



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA

SETTORE MATERIALI

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**SINTERCRISTALLIZZAZIONE DI VETROCERAMICHE A BASE
DI NEFELINA RAFFORZATE PER TEMPRA CHIMICA**

Relatore: Ing. Enrico Bernardo

Laureanda: GIULIA DAL MAS

ANNO ACCADEMICO 2009 ~ 2010

Riassunto

La realizzazione di vetroceramiche, da utilizzare come materiali da costruzione, è una ben nota applicazione sia per il rottame di vetro che per il vetro da rifiuti, ovvero quello derivante dalla vetrificazione di svariati residui inorganici. La ricerca che si propone questa Tesi è focalizzata su un nuovo metodo per la produzione di vetroceramiche, la sintercristallizzazione. Tale tecnica presenta dei vantaggi, soprattutto dal punto di vista economico, rispetto ai metodi tradizionalmente impiegati per la realizzazione di questi materiali compositi. Infatti, dato che la produzione di vetroceramiche dipende dalla sinterizzazione per flusso viscoso di polveri di vetro, la vetrificazione può essere piuttosto rapida, senza che sia richiesta alcuna fase di affinaggio per l'eliminare eventualmente i difetti che si creano all'interno della massa vetrosa.

Utilizzando polveri di vetro fini, tipicamente inferiori ai 40 μm , la cristallizzazione associata alla sinterizzazione è generalmente rapida, con tempi che non superano l'ora di trattamento, in base ad un meccanismo superficiale di nucleazione.

Partendo da una miscela di ossidi opportuna, si realizza quindi il vetro di partenza che, sottoposto al trattamento di sintercristallizzazione, darà origine alla vetroceramica. Attraverso un trattamento di tempra chimica inoltre, le proprietà meccaniche potranno essere migliorate, rendendo tale materiale eco-compatibile, concorrenziale rispetto ai materiali già esistenti

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Il vetro e le vetroceramiche	3
1.1 IL VETRO	3
1.1.1 Struttura del vetro.....	5
1.1.2 Cinetiche di formazione del vetro.....	7
1.2 LE VETROCERAMICHE	9
1.2.1 Vetroceramiche prodotte per nucleazione ed accrescimento.....	10
1.2.2 Vetroceramiche prodotte per sintercristallizzazione	12
1.3 VETRIFICAZIONE DEI RIFIUTI	15
1.3.1 Il riciclaggio.....	15
1.3.2 Vetrificazione dei rifiuti.....	17
1.3.3 Vetroceramiche sintercristallizzate da rifiuti industriali.....	20
CAPITOLO 2 – Ottenimento e caratterizzazione delle vetroceramiche	23
2.1 REALIZZAZIONE DEI PROVINI IN VETROCERAMICA	23
2.2 ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE	24
2.3 MISURAZIONE DENSITA'	25
2.4 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	26
2.4.1 Determinazione modulo elastico.....	26
2.4.2 Determinazione durezza.....	27
2.4.3 Determinazione resistenza a flessione.....	28
2.5 CARATTERIZZAZIONE DELLE FASI CRISTALLINE	31
2.5.1 Diffrattometria ai raggi X (XRD).....	31
2.6 ANALISI AL MICROSCOPIO	33
2.6.1 Microscopio ottico.....	33
2.6.2 Microscopio elettronico.....	34
CAPITOLO 3 – Sintercristallizzazione e tempra chimica di vetroceramiche a base di nefelina	37
3.1 LA NEFELINA	37
3.2 TRATTAMENTO DI TEMPRA CHIMICA	39
3.2.1 Trattamento di tempra chimica su vetroceramiche.....	40
3.3 VETROCERAMICHE OTTENUTE DAL VETRO N3	41
3.3.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione.....	42
3.3.2 Determinazione della densità.....	43
3.3.3 Determinazione della porosità.....	44
3.3.4 Determinazione delle fasi cristalline presenti.....	46

