assiste alla scomparsa della tridimite, alla notevole riduzione della concentrazione di cristobalite, mentre la presenza di materiale amorfo persiste solo nel gres di composizione A1.

I diffrattogrammi delle due vetroceramiche realizzate a 1050 °C sono abbastanza simili tra loro poiché contengono i picchi caratteristici delle stesse fasi, tuttavia le concentrazioni con cui sono presenti risultano abbastanza diverse. Infatti il confronto tra gli spettri dei due gres consente di affermare che la vetroceramica A1 presenta picchi decisamente più alti e ciò indica che questo materiale è caratterizzato da un grado di cristallizzazione maggiore.

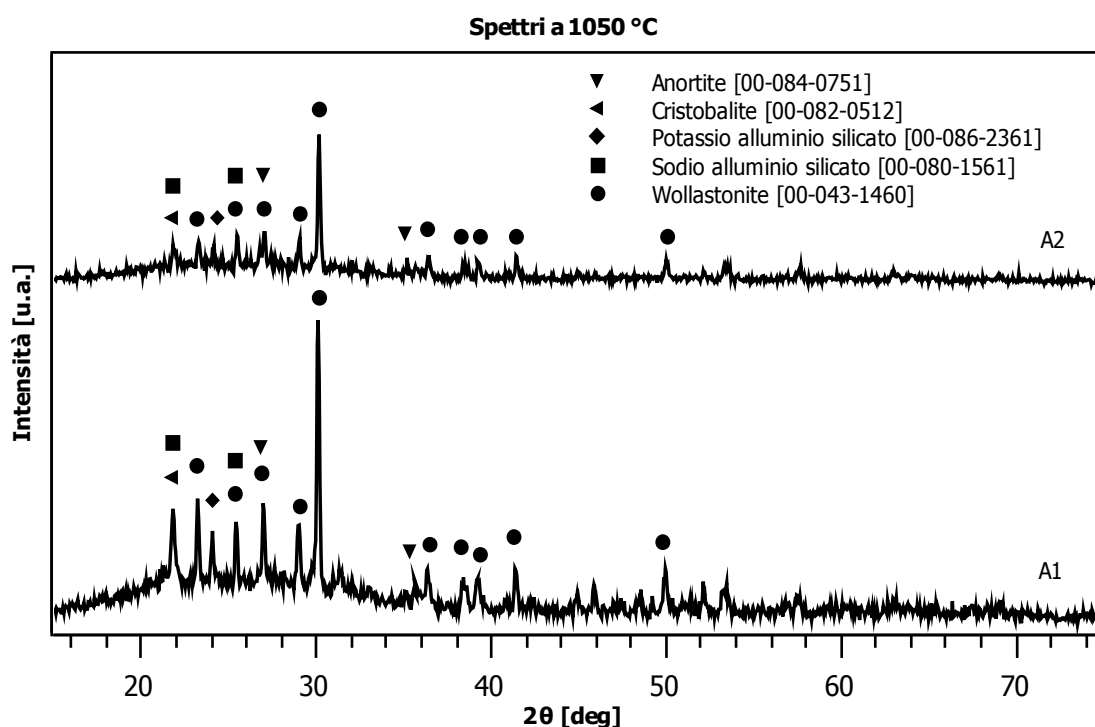


Figura 3.16. Spettri di diffrazione di vetroceramiche realizzate con vetro artistico i cui campioni sono stati trattati a 1050 °C.

Entrambe le vetroceramiche sono costituite da grandi quantità di wollastonite, mentre l'anortite e gli alluminosilicati sono presenti soprattutto nei campioni di composizione A1. L'elevata concentrazione di cristobalite nei campioni di composizione A1 rende scarse le proprietà meccaniche di questa vetroceramica, perciò il gres A2 risulta complessivamente preferibile nonostante il minor grado di cristallizzazione raggiunto.

Gli spettri di diffrazione dei vetroceramici da vetro catodico risultano abbastanza simili a quelli dei gres da vetro artistico, per entrambe le temperature di trattamento termico. Infatti i diffrattogrammi dimostrano che quasi tutte le tipologie di gres analizzate in questa sezione contengono le stesse fasi, le cui concentrazioni però possono variare in funzione della

temperatura di trattamento dei campioni. A 1000 °C la principale differenza consiste nell'assenza di tridimite nei campioni contenenti vetro catodico. Tutte le altre fasi sono presenti anche nei due nuovi gres e in concentrazioni molto simili a quelle osservate precedentemente.

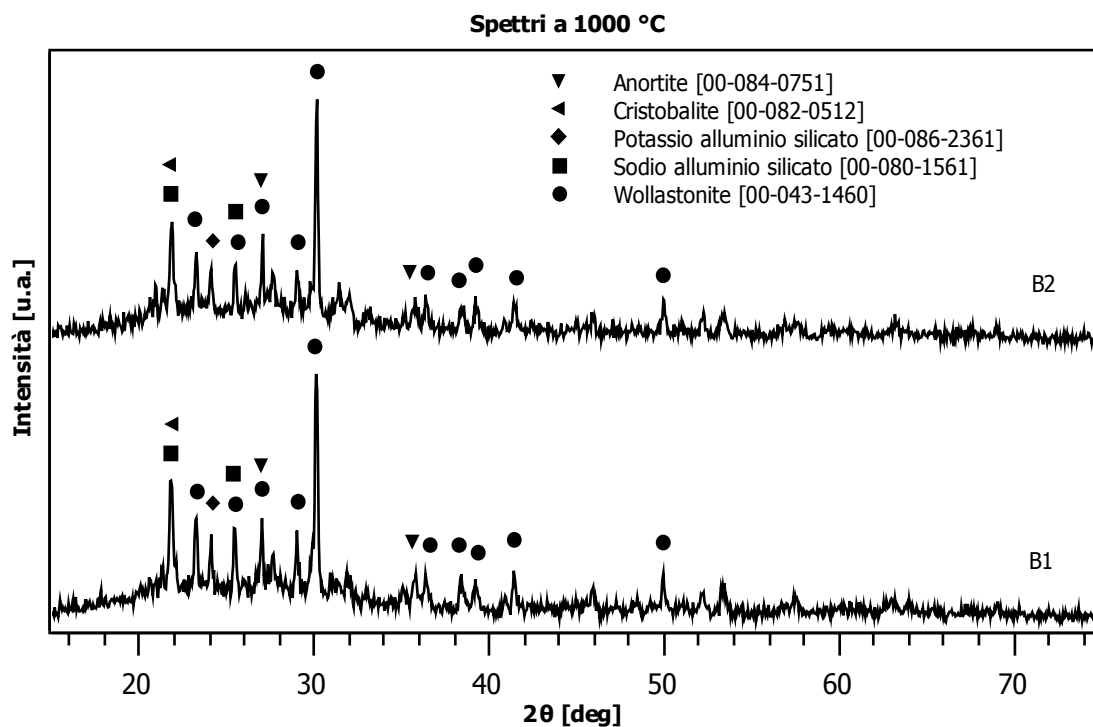


Figura 3.17. *Diffattogrammi dei vetroceramici realizzati con vetro catodico i cui campioni sono stati trattati a 1000 °C.*

Anche nella vetroceramica da vetro catodico si riscontra la presenza di una piccola quantità di materiale amorfo che risulta inferiore alla concentrazione delle fasi cristalline. Gli spettri dei campioni realizzati con vetro catodico non presentano tra di loro particolari differenze poiché contengono gli stessi picchi e anche le loro altezze sono molto simili. Entrambe le vetroceramiche contengono grandi quantità di wollastonite e anortite mentre presentano concentrazioni inferiori di alluminosilicati sostituiti. Anche in questo caso il principale difetto delle vetroceramiche prodotte è costituito dalla presenza della cristobalite che limita notevolmente le proprietà meccaniche.

La figura 3.18 infine contiene i diffattogrammi dei campioni di gres realizzati a 1050 °C. Il passaggio a 1050 °C non porta alla comparsa di nuove fasi, ma soltanto ad una variazione delle concentrazioni con cui sono presenti. Il picco più alto corrisponde alla wollastonite che risulta essere la fase maggiormente presente, mentre l'anortite e gli alluminosilicati sostituiti risultano caratterizzati da concentrazioni molto più basse. La ridotta quantità di cristobalite rende i campioni trattati a 1050 °C più resistenti rispetto a quelli realizzati a 1000 °C. Infatti il trattamento del gres a una temperatura più elevata porta alla parziale dissoluzione dei cristalli di cristobalite, come risulta evidente dalla minore altezza del suo picco caratteristico, tuttavia questa fase risulta ancora presente in quantità eccessive.

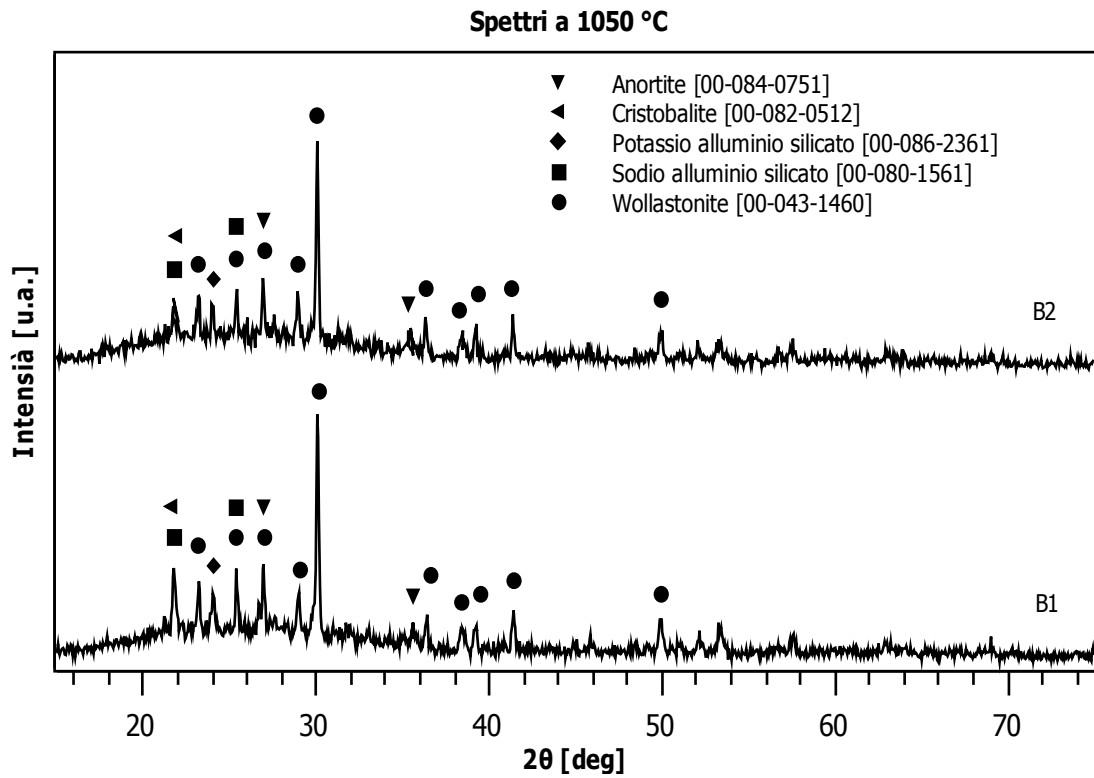


Figura 3.18. Diffrattogrammi dei vetroceramici realizzati con vetro catodico i cui campioni sono stati trattati a 1050 °C.