3.3.5	Caratterizzazione meccanica.....	49
3.3.6	Trattamento di tempra chimica.....	52
3.4	VETROCERAMICHE OTTENUTE DA N3 E VETRO	
	SODA LIME.....	57
3.4.1	Determinazione della densità.....	58
3.4.2	Determinazione della porosità.....	59
3.4.3	Determinazione delle fasi cristalline presenti.....	60
3.4.4	Trattamento di tempra chimica.....	61
3.5	VETROCERAMICHE OTTENUTE DAL VETRO N4.....	62
3.5.1	Determinazione della temperatura di cristallizzazione.....	62
3.5.2	Determinazione della densità.....	64
3.5.3	Determinazione della porosità.....	65
3.5.4	Determinazione delle fasi cristalline presenti.....	66
3.5.5	Caratterizzazione meccanica.....	67
3.5.6	Trattamento di tempra chimica.....	70
	CAPITOLO 4 – Vetroc ceramiche a base di nefelina da vetro da rifiuti.....	71
4.1	INTRODUZIONE.....	71
4.2	VETROCERAMICHE OTTENUTE DAL VETRO N5.....	72
4.2.1	Determinazione della temperatura di cristallizzazione.....	75
4.2.2	Determinazione della densità.....	77
4.2.3	Determinazione della porosità.....	77
4.2.4	Determinazione delle fasi cristalline presenti.....	79
4.2.5	Caratterizzazione meccanica.....	80
4.2.6	Trattamento di tempra chimica.....	82
4.3	VETROCERAMICHE DAL VETRO N6.....	88
4.3.1	Determinazione della temperatura di cristallizzazione.....	89
4.3.2	Determinazione della densità.....	91
4.3.3	Determinazione della porosità.....	92
4.3.4	Determinazione delle fasi cristalline presenti.....	93
4.3.5	Caratterizzazione meccanica.....	95
4.3.6	Trattamento di tempra chimica.....	97
4.4	VETROCERAMICHE AFFIDABILI.....	103
4.4.1	Trattamento di doppia tempra chimica.....	105
	CAPITOLO 5 – Realizzazione di materiali cellulari in vetroceramica.....	113
5.1	I MATERIALI CELLULARI.....	113
5.2	SCHIUME IN VETROCERAMICA.....	117
5.2.1	Ottenimento delle schiume in vetroceramica.....	118

CAPITOLO 6 – Vetroc ceramiche a base di wollastonite.....	123
6.1 VETROCERAMICHE OTTENUTE DAL VETRO N8.....	123
6.1.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione.....	124
6.1.2 Determinazione della densità e porosità.....	125
6.1.3 Determinazione delle fasi cristalline presenti.....	127
6.1.4 Trattamento di tempra chimica.....	128
CONCLUSIONI.....	131
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	135

Introduzione

Lo sviluppo ed il progresso tecnologico, se da un lato ha permesso un notevole miglioramento del nostro stile e tenore di vita, ha d'altra parte prodotto anche un incremento della produzione di beni di consumo con il sempre più incombente problema del loro smaltimento.

In Europa si produce più di un chilogrammo di rifiuti solidi urbani pro capite ogni giorno, pari a circa 200 milioni di tonnellate l'anno. A questa enorme quantità di rifiuti devono essere aggiunti i rifiuti di altro tipo, il cui quantitativo è in continuo aumento. Fra quest'ultimi rientrano i rifiuti dalle apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE). La maggior percentuale dei RAEE, circa l'80%, è rappresentata da televisori e computer, contenenti il tubo a raggi catodici o cinescopio, che rappresenta i due terzi dell'intero peso di un televisore o di un monitor ed è costituito per l'85% da vetro. A differenza del riciclo di plastiche, metalli ed altri componenti, il riciclo del vetro del tubo catodico (vetro CRT) è alquanto problematico poiché si tratta di vetri contenenti anche elementi pericolosi, come piombo ed altri metalli pesanti, tali da impedire un loro riciclo come rottame.

La vetrificazione può essere intesa come una soluzione che permette la trasformazione di rifiuti in materiali inerti compatibili con l'ambiente ed eventualmente riciclabili.

Rispetto ad altri trattamenti, essa presenta vantaggi come la versatilità, la flessibilità ed il costo contenuto. Dalla vetrificazione dei rifiuti è inoltre possibile ottenere prodotti ad elevato valore aggiunto, come vetroceramiche, schiume o fibre di vetro.

I materiali vetroceramici ottenuti dai rifiuti sono stati studiati a partire dal 1974 dalla Nippon Electric Glass. La tecnologia della sintercristallizzazione di fritte di vetro può essere utilizzata per conferire alle vetroceramiche l'apparenza del granito. La relativa attività di ricerca e l'innovazione è data dall'impiego di residui industriali o di scorie tossiche, quali:

- Ceneri volanti derivanti dall'incenerimento degli RSU (rifiuti solidi urbani).
- Rottame di vetro derivante da svariati impieghi (settore farmaceutico, apparecchiature elettriche e elettroniche RAEE di fine vita).

Dopo fusione, frittaggio e frantumazione, i granuli tra 1 e 40 mm vengono selezionati tramite vagliatura, pressati in uno stampo e sintercristallizzati alla temperatura richiesta.

I materiali vetroceramici offrono inoltre la possibilità di essere temprati chimicamente, in un opportuno bagno di sali fusi, in modo da migliorare le loro proprietà meccaniche.

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

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

Il terzo e quarto Capitolo sono dedicati alla parte sperimentale di ottenimento di vetroceramiche a base di nefelina temprabili chimicamente. Una volta ottenuta la composizione ottimale del vetro di partenza, si sono sperimentate tecniche per migliorare i risultati di resistenza ottenuti dalle prove di flessione.

Nel quinto Capitolo vengono illustrate le tecniche con cui sono stati ottenuti e caratterizzati materiali cellulari in vetroceramica. Si è provato a realizzare, con le vetroceramiche studiate precedentemente, materiali compositi aventi la capacità di assorbire notevole energia durante un urto.

Infine nel sesto e ultimo Capitolo presente viene riportato lo studio sperimentale eseguito su una nuova composizione del vetro di partenza per ottenere vetroceramiche a base di wollastonite, la cui fase vetrosa fosse temprabile chimicamente.

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

Capitolo 1

Il vetro e le vetroceramiche

In questo primo capitolo verranno fornite alcune nozioni relative ai materiali oggetto della tesi: le vetroceramiche e il loro precursore vetro.

1.1 Il vetro

Il vetro può essere descritto come una sostanza caratterizzata da proprietà tipiche dei solidi, ma si può notare che esso possiede anche alcune caratteristiche tipiche dello stato liquido, portando a definire così il vetro, da un punto di vista strutturale, come un solido amorfo.

Viene definito solido data la sua elevata viscosità, superiore ai 10^{15} Poise, valore che differenzia lo stato solido da quello liquido, ed amorfo in quanto si vuole così sottolineare la mancanza d'ordine strutturale, tipico invece nei solidi cristallini.

Questa definizione risulta comunque ancora molto generica, in quanto comprende anche molte sostanze che in particolari condizioni realizzano lo stato vetroso, come ad esempio alcuni polimeri caratterizzati da macromolecole molto complesse e ramificate, oppure i gel essiccati.

Molte sono le definizioni che sono state fornite per questo materiale, ma quella che viene ampiamente utilizzata, e che comprende anche i vetri inorganici tradizionali di nostro interesse per questo studio, è quella fornita dall'ASTM (American Society for Testing Materials) che definisce il vetro come un prodotto inorganico della fusione che è stato raffreddato ad una condizione di rigidità tale da non cristallizzare.