L'analisi degli spettri consente di affermare che tutti i gres possiedono una composizione molto simile e per questa ragione anche le proprietà meccaniche e fisiche risultano quasi uguali, come riscontrato nelle altre prove di caratterizzazione.

3.3 Vetrocereamici da vetro borosilicato

Poiché le vetroceramiche realizzate a partire da vetri contenenti molti elementi metallici non presentano miglioramenti delle proprietà fisiche rispetto ai campioni contenenti solo vetro soda-lime, si è deciso di utilizzare una nuova tipologia di vetro. La scelta è ricaduta sul vetro borosilicato poiché è facilmente reperibile dal riciclo di materiali prodotti dall'industria ottica e perciò non influisce eccessivamente sui costi della vetroceramica finale.

Le prove di caratterizzazione dimostrano che tutte le vetroceramiche realizzate con questo vetro risultano sensibilmente porose, ma poiché presentano una certa greificazione superficiale risultano impermeabili e possono essere utilizzate come materiali per il rivestimento esterno degli edifici. Il principale limite tuttavia è costituito dalla limitata resistenza meccanica dei materiali testati dovuta alle notevoli dimensioni dei pori, presenti soprattutto nei campioni contenenti concentrazioni molto elevate di vetro borosilicato e realizzati a temperature superiori a 950 °C.

3.3.1 Composizioni al 10% e al 15% di vetro borosilicato

Le prime vetroceramiche prodotte contengono sia vetro soda-lime sia vetro borosilicato e le loro composizioni sono riportate nella tabella 3.8. La presenza di piccole concentrazioni di vetro borosilicato consente comunque di ottenere delle indicazioni sugli effetti della presenza di questo nuovo materiale sul gres ottenuto.

Composizione	caolino	Vetro soda-lime	Cosmos	Vetro borosilicato
D1	10%	60%	25%	5%
D2	10%	55%	25%	10%

Tabella 3.10. *Composizione dei vetroceramici costituiti da vetro borosilicato.*

Le prove di caratterizzazione eseguite mostrano un miglioramento delle proprietà fisiche per temperature di cottura dei campioni comprese tra 1000 °C e 1050 °C e perciò si può affermare che il vetro borosilicato influisce positivamente sulla vetroceramica realizzata. In particolare si può ritenere che i gres contenenti maggiori quantità di questo vetro presentino migliori proprietà anche a temperature più basse.

Per questa ragione sulle vetroceramiche realizzate con queste composizioni sono state compiute prove di densità e di assorbimento d'acqua mentre l'analisi cristallografica e delle proprietà meccaniche sono state svolte solo sui campioni ad elevata concentrazione di vetro borosilicato.

3.3.1.1 Densità

Nella tabella 3.8 e nel grafico di figura 3.9 sono riportati i valori di densità ottenuti mediante il metodo di Archimede.

Temperatura di cottura [°C]	Densità [g/cm ³]		
	D1	D2	C4
1000	1,73 ± 0,01	1,71 ± 0,01	1,75 ± 0,02
1050	1,73 ± 0,01	1,71 ± 0,01	1,76 ± 0,01

Tabella 3.11. Valori della densità a differenti temperature per diverse composizioni vetroceramiche.

Dall'analisi dei dati riportati si evince che la presenza del vetro borosilicato rende queste vetroceramiche leggermente meno densificate rispetto al gres di composizione C4. La stabilità dei valori di densità alle diverse temperature di cottura dei campioni e i piccoli valori della deviazione standard indicano inoltre che la porosità di queste vetroceramiche, rispetto a quella degli altri gres, non riesce ad assorbire acqua durante la prova di Archimede.

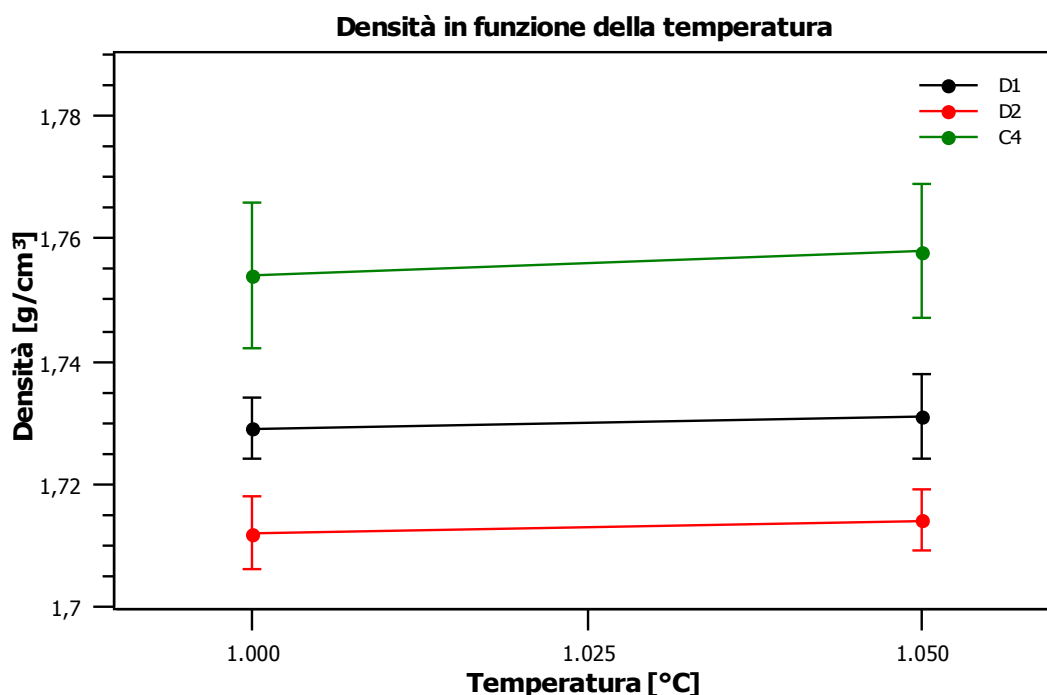


Figura 3.19. Grafico dei valori della densità in funzione della temperatura per differenti composizioni.

Infatti la presenza di un sottile strato greificato sulla superficie dei campioni di composizione D1 e D2 li rende quasi completamente impermeabili e quindi la notevole porosità presente in queste vetroceramiche ha l'effetto di rendere più bassa la densità apparente misurata.

3.3.1.2 Assorbimento d'acqua

Nella tabella 3.9 e nel grafico di figura 3.6 sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di assorbimento d'acqua.

Temperatura di cottura [°C]	Assorbimento d'acqua [%]		
	D1	D2	C4
1000	4,81	3,15	7,77
1050	2,07	1,83	1,75

Tabella 3.12. Percentuali d'assorbimento d'acqua per diverse composizioni a differenti temperature.

Le nuove vetroceramiche presentano percentuali di assorbimento sensibilmente basse e ciò conferma l'analisi svolta per giustificare i valori di densità riscontrati. Infatti anche questo fenomeno è dovuto al fatto che i campioni prodotti presentano una superficie abbastanza greificata e quindi risultano quasi impermeabili. Infatti i gres contenenti vetro borosilicato presentano una elevata porosità al loro interno ma poiché l'acqua non riesce a infiltrarsi, si riscontrano percentuali di assorbimento molto basse.

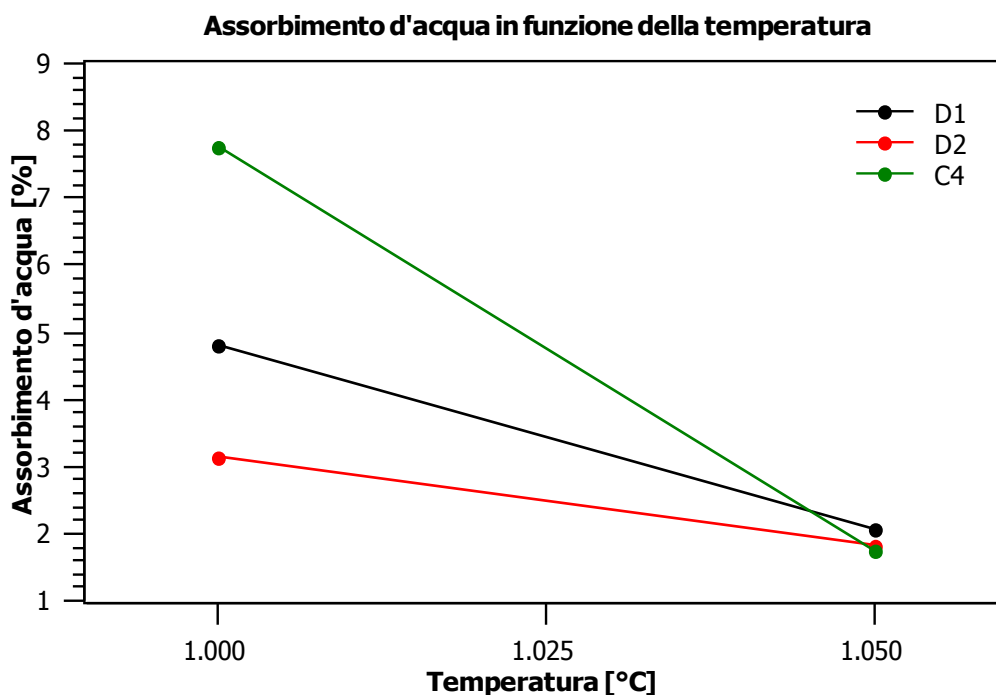


Figura 3.20. Grafico dell'andamento delle percentuali d'assorbimento in funzione della temperatura.

Dal grafico di figura 3.6 si può notare facilmente che le vetroceramiche contenenti vetro borosilicato presentano percentuali di assorbimento d'acqua molto più basse del gres di composizione C4 per temperature di cottura dei campioni di 1000 °C. Inoltre poiché anche la differenza di assorbimento fra gres di composizione D1 e D2 è notevole risulta possibile pensare

che un aumento della concentrazione di vetro borosilicato consenta di ottenere un materiale che massimizza le proprietà analizzate, ovvero un gres molto poroso e poco assorbente poiché greificato superficialmente.

3.3.1.3 Analisi degli spettri di diffrazione

L'analisi diffrattometrica consente di confrontare gli spettri delle due vetroceramiche prodotte per ognuna delle temperature di trattamento dei campioni. Le immagini dimostrano che gli spettri dei nuovi gres non presentano sostanziali differenze rispetto a quelli delle vetroceramiche da vetro artistico e catodico.

Nella figura sottostante sono confrontati gli spettri dei due nuovi gres trattati a 1000 °C. La quantità di materiale amorfo presente non è molto elevata perché il rumore di fondo presente nei diffrattogrammi è limitato mentre alcuni picchi molto elevati dimostrano la presenza di grandi quantità di alcune fasi cristalline.

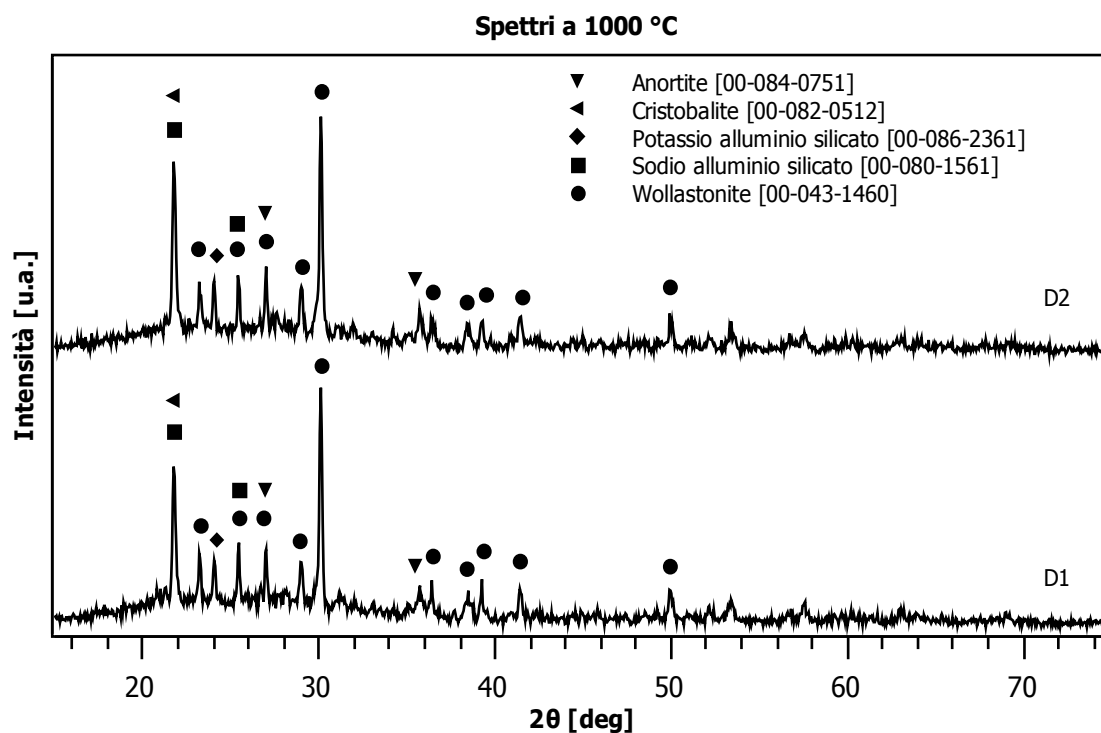


Figura 3.21. *Diffrattogrammi dei gres da vetro borosilicato e realizzati a 1050 °C.*

I picchi caratteristici della wollastonite sono molto elevati e ciò significa che i cristalli di silicato di calcio costituiscono la fase principale di entrambi i gres. Le altre fasi presenti in maggiori quantità sono la cristobalite e gli alluminosilicati di potassio mentre l'anortite e gli alluminosilicati di potassio presentano picchi sensibilmente più bassi.

L'aumento di temperatura fino a 1050 °C porta ad ottenere dei gres caratterizzati dalla presenza delle medesime fasi poiché tutti i picchi sono collocati nelle medesime posizioni in ogni diffrattogramma, tuttavia le loro concentrazioni risultano diverse in alcuni casi. Infatti la quantità di cristobalite e di alluminosilicati di sodio sono ridotte mentre i picchi delle altre fasi conservano sostanzialmente la loro intensità. La minore concentrazione di cristobalite consente di ottenere dei campioni con migliori proprietà meccaniche e per questa ragione i gres realizzati a 1050 °C sono preferibili rispetto a quelli trattati a temperature inferiori.

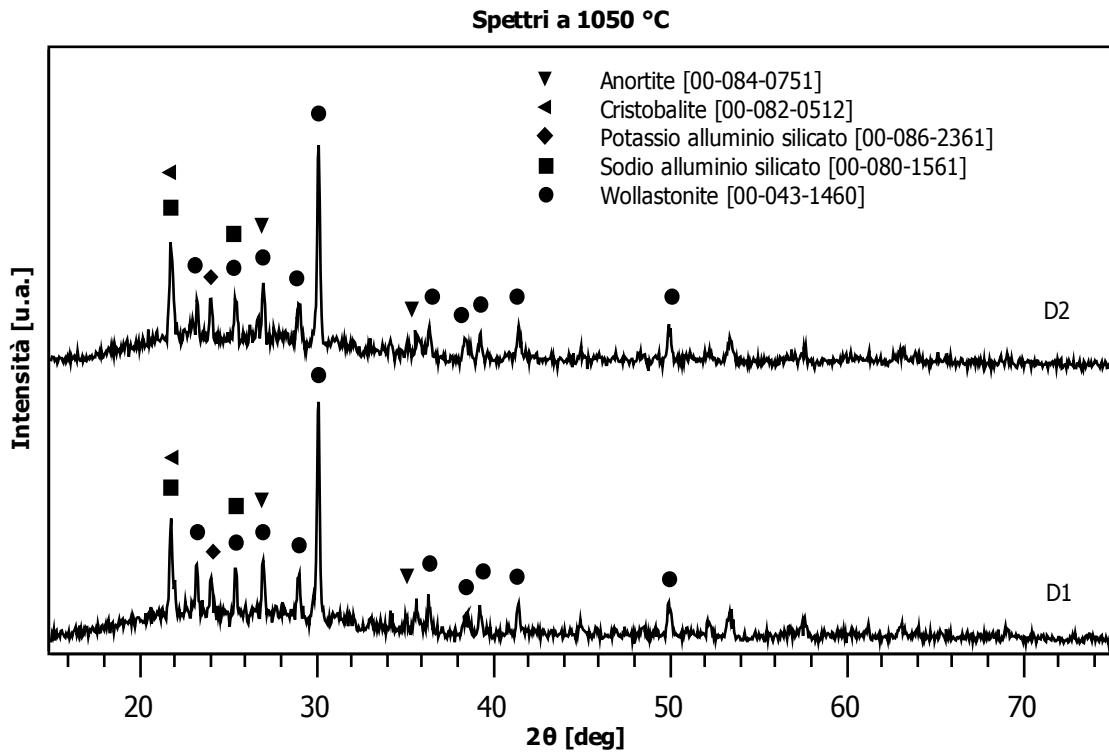


Figura 3.22. Diffrattogrammi dei gres da vetro borosilicato e realizzati a 1050 °C.

L'analisi svolta consente di affermare che la nuova vetroceramica è costituita dalle medesime fasi già osservate nel caso dei gres da vetro artistico e catodico, tuttavia si registrano leggere differenze nelle intensità dei diversi picchi.

3.3.2 Composizione al 65% di vetro borosilicato

La vetroceramica analizzata in questa sezione è costituita esclusivamente da vetro borosilicato. Infatti l'analisi delle proprietà fisiche condotta sui gres di composizione B1 e B2 consente di ritenere che i migliori materiali vetroceramici possono essere ottenuti utilizzando esclusivamente questa tipologia di vetro. Le prove di caratterizzazione realizzate successivamente confermano questa tesi e dimostrano che il nuovo gres è poco assorbente anche per temperature di cottura dei campioni intorno ai 900 °C a causa della notevole greificazione superficiale.

Nella tabella sottostante è riportata la composizione del gres contenente solamente vetro borosilicato, soprannominato E nella successiva trattazione.

Composizione	Caolino	Vetro borosilicato	Cosmos
E	10%	65%	25%

Tabella 3.13. Composizione del gres contenente esclusivamente vetro borosilicato.

Nonostante le proprietà meccaniche non siano molto elevate risulta possibile utilizzare questo materiale poco costoso in applicazioni di rivestimento edilizio dal discreto valore aggiunto, come le pareti ventilate.

3.3.2.1 Densità

Nella tabella 3.10 e nel grafico di figura 3.7 sono riassunti i valori delle misure di densità condotte secondo il metodo di Archimede sui campioni di composizione E.

Temperatura di cottura [°C]	Densità [g/cm ³]	
	E	C4
800	1,84 ± 0,02	
850	1,80 ± 0,01	
900	1,75 ± 0,01	1,90 ± 0,02
950	1,72 ± 0,01	1,82 ± 0,02
1000	1,71 ± 0,01	1,75 ± 0,02
1050	1,71 ± 0,01	1,76 ± 0,01

Tabella 3.14. Misure di densità a differenti temperature per le composizioni C4 e E.

I dati ottenuti dimostrano che il nuovo gres mantiene valori bassi e costanti della densità, intorno a 1,70 – 1,75 g/cm³, per cotture superiori a 900 °C. Al di sotto di questa temperatura si registra un deciso aumento della densità dei campioni dovuto alla maggiore presenza della porosità chiusa rispetto a quella aperta.

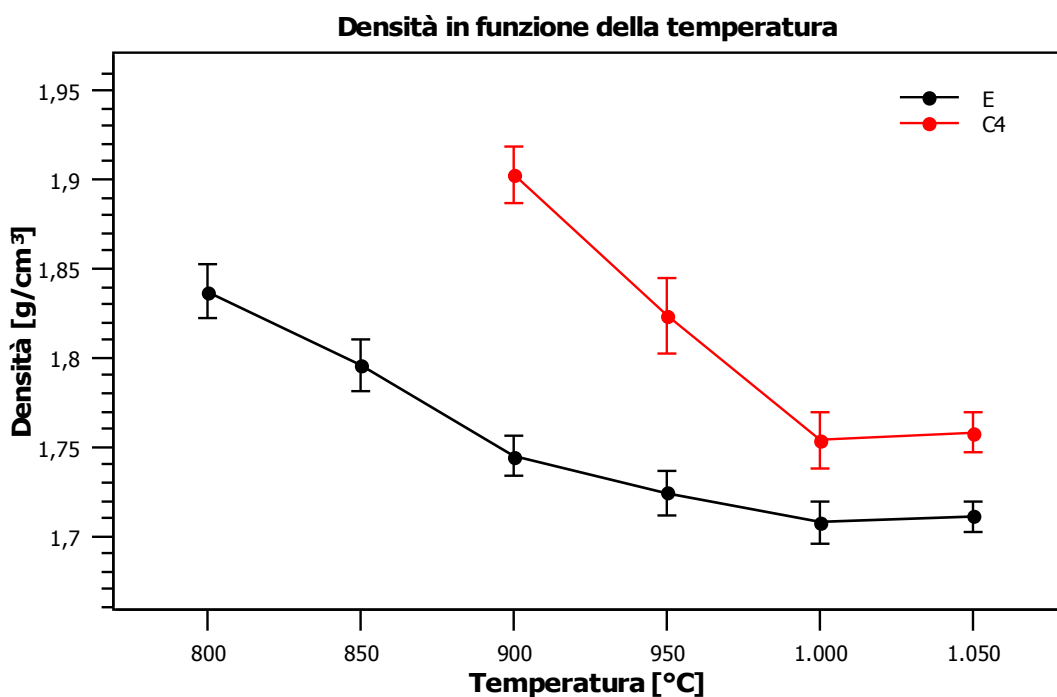


Figura 3.23. Grafico dei valori della densità in funzione della temperatura per differenti composizioni.