Caratteristica tipica di questo materiale, che lo differenzia dai solidi cristallini, è il suo comportamento durante il riscaldamento. Aumentando la temperatura infatti, un solido cristallino fonde ad una temperatura ben precisa, passando dallo stato solido a quello liquido, un vetro invece, se riscaldato, manifesta un graduale rammollimento, connesso alla graduale diminuzione di viscosità, fino a raggiungere lo stato liquido. Nel caso del vetro quindi non si può parlare di fusione, in senso termodinamico, ma si definisce questo fenomeno come transizione vetrosa.

Questa differenza di comportamento tra un solido cristallino ed un vetro può essere osservata andando ad analizzare, a partire dallo stato fuso, la variazione di una proprietà fisica, come ad esempio il volume specifico in figura 1.1.

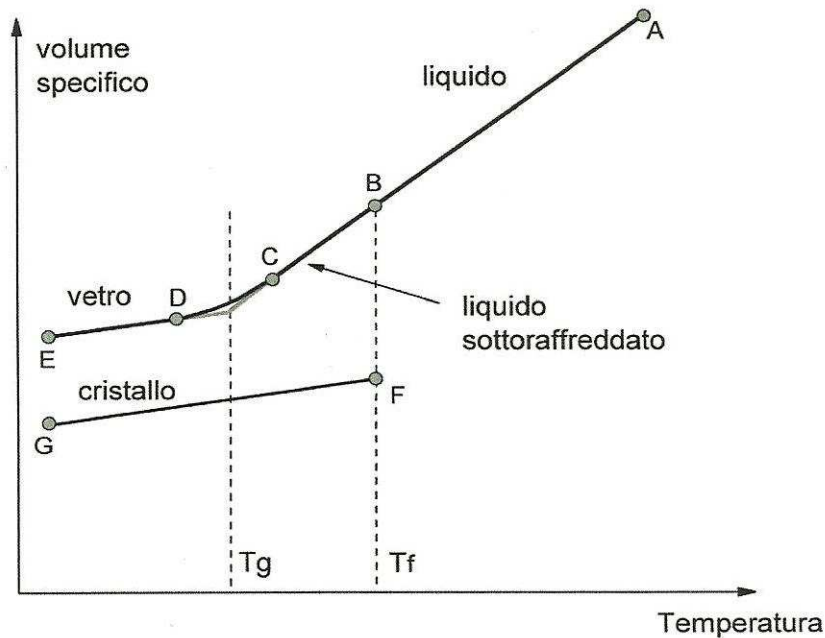


Figura 1.1: Variazione del volume specifico in funzione della temperatura

Raffreddando lentamente si può constatare che all'atto della cristallizzazione, in corrispondenza alla temperatura di solidificazione T_f , si verifica una discontinuità che testimonia il repentino cambio di struttura nel passaggio da liquido a solido. Se però il raffreddamento avviene in modo sufficientemente rapido, si osserva che il sistema passa per la temperatura di solidificazione ignorandola e continuando a comportarsi come un liquido, che si definisce sotto raffreddato. Il liquido sotto raffreddato però, non può continuare a mantenere lo stesso comportamento del liquido, in quanto si arriverebbe al paradosso di Kauzmann, ossia di un materiale amorfo avente lo stesso volume specifico di uno cristallino. Ad una certa temperatura, minore di T_f , la pendenza della curva quindi diminuisce per portarsi ad un valore prossimo a quello del solido cristallino. La temperatura alla quale si verifica questo cambio di pendenza corrisponde al passaggio dallo stato di liquido sotto raffreddato allo stato di vetro, si dice temperatura di transizione vetrosa e si indica con T_g . A questa temperatura la struttura del vetro si “congela” nella configurazione raggiunta, si raggiunge una viscosità tale per cui il liquido non riesce a modificare la sua configurazione mediante rotazione e migrazione delle

molecole, così da adeguarla a quella di equilibrio. Lo stato di liquido sotto raffreddato quindi, dal punto di vista termodinamico, è uno stato di equilibrio metastabile. Il vetro dunque si trova in fuori equilibrio, cioè in uno stato instabile dove la transizione fra i due stati è manifestazione dell'incapacità del sistema di cristallizzarsi a causa dell'attrito interno, che impedisce il riassetto delle unità strutturali. A causa del suo carattere instabile il vetro tende perciò ad cristallizzare, evolvendo così verso una condizione di stabilità. Questo fenomeno, definito anche devettrificazione, a temperatura ambiente impiega centinaia di anni per completarsi.

1.1.1 Struttura del vetro

La caratteristica amorfa del vetro, come già detto, si riferisce alla mancanza di un ordine strutturale a lungo raggio rispetto ai solidi cristallini, come evidenziato in figura 1.2.

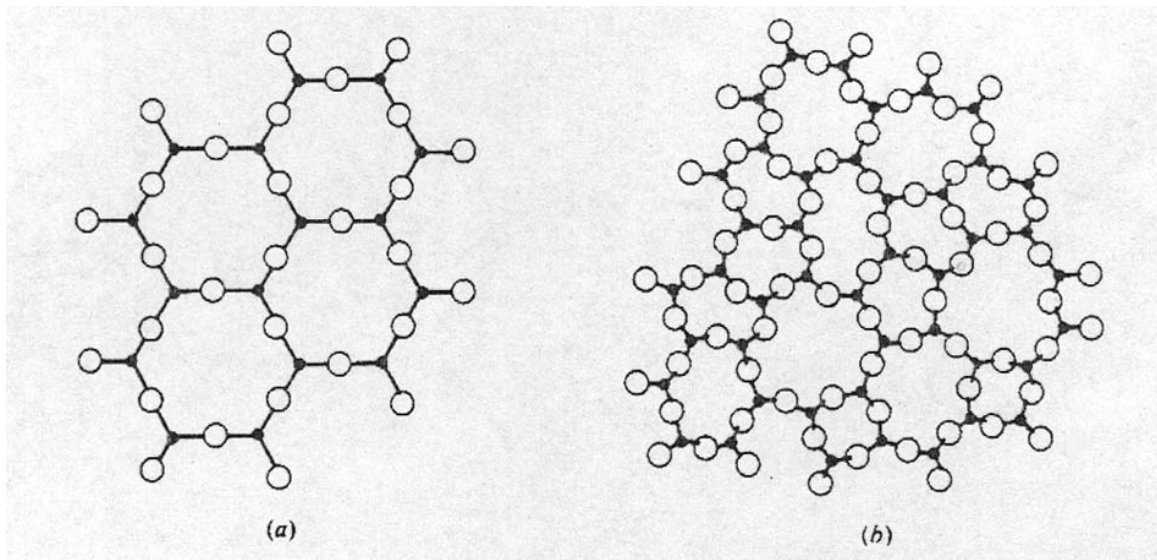


Figura 1.2: Disposizione dei tetraedri di silice nella struttura cristallina (a) ed in quella amorfa (b)

Considerando catene silossaniche pure (figura 1.2 a), gli atomi sono disposti nello spazio in modo ordinato, formando un reticolo continuo e rigoroso di tetraedri silicici collegati in modo da formare maglie spaziali identiche. Per descrivere la sua struttura infatti, è sufficiente conoscere la posizione degli atomi di una porzione di spazio limitata, la cella elementare, e traslare quindi la cella in tre direzioni per ottenere il cristallo macroscopico; abbiamo cioè quello che si definisce ordine a lungo raggio. Per contro, nella silice amorfa (figura 1.2 b) i gruppi atomici sono disposti in modo assolutamente disordinato, pur essendo presente lo stesso ordine del solido cristallino a corto raggio. I tetraedri di silice

infatti, formando comunque un reticolo ancora continuo e tridimensionale, sono disposti fra loro in modo del tutto casuale, non rispettando precisi angoli di legame. Il motivo per cui questi nuclei tetraedrici ordinati non riescano ad accrescersi all'atto della solidificazione è da imputare all'elevata viscosità del vetro fuso, che crea notevoli difficoltà di movimento relativo delle unità strutturali, impedendo un loro posizionamento ideale per dare origine a cristalli.