Le cotture realizzate a 1000 °C e a 1050 °C presentano tuttavia gli inconvenienti della notevole alterazione dimensionale e della presenza di grandi cavità all'interno di tutta la massa dei campioni dovute alla rapida fuoriuscita durante il trattamento termico degli elementi più volatili come il boro lo zolfo e i carbonati. Tutti questi fenomeni sono dovuti alla presenza di elevate quantità di boro all'interno del gres di questa composizione che funge da elemento *fondente* e ad elevate temperature da origine ad una notevole fase liquida che bagna tutte le fasi che si stanno formando.

Per questa ragione le uniche cotture che possono costituire un valido riferimento sono quelle realizzate a 900 °C e a 950 °C.

3.3.2.2 Assorbimento d'acqua

I risultati delle prove di assorbimento d'acqua sono stati registrati nella tabella e nel grafico riportati di seguito.

Temperatura di cottura [°C]	Assorbimento d'acqua [%]	
	E	C4
800	16,15	
850	11,27	
900	3,18	13,27
950	1,82	9,52
1000	0,85	7,77
1050	0,57	1,75

Tabella 3.15. Percentuali di assorbimento d'acqua.

Tutti i campioni realizzati a temperature superiori a 900 °C mostrano assorbimenti caratteristici molto bassi intorno al 2%, mentre le vetroceramiche realizzate a temperature inferiori mostrano dei drastici aumenti di questo parametro e perciò lasciano supporre che anche le altre proprietà fisiche e chimiche siano abbastanza scarse.

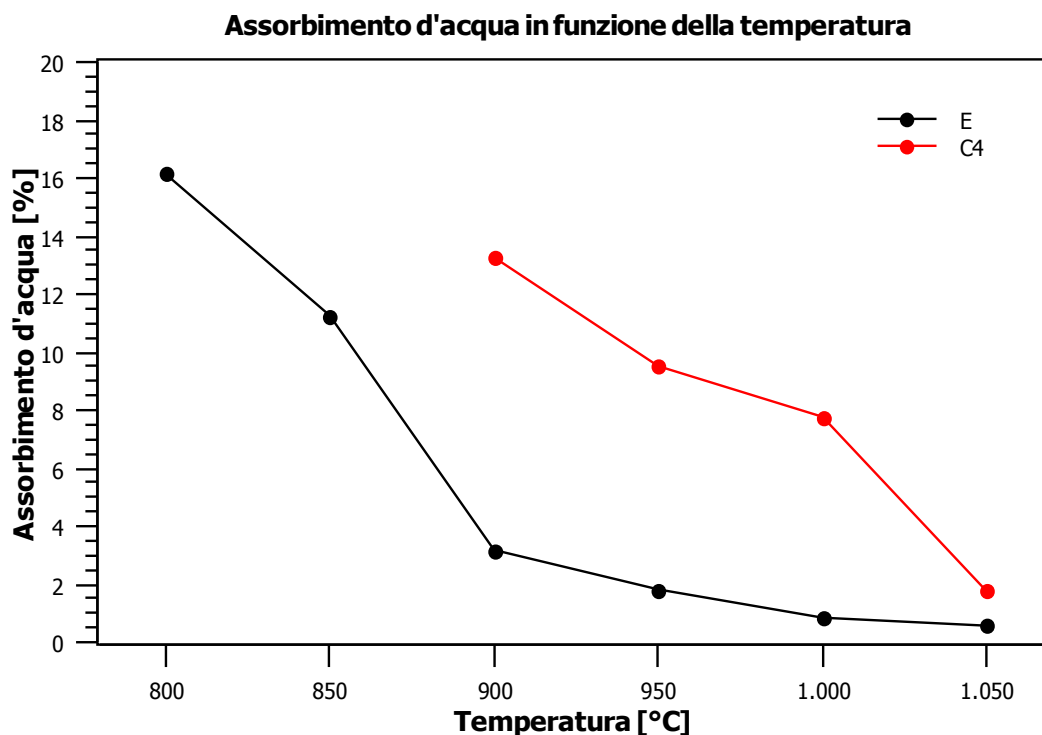


Figura 3.24. Grafico dell'andamento delle percentuali d'assorbimento in funzione della temperatura.

Anche per la prova di assorbimento si può affermare che gli unici campioni con proprietà ottimali sono quelli realizzati a 950 e a 900 °C, per le considerazioni già espresse per la densità.

3.3.2.3 Analisi degli spettri di diffrazione

Grazie all'analisi degli spettri possiamo identificare le fasi presenti in questo gres, alle differenti temperature di cottura dei campioni. Risulta evidente dalle immagini che per qualsiasi temperatura di trattamento, la vetroceramica analizzata contiene una grande quantità di materiale amorfo riscontrabile nel notevole rumore di fondo e nella vistosa banda di riflessione. Le fasi cristalline invece sono presenti in discrete quantità solo nei campioni realizzati a temperature superiori a 900 °C.

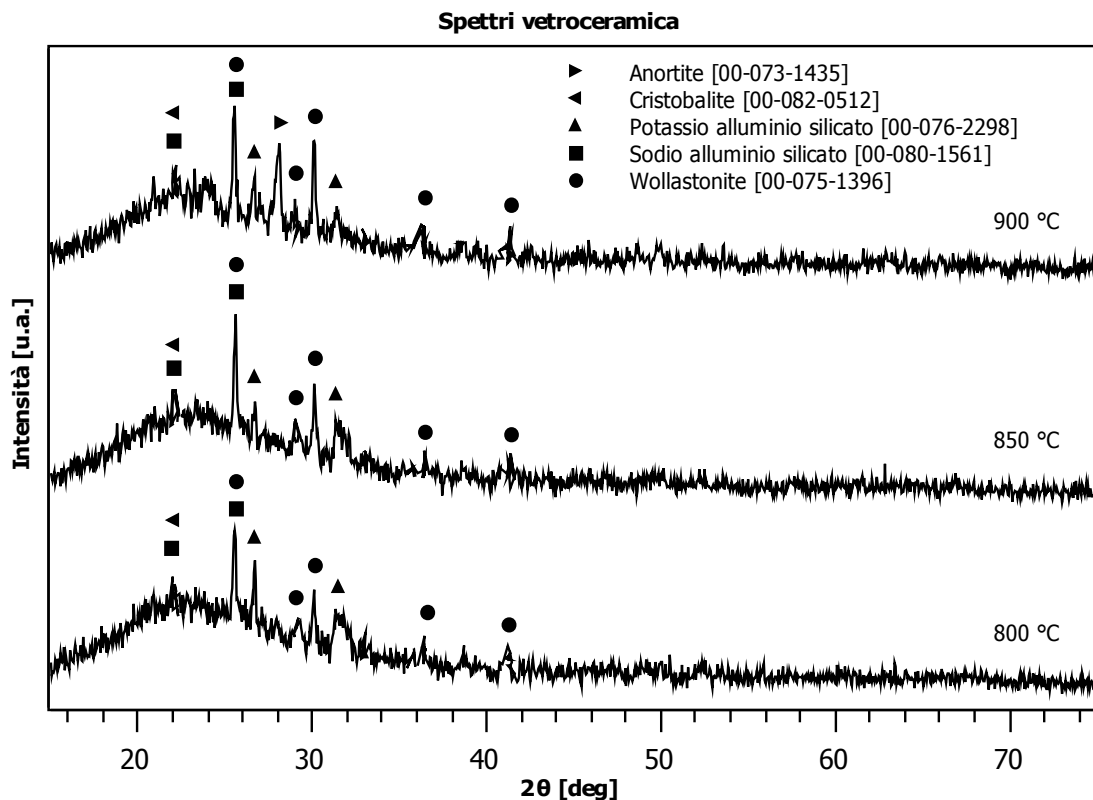


Figura 3.25. Diffratogrammi del gres da vetro borosilicato a diverse temperature.

Nei gres realizzati a temperature inferiori a 850 °C si possono riscontrare discrete quantità di wollastonite e di alluminosilicati sostituiti, mentre la cristobalite è presente solamente in tracce e l'anortite è completamente assente. La scarsa quantità di cristobalite riscontrata è un fattore positivo per le proprietà fisiche e meccaniche dei campioni vetroceramici poiché questa fase può subire trasformazioni a basse temperature che determinano la formazione di cricche all'interno del materiale. All'aumentare della temperatura di cottura dei campioni la quantità di cristobalite presente nella vetroceramica rimane costantemente bassa, mentre i picchi caratteristici delle altre fasi variano la loro intensità e dimostrano una discreta variazione delle loro concentrazioni. I diffratogrammi riportati evidenziano infatti che l'anortite è presente in discrete quantità nei campioni realizzati nell'intervallo di temperature compreso tra 900 °C e 1000 °C, mentre risulta quasi assente a 1050 °C.

Per quanto riguarda le altre fasi si assiste alla presenza di elevate concentrazioni di alluminosilicati di sodio a tutte le temperature e ad una discreta concentrazione di silicati di potassio solo a 800 °C. I cristalli di wollastonite aumentano progressivamente la loro

concentrazione fino a 900 °C, a partire da questa temperatura si nota la progressiva diminuzione di questa fase che risulta assente a 1050 °C. La notevole fase liquida generata dal vetro borosilicato durante il trattamento termico non consente alla wollastonite di aggregarsi in cristalli come a differenza degli alluminosilicati che invece costituiscono la principale fase cristallina osservabile.

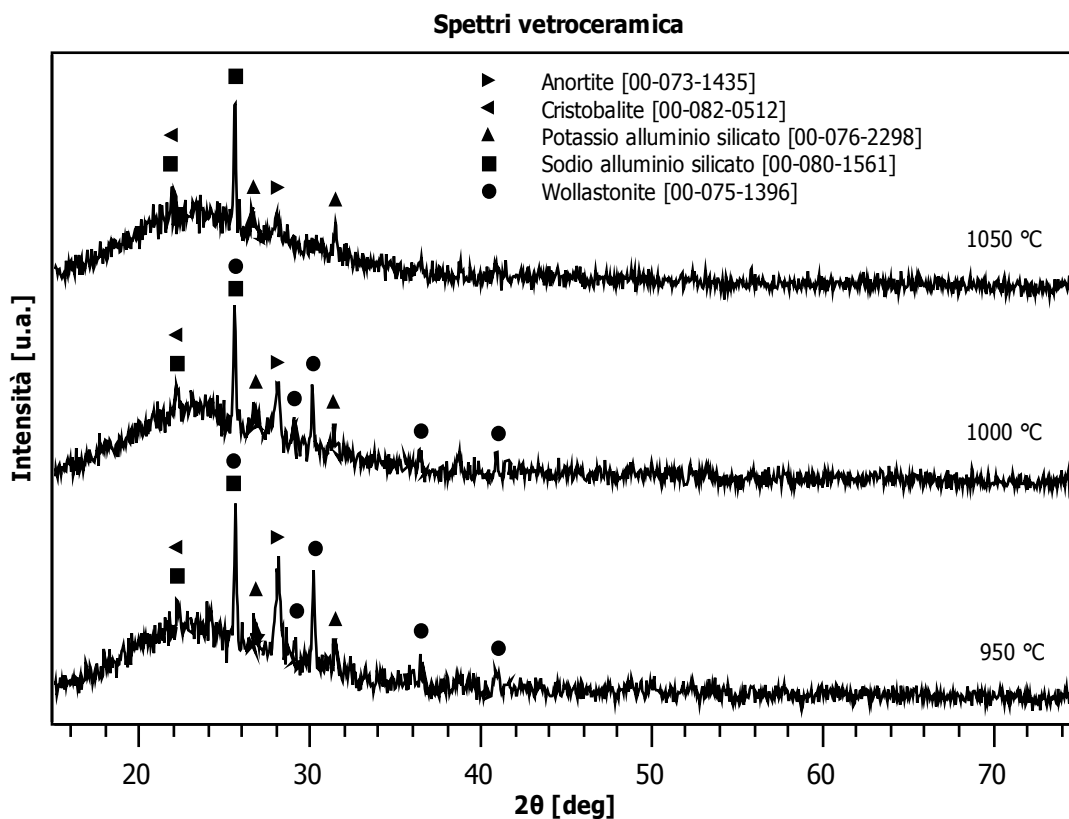


Figura 3.26. Diffrattogrammi del gres da vetro borosilicato a diverse temperature.

Infine le immagini consentono di affermare che i gres realizzati nell'intervallo di temperature compreso tra 950 °C e 900 °C sono gli unici in cui il processo di sintercristallizzazione è avvenuto in maniera ottimale poiché all'interno dei loro campioni si ha una fase cristallina dispersa all'interno del materiale vetroso. Infatti durante la cottura del gres i due fenomeni di cristallizzazione e di sinterizzazione sono avvenuti entrambi in egual misura.

3.3.2.4 Modulo elastico

Le misure di modulo elastico sono state eseguite mediante misurazione della frequenza di risonanza di 7 barrette per ogni diverso materiale testato. Nella tabella seguente sono riportate le medie dei valori ottenuti.

Temperatura di cottura [°C]	Modulo Elastico E [GPa]
900	38,16 ± 6,81
950	37,71 ± 4,92

Tabella 3.16. Modulo elastico della vetroceramica di composizione E.

Il valore del modulo elastico è leggermente più basso di quello del gres di composizione C4 e risulta confrontabile con quello delle altre ceramiche prodotte industrialmente. Le principali cause del valore non elevato di questo parametro sono riscontrabili nella scarsa densificazione dei campioni in fase di cottura e nella presenza di una porosità diffusa e di elevate dimensioni. Inoltre la porosità eccessiva non consente di effettuare misurazioni precise e comporta quindi deviazioni standard piuttosto ampie.

3.3.2.5 Prova di flessione

Nella tabella 3.16 è riportata la media dei valori ottenuti dalla prova di rottura a flessione a quattro punti, condotta su sette campioni di sezione rettangolare.

Temperatura di cottura [°C]	Carico di rottura [MPa]
900	36,12 ± 4,94
950	33,74 ± 5,78

Tabella 3.17. Carico di rottura a flessione.

Quasi tutti i valori ottenuti sono inferiori a 40 MPa e perciò risultano modesti e concordi con il valore non elevato del modulo elastico. Anche per il carico di rottura a flessione valgono le considerazioni svolte precedentemente per il modulo elastico sulla densificazione dei campioni e sulla loro porosità. Inoltre l'analisi al SEM ha rivelato che la principale fase cristallina presente è costituita da wollastonite, caratterizzata da una struttura poco compatta, e ciò contribuisce ad abbassare la resistenza meccanica del gres.

3.3.2.6 Osservazione al microscopio elettronico a scansione

L'analisi al microscopio elettronico consente di completare la caratterizzazione dei campioni del gres considerato in questa sezione. Tutte le immagini riportate sono relative ai campioni realizzati a 950 °C e a 900 °C poiché presentano le migliori proprietà fisiche.

Nella figura sottostante sono riportate due immagini del gres cotto a 900 °C, che permettono di osservarne la superficie estremamente irregolare. Infatti le chiazze scure presenti sul campione analizzato non sono dovute esclusivamente alla distribuzione di materiale amorfo, ma anche alla porosità molto diffusa e di notevoli dimensioni.

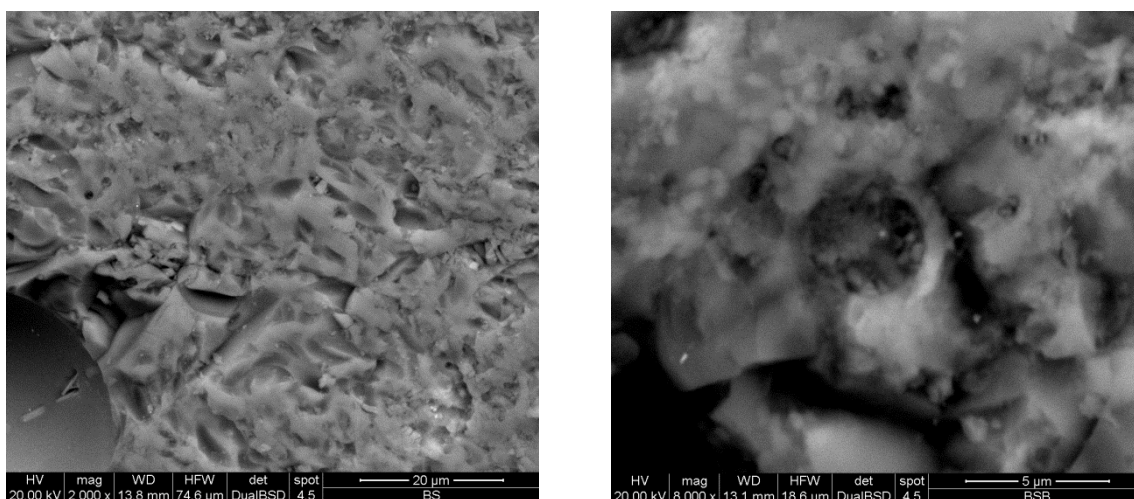


Figura 3.27. Immagini SEM del campione vetroceramico cotto a 900 °C, realizzate a diversi ingrandimenti: rispettivamente a 2000x la prima e a 8000x la seconda.

La figura 3.13 invece permette di osservare ulteriori dettagli sulle fasi presenti nel nuovo gres.

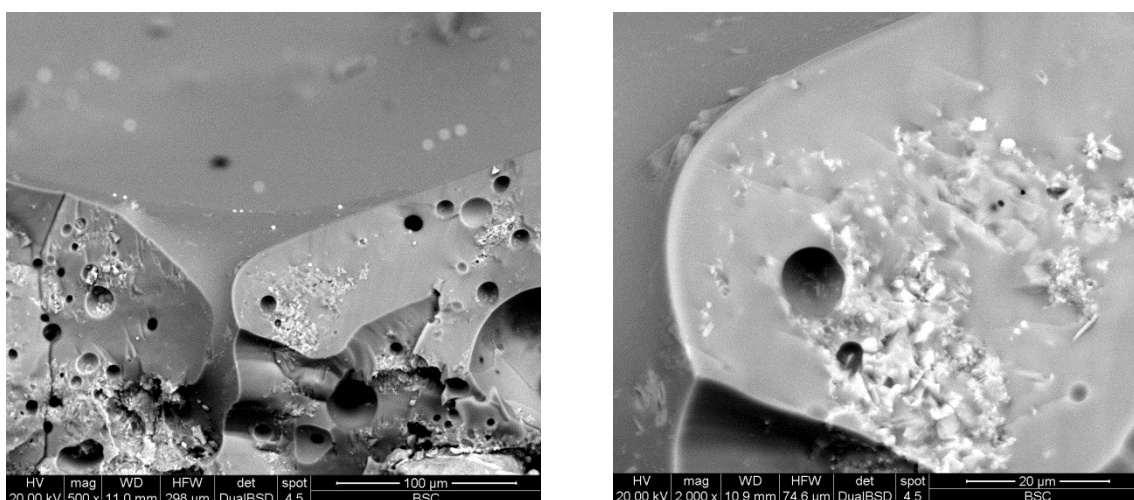


Figura 3.28. Immagini SEM del gres cotto a 900 °C, realizzate a diverse ingrandimenti: la prima a 500x, mentre la seconda a 2000x.

I cristalli di wollastonite presenti sono piuttosto piccoli e inoltre risultano distribuiti disomogeneamente, infatti si possono notare alcune zone del campione completamente costituite da materiale amorfo. Le immagini riportate dimostrano inoltre che all'interno del gres analizzato si ha una separazione di fase tra il vetro di composizione silicatica e il vetro costituito da anidride borica. La wollastonite risulta maggiormente presente all'interno del vetro borico poiché quest'ultimo è meno viscoso durante la cottura del campione.

Le immagini della figura riportata di seguito riguardano la vetroceramica realizzata a 950 °C che presenta le stesse caratteristiche riscontrate nei campioni dell'altra cottura.

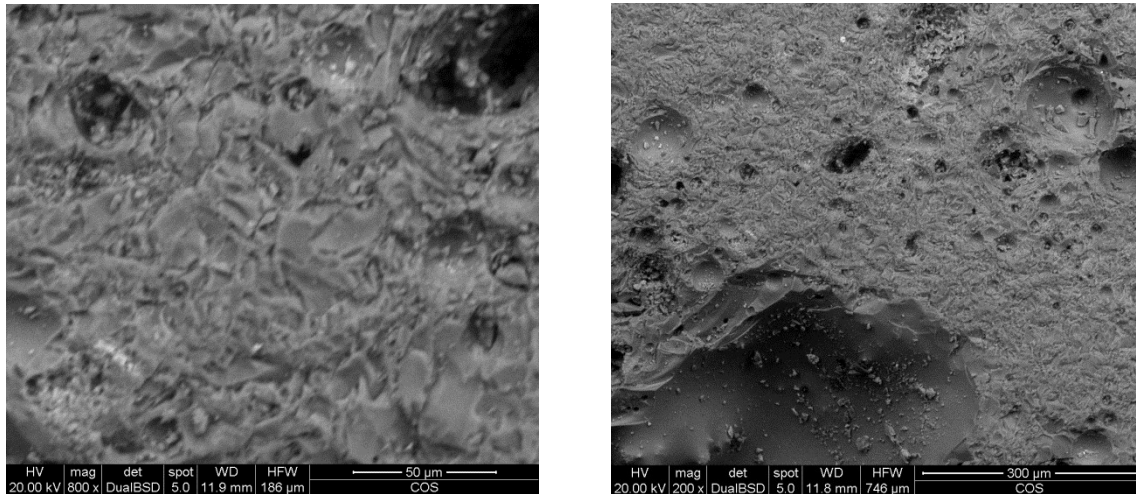


Figura 3.29. Immagini SEM della vetroceramica cotta a 950 °C, realizzate a diversi ingrandimenti:

L'analisi svolta consente quindi di stabilire che la vetroceramica analizzata presenta una porosità molto elevata, un livello di cristallizzazione insufficiente e la separazione delle fasi vetrose presenti e ciò spiega i valori poco elevati delle proprietà meccaniche.