I vetri però non sono in genere formati solo da silice pura, ma nella composizione di tale materiale si trovano diversi ossidi che possono essere così suddivisi:

- Ossidi formatori: sono gli ossidi di silice, germanio, boro e di arsenico, in grado, anche da soli di formare un materiale vetroso. Tutti questi ossidi infatti generano strutture tetraedriche come la silice, con legami X-O di tipo ionico covalente.
- Ossidi modificatori: sono gli ossidi dei metalli alcalino terrosi come l'ossido di sodio, di potassio o di magnesio che vanno ad inserirsi nel reticolo cristallino spezzando le catene -O-X-O- e dando perciò terminazione delle unità cristalline, come si vede in figura 1.3

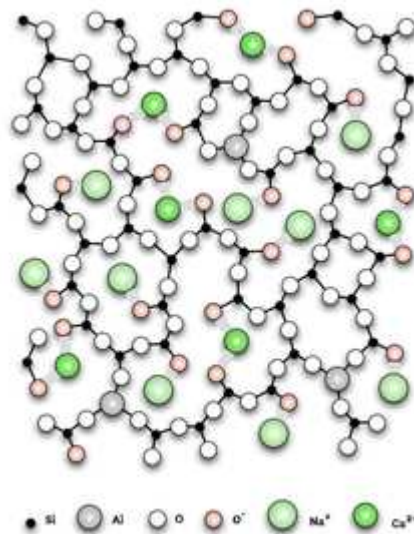


Figura 1.3: Struttura del vetro in cui sono presenti ossidi formatori, modificatori ed intermedi

In questa struttura modificata del vetro, gli atomi di ossigeno si definiscono “pontanti” se legano le unità fondamentali e “non pontanti” se sono legati a modificatori di reticolo. L'introduzione di tali ossidi porta ad una modificazione di particolari caratteristiche del vetro, che risulta così maggiormente lavorabile, diminuendo la viscosità del fuso, con un coefficiente di dilatazione termica più

elevato ed inoltre una maggiore densità dovuta al posizionamento interstiziale degli ioni metallici nelle maglie del reticolo.

- Ossidi intermedi: sono ossidi con caratteristiche intermedie fra le due appena descritte e tra questi sicuramente il più importante è l'ossido di alluminio (Al_2O_3). L'allumina, pur non essendo in grado di dare origine ad un vetro da sola, in opportune condizioni però, come si vede in figura 1.3, può partecipare alla strutturazione del reticolo cristallino insieme agli ossidi formatori. In altri sistemi invece, lo stesso ossido svolge la funzione di ossido modificatore.

1.1.2 Cinetica di formazione del vetro

Le teorie cinetiche hanno come concetto di base il fatto che la formazione del vetro si ha quando, durante il raffreddamento del fuso, si riesce ad evitare la cristallizzazione.

Una sostanza allo stato liquido se la si raffredda al di sotto della temperatura di fusione, essa è termodinamicamente spinta ad ordinarsi per dare luogo ad un solido cristallino. La cristallizzazione però si realizza in due fasi:

- Nucleazione: formazione di nuclei, germi piccolissimi (alcune centinaia di atomi) distribuiti in modo omogeneo entro il fuso.
- Accrescimento: i nuclei formati si ingrandiscono progressivamente a spese del fuso residuo che solidifica.

Il numero dei nuclei che si formano nell'unità di volume e nell'unità di tempo è detto velocità di nucleazione v_n , mentre la velocità di accrescimento v_a è la velocità con cui tali nuclei accrescono la loro dimensione. Entrambe queste velocità variano in funzione del grado di sottoraffreddamento, dato dalla differenza tra la temperatura di fusione e la temperatura del liquido sottoraffreddato, come mostrato in figura 1.4.