3.4 Vetrocera mica C4 con migliore miscelazione

L'ultima vetroceramica analizzata è stata prodotta allo scopo di verificare se una miscelazione ottimale dei componenti consente di ottenere migliori proprietà fisiche e meccaniche. Si è scelto di operare sulla vetroceramica C4 poiché le sue caratteristiche sono molto vicine a quelle ottimali richieste. Infatti questo gres è leggero, poroso e poco assorbente, inoltre le sue cotture realizzate a 1050 °C possiedono la migliore resistenza meccanica rispetto a tutti gli altri gres.

La miscelazione è stata realizzata versando il materiale mescolato nel beker ancora umido all'interno della giara di un mulino, che è stato programmato per compiere dei cicli di 30 minuti alla velocità di 400 giri al minuto. Le polveri ottenute con questa operazione sono state successivamente essiccate e setacciate secondo la consueta procedura utilizzata per tutte le altre vetroceramiche.

Composizione	Caolino	Vetro soda-lime	Cosmos
C4'	10%	65%	25%

Tabella 3.18. Composizione della vetroceramica analizzata.

Le prove di caratterizzazione eseguite sulla nuova vetroceramica e riportate di seguito consentono di affermare che la miscelazione dei diversi componenti consente di ottenere dei piccoli miglioramenti delle proprietà meccaniche che pertanto risultano leggermente superiori a quelle del semplice gres C4. Infatti la nuova vetroceramica ottenuta tramite miscelazione presenta una ridotta porosità e una distribuzione più omogenea delle fasi presenti.

3.4.1 Densità

Nella tabella 3.19 e nel grafico di figura 3. sono riportati i valori di densità, ottenuti mediante il metodo di Archimede, dei campioni vetroceramici cotti a 1000 °C e a 1050 °C che presentano le migliori proprietà fisiche. In questo modo risulta possibile stabilire a parità di temperatura di trattamento come varia la densità dei gres considerati in funzione della loro composizione.

Temperatura di cottura [°C]	Densità [g/cm ³]		
	C4'	D2	C4
1000	1,73 ± 0,02	1,71 ± 0,01	1,75 ± 0,02
1050	1,72 ± 0,01	1,71 ± 0,01	1,76 ± 0,01

Tabella 3.19. Valori della densità a differenti temperature per diverse composizioni vetroceramiche.

I dati riportati dimostrano che la vetroceramica C4' possiede una densità intermedia e molto simile a quella degli altri due gres. Si nota inoltre che le cotture realizzate a 1050 °C risultano molto greificate e quindi impermeabili, mentre i campioni trattati a 1000 °C presentano una superficie parzialmente permeabile e parte della loro porosità chiusa si riempie d'acqua.

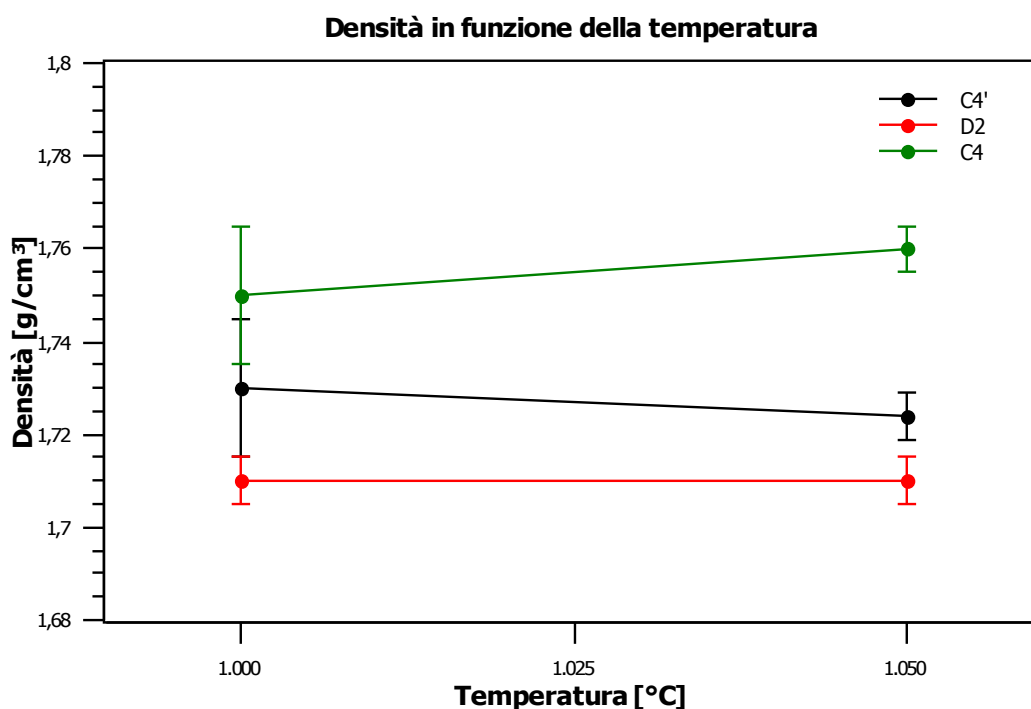


Figura 3.30. Grafico dei valori della densità in funzione della temperatura per differenti composizioni.

Per questa ragione si può affermare che i gres di tutte e tre le composizioni cotti a 1000 °C presentano valori di densità apparente meno accurati e più bassi rispetto al loro valore reale.

3.4.2 Assorbimento d'acqua

I risultati delle prove di assorbimento d'acqua sono stati registrati nella tabella e nel grafico riportati di seguito.

Temperatura di cottura [°C]	Assorbimento d'acqua [%]		
	C4'	D2	C4
1000	6,52	3,15	7,77
1050	1,64	1,83	1,75

Tabella 3.20. Percentuali d'assorbimento d'acqua per diverse composizioni a differenti temperature.

Dai dati riportati si evince che la vetroceramica C4' realizzata a 1050 °C è in assoluto la meno assorbente grazie alla presenza di uno strato greificato distribuito su tutta la sua superficie, che la rende quasi completamente impermeabile. I campioni delle altre vetroceramiche realizzati a questa stessa temperatura presentano comunque percentuali di assorbimento molto basse e in linea con quelle dei principali prodotti industriali.

Le cotture realizzate a 1000 °C presentano valori molto più elevati di questo parametro e solo la vetroceramica D2 mantiene una certa impermeabilità.

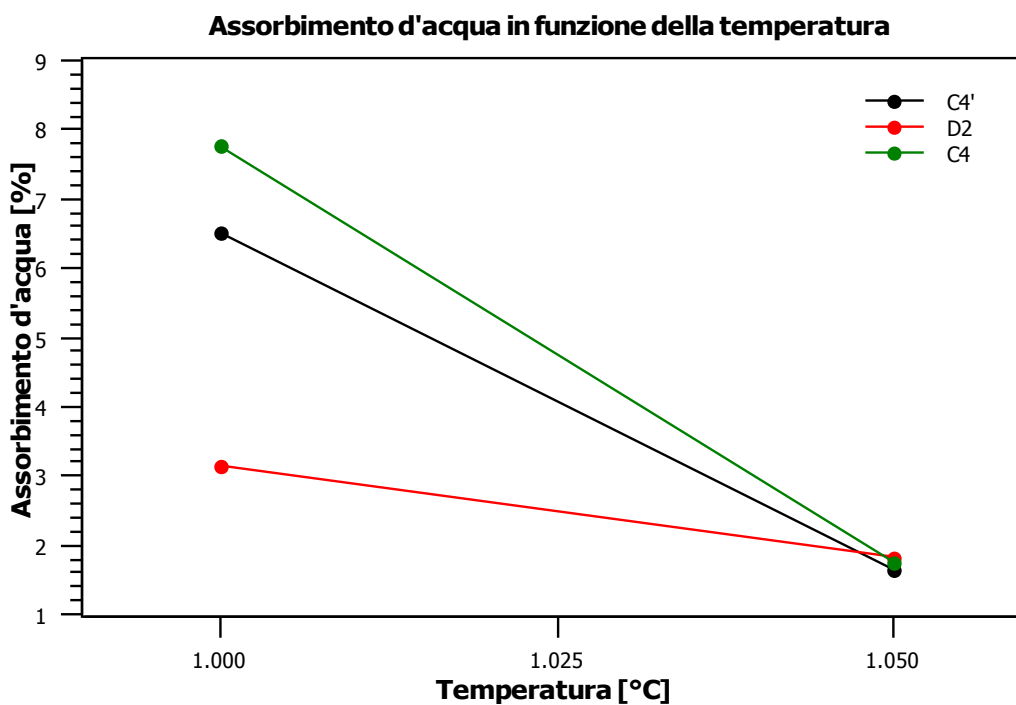


Figura 3.31. Grafico dell'andamento delle percentuali d'assorbimento in funzione della temperatura.

I dati ricavati sperimentalmente dimostrano quindi che il gres C4' presenta migliori proprietà fisiche rispetto alla semplice vetroceramica C4 per entrambe le temperature di trattamento dei campioni.

3.4.3 Analisi degli spettri di diffrazione

L'analisi degli spettri ottenuti mediante il diffrattometro consente di identificare le fasi cristalline presenti nelle vetroceramiche prodotte e di comprendere le differenze fra le proprietà fisiche riscontrate fra i diversi campioni.

Le vetroceramiche analizzate in questa sezione presentano la stessa composizione e differiscono solamente per la migliore miscelazione dei componenti realizzata nel caso dei campioni C4', per questa ragione gli spettri di diffrazione risultano molto simili tra loro. Infatti i diffrattogrammi riportati nelle figure presentano quasi tutti gli stessi picchi e quindi i gres considerati sono costituiti dalle stesse fasi riscontrabili tuttavia in concentrazioni diverse in ogni campione.

Nella figura 3.32 sono confrontati gli spettri di campioni vetroceramici realizzati a 1000. A questa temperatura la principale differenza fra i due spettri è dovuta alla presenza di silicati di magnesio nel solo gres C4. Entrambe le vetroceramiche contengono grandi quantità di wollastonite mentre la concentrazione degli alluminosilicati di sodio appare sensibilmente minore. Anche in questi campioni risulta presente una quantità eccessiva di cristobalite che limita la resistenza meccanica ottenibile.

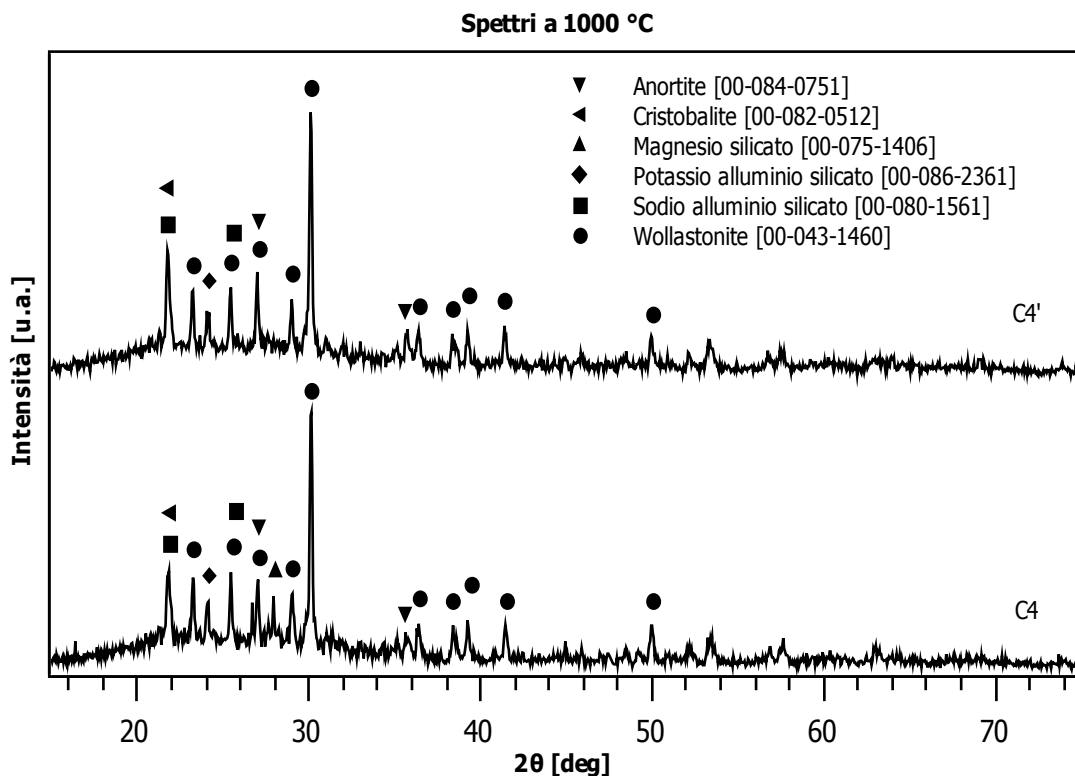


Figura 3.32. Spettri di diffrazione di due vetroceramiche di composizione C4 e C4' i cui campioni sono stati realizzati a 1000 °C.

Infine si può notare che il livello di cristallizzazione risulta abbastanza elevato nei campioni di entrambe le composizioni poiché i loro spettri di diffrazione presentano picchi le cui intensità risultano complessivamente discretamente elevate.

Nella figura 3.33 sono riportati i diffrattogrammi di gres realizzati a 1050 °C. Il passaggio a questa temperatura non comporta la comparsa di nuove fasi ma la variazione delle loro concentrazioni nei campioni analizzati. Infatti le concentrazioni di cristobalite e di alluminosilicati di sodio appare molto ridotta nelle nuove cotture mentre la quantità di wollastonite risulta diminuita solo nella vetroceramica C4', inoltre il picco caratteristico del silicato di magnesio non compare in nessuno degli spettri di diffrazione analizzati.

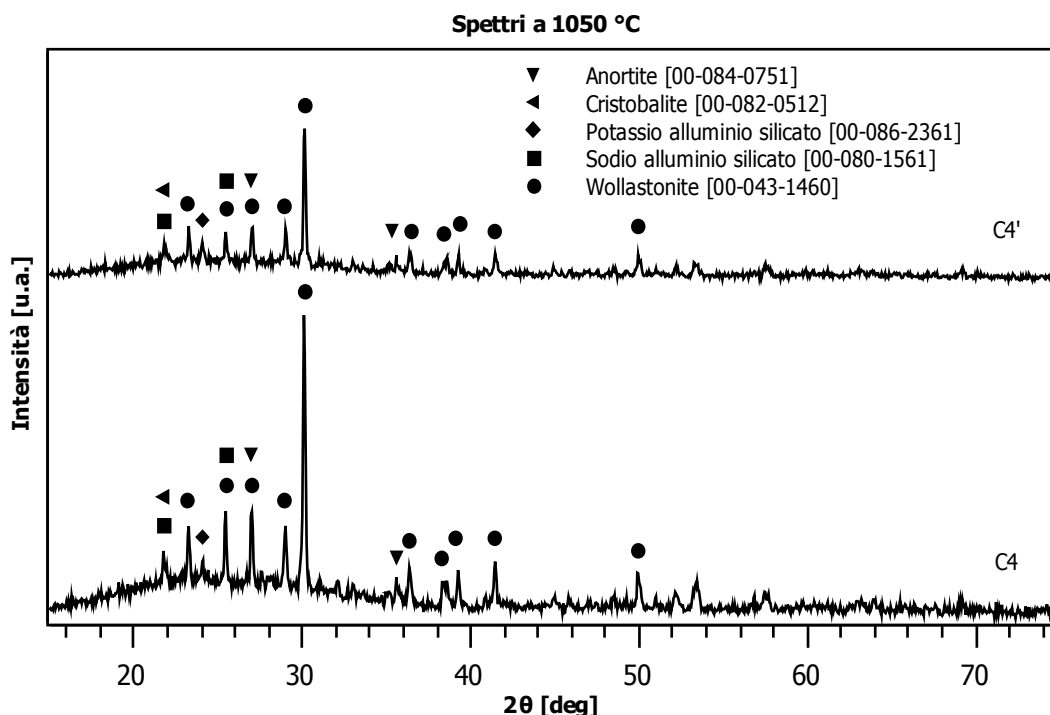


Figura 3.33. Spettri di diffrazione di due vetroceramiche di composizione C4 e C4' i cui campioni sono stati trattati a 1050 °C.

I diffrattogrammi dimostrano che entrambe le vetroceramiche sono costituite dalle stesse fasi poiché presentano tutti i picchi nelle stesse posizioni. La principale differenza esistente tra le due vetroceramiche è data dalla maggiore quantità di wollastonite presente nei campioni di composizione C4'; tutte le altre fasi sono presenti in concentrazioni quasi uguali in entrambi i gres. Le immagini consentono inoltre di affermare che la vetroceramica C4 possiede una quantità di materiale amorfo decisamente superiore e riscontrabile nella vistosa banda di riflessione presente nel suo spettro di diffrazione. I campioni delle due composizioni contengono discrete quantità di anortite e molta wollastonite che costituisce la principale fase presente. Le vetroceramiche analizzate in questa sezione contengono piccole quantità di cristobalite e per questa ragione le proprietà meccaniche registrate non risultano influenzate negativamente.

L'analisi diffrattometrica svolta in questa sezione e le altre prove di caratterizzazione consentono di concludere che il gres C4' possiede proprietà fisiche e meccaniche superiori rispetto a quelle registrate per tutti gli altri campioni.

3.4.5 Modulo elastico

Per i campioni vetroceramici di composizione C4' le misure di modulo elastico sono state eseguite mediante misurazione della frequenza di risonanza di 10 barrette. Nella tabella seguente sono riportate le medie dei valori ottenuti.

Temperatura di cottura [°C]	Modulo Elastico E [GPa]
1000	40,16 ± 4,12
1050	43,71 ± 5,37

Tabella 3.21. Modulo elastico.

Il gres C4' presenta valori del modulo elastico leggermente più elevati rispetto a tutte le altre vetroceramiche analizzate in precedenza a causa della migliore densificazione dei campioni e della loro minore porosità. L'osservazione al microscopio elettronico dei campioni inoltre ha dimostrato che tutte le fasi, sia quella cristallina costituita dalla wollastonite sia quella vetrosa, sono distribuite molto omogeneamente al loro interno e ha confermato il maggiore valore del modulo riscontrato per il gres C4'. Questa caratteristica può essere dovuta alla miscelazione dei diversi componenti che ha consentito di ottenere polveri mediamente più sottili e mescolate ottimamente già all'interno del verde, prima di realizzarne la cottura.

3.4.6 Prova di flessione

Nella tabella 3.5 sono riportate le medie dei valori ottenuti dalla prova di rottura a flessione a quattro punti, condotta su dieci campioni di sezione rettangolare per ognuna delle due cotture.

Temperatura di cottura [°C]	Carico di rottura [MPa]
1000	35,43 ± 4,65
1050	38,24 ± 5,38

Tabella 3.22. Carico di rottura a flessione.

La prova di flessione eseguita dimostra che la vetroceramica C4' risulta leggermente più resistente dell'altro gres per via della minore porosità e della migliore distribuzione della fasi all'interno dei campioni. Tuttavia il miglioramento ottenuto risulta piccolo e il gres C4' presenta nella fragilità il suo principale limite.

3.4.7 Osservazione al microscopio elettronico a scansione

L'analisi al microscopio elettronico a scansione consente di completare la caratterizzazione del gres C4', identificando quali fasi sono presenti e la loro distribuzione.

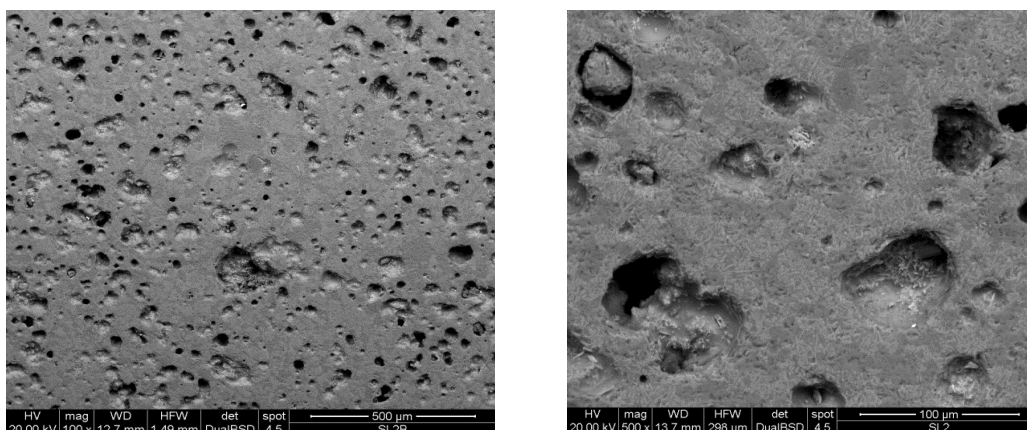


Figura 3.34. Immagini SEM del campione vetroceramico di composizione C4' realizzato a 1050 °C, a diversi ingrandimenti: 100x la prima e 500x la seconda.

Risulta evidente dalle immagini che la vetroceramica C4' presenta una porosità molto diffusa e di discrete dimensioni che si riscontra nella presenza di grossi buchi neri distribuiti su tutta la superficie del campione analizzato. Si può inoltre affermare che la porosità osservata, pur essendo simile a quella della vetroceramica C4, risulta tuttavia più piccola e meno profonda e ciò influisce positivamente sulle proprietà meccaniche che risultano migliori.

Le immagini riportate nella figura 3.21 consentono di osservare dei dettagli sulla cristallizzazione, che appare piuttosto uniforme ed estesa a tutta la massa del campione di composizione C4'. Le dimensioni medie dei cristalli di wollastonite non sono molto elevate e ammontano a qualche μm .

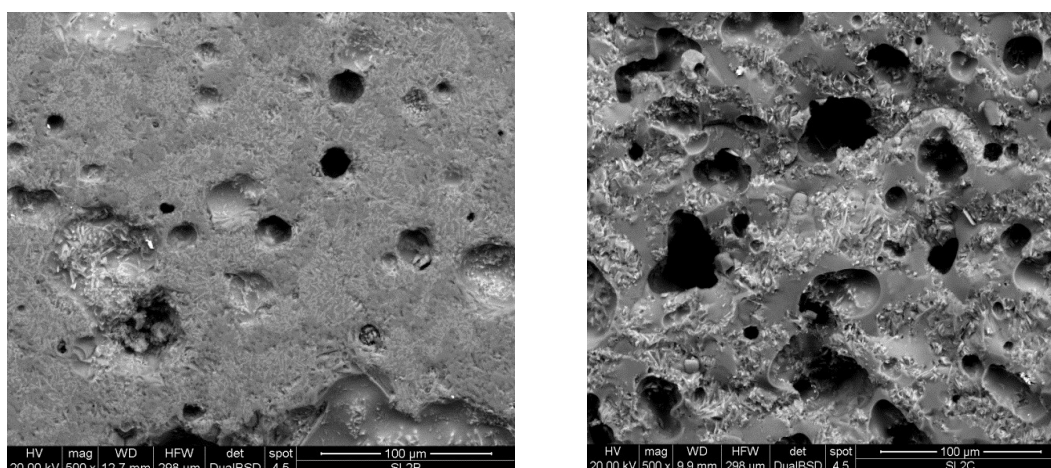


Figura 3.35. Immagini SEM ingrandite a 500x del gres di composizione C4' realizzato a 1050 °C.

Nel nuovo gres inoltre le chiazze scure di materiale amorfo risultano meno estese rispetto a quelle della vetroceramica C4 e distribuite in modo più regolare. Infine si può notare la presenza di piccoli punti bianchi della dimensione di pochi μm , costituiti da residui di scorie metalliche.

Le immagini ingrandite a 2000x e riportate nella figura sottostante contengono ulteriori dettagli sulle diverse fasi presenti e sulla loro distribuzione all'interno del gres.

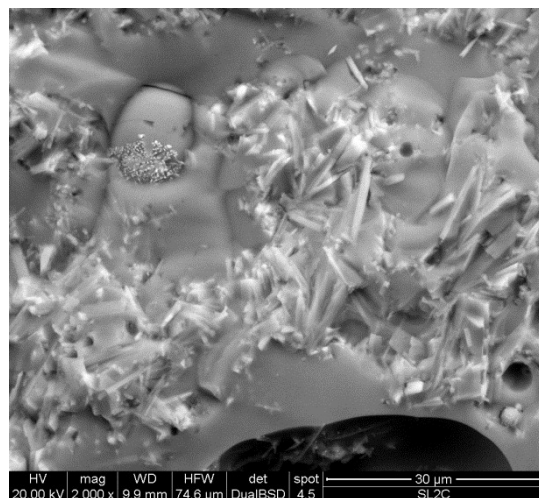
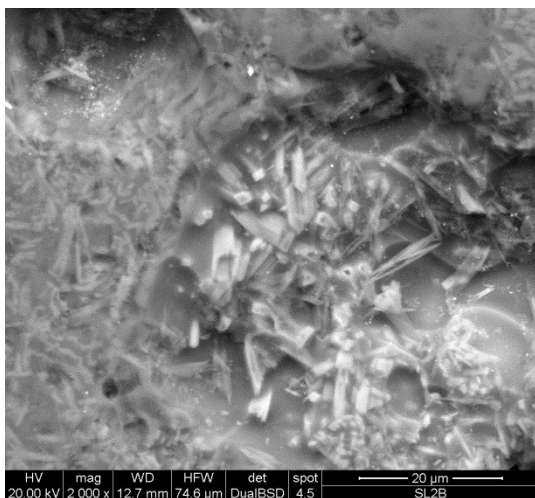
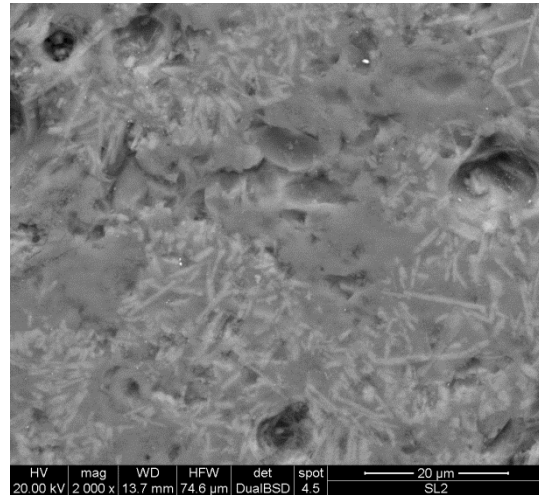
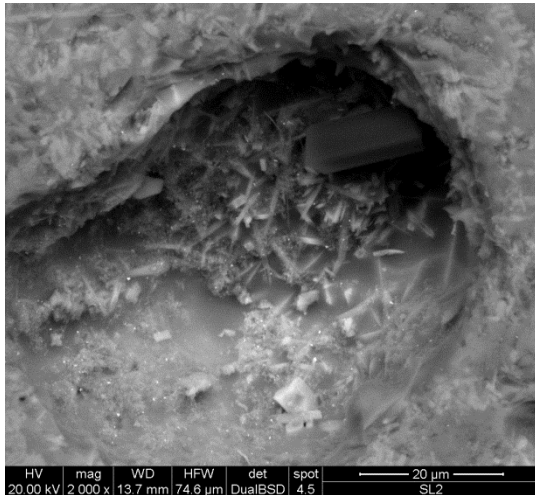


Figura 3.36. Immagini SEM ingrandite a 2000x del gres di composizione C4' realizzato a 1050 °C.

3.4.8 Leaching test

L'analisi di cessione è stata condotta sui campioni di gres C4' realizzati a 1050 °C, poiché presentano caratteristiche migliori rispetto alle altre cotture. Questo test è molto importante perché consente di stabilire se il rilascio di elementi inquinanti da parte della vetroceramica è inferiore al limite previsto per legge. Infatti le elevate temperature di cottura possono indurre la silice colloidale alla formazione di nuove fasi che non riescono a trattenere le scorie all'interno della propria struttura. Per questa ragione il gres ottenuto dal COSMOS può risultare tossico e quindi inutilizzabile.

Elemento	C4' 1050 °C ppm	Limite inerte ppm	Limite non reattivo ppm
As	0,0566	20	100
Cd	0,0006	0,04	1
Cr	0,4496	0,5	10
Cu	0,0294	2	50
Mo	0,0758	0,5	10
Ni	0,0163	0,4	10
Zn	0,0423	4	50

Tabella 3.23. Risultati del leaching test sulla vetroceramica C4'.

I risultati riportati nella tabella consentono di affermare che la cessione di metalli pesanti è molto limitata e quindi la vetroceramica analizzata risulta praticamente inerte e sicura.

Bibliografia

- Database PDF2, Match 1.4.
- Manuali della strumentazione di laboratorio.
- A. Bottan (2005), *Vetroceramiche sinterizzate per applicazioni edilizie ottenute a partire da rifiuti industriali*, Tesi di laurea.
- M. Paoella (2008), *Preparazione ed ottimizzazione di materiali vetroceramici da rifiuti industriali*, Tesi di laurea.
- A. Dattoli (2009), *Ottenimento di “gres vetroceramico” come via innovativa per il riciclo di vetri da rifiuti industriali*, Tesi di laurea.
- M. Marangoni (2011), *Vitrification and valorization of industrial inorganic waste by obtainment of sintered glass-ceramics*, Tesi di laurea.
- E. Bernardo et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, *Recycle of Waste Glass into “Glass–Ceramic Stoneware”*, 91 [7] (2008) 2156–2162.

Conclusioni

Le prove di caratterizzazione eseguite consentono di affermare che una parte dei gres prodotti presentano caratteristiche fisiche e meccaniche sfruttabili in diverse applicazioni.

I campioni di gres da vetro soda-lime presentano caratteristiche ottimali solo se trattati a temperature superiori a 1000 °C. Infatti per temperature di trattamento inferiori si ottengono vetroceramiche molto assorbenti e poco resistenti meccanicamente poiché il processo di sintercristallizzazione delle polveri non avviene in maniera ottimale. Dalle analisi risulta inoltre evidente che il gres di composizione C4 trattato a 1050 °C risulta in assoluto il meno assorbente e poiché possiede una discreta resistenza meccanica può essere utilizzato per realizzare piastrelle per pavimenti.

La ricerca effettuata sulle altre vetroceramiche ha dimostrato che è possibile realizzare materiali poco assorbenti e leggeri, sebbene con proprietà meccaniche leggermente inferiori, anche a temperature più basse. Ciò è stato reso possibile dall'utilizzo di vetri che fondono a temperature più basse e permettono di ottenere una notevole fase liquida in fase di cottura, favorendo in questo modo la greificazione dei campioni analizzati. Infatti la greificazione superficiale rende i gres impermeabili senza aumentarne il peso poiché non influenza la porosità che rimane molto presente al loro interno. I campioni di gres da vetro borosilicato cotti a temperature comprese tra 900 °C e 950 °C presentano i maggiori livelli di greificazione e risultano caratterizzati da valori di assorbimento inferiori al 2%, da una densità di circa 1,70-1,75 g/cm³ e da una resistenza meccanica accettabile. Queste proprietà risultano molto vicine a quelle ideali per la realizzazione di pareti ventilate.

Le prove di caratterizzazione hanno inoltre dimostrato che le vetroceramiche realizzate con miscele di vetro soda-lime e altre tipologie di vetro (cioè quello artistico, catodico e borosilicato) non possono essere utilizzate in alcuna applicazione a causa delle loro proprietà inadeguate. Infatti questi gres risultano abbastanza assorbenti a causa della loro scarsa greificazione e inoltre poco resistenti poiché mostrano un grado di cristallizzazione inadeguato e in alcuni casi addirittura una separazione di fase tra i diversi vetri presenti.

Le analisi svolte consentono di affermare quindi che la vetroceramica di composizione C4 realizzata a 1050 °C è l'unica che può essere utilizzata per la produzione di piastrelle a causa della loro maggiore resistenza meccanica. Al fine di ottenere un materiale più resistente e competitivo nei confronti dei ceramici tradizionali si è deciso di migliorare la miscelazione delle materie prime utilizzate, in modo da ottenere una migliore distribuzione delle fasi all'interno del gres finale. Infatti la prova di flessione a quattro punti e le misurazioni del modulo elastico dimostrano effettivamente un piccolo miglioramento delle proprietà meccaniche.

L'aspetto più importante di tutta l'analisi svolta è tuttavia l'inerzia delle vetroceramiche prodotte. Infatti la stabilizzazione dei metalli pesanti all'interno del cosmo si mantiene inalterata all'interno del gres finale, come risulta evidente dalla prova di leaching condotta sui campioni di composizione C4 realizzati a 1050 °C.