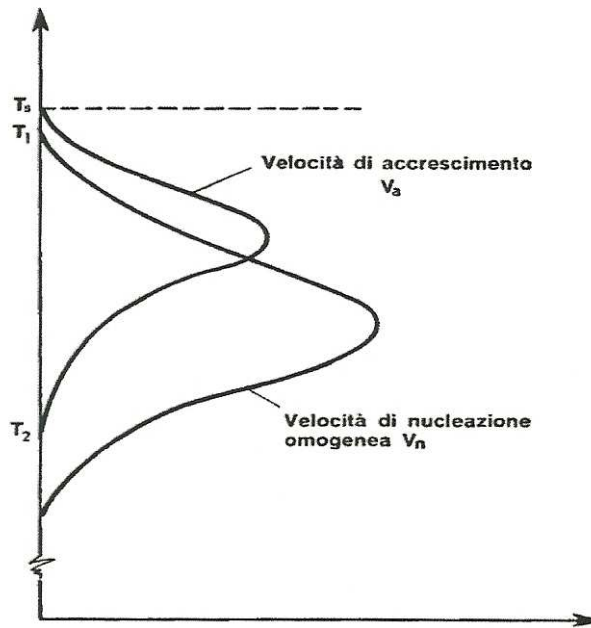


Figura 1.4: Cinetica di nucleazione ed accrescimento

Al raffreddamento del fuso, l'intervallo di temperature entro cui la cristallizzazione si può verificare, è quello compreso fra T_1 e T_2 . Solo se in quest'intervallo una delle due velocità v_n o v_a o entrambe sono sufficientemente basse, la cristallizzazione può essere evitata.

Il criterio cinetico proposto da Turnbull e Cohen fissa i valori di v_n e v_a che non devono essere superati nel corso del raffreddamento pari a $v_{n,max} = 1$ nucleo/cm³sec e $v_{a,max} = 10^{-5}$ distanze interatomiche/sec. Si ha quindi vetrificazione se:

- Per $T < T_f$ v_n non è mai maggiore di $v_{n,max}$
- se esiste una $T < T_f$ alla quale $v_n > v_{n,max}$ allora v_a deve restare inferiore a $v_{a,max}$.

Questo tuttavia è un criterio di scarse applicazioni pratica mentre molto più utile è il criterio cinetico introdotto da Uhlmann che ha riposto le sue attenzioni sul definire quale sia la velocità di raffreddamento necessaria per evitare la cristallizzazione. La teoria avanzata da Uhlmann, stimando il grado di cristallizzazione minimo rilevabile con le tecniche attuali, e la frazione cristallizzata in funzione di v_n e v_a , calcola il tempo necessario per provocare la cristallizzazione in funzione del grado di sottoraffreddamento per un dato materiale. Si ottengono così le curve TTT (tempo-temperatura-trasformazione) in figura 1.5 con le quali è possibile stimare la velocità minima necessaria per evitare la cristallizzazione.

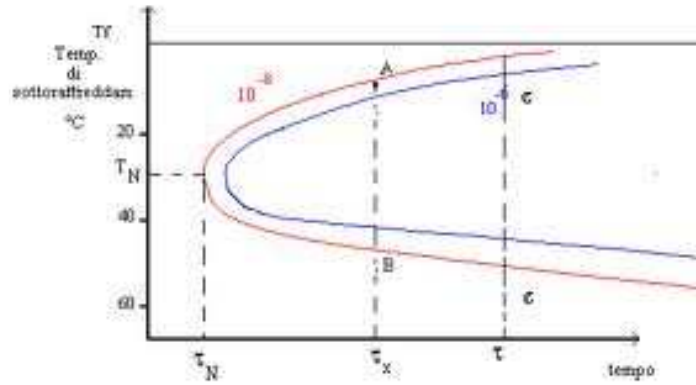


Figura 1.5: Esempio di curva TTT (tempo-temperatura-trasformazione)

1.2 Le vetroceramiche

Le vetroceramiche, studiate inizialmente da S.D.Stookey intorno alla metà del 1900, sono materiali microcristallini inorganici ottenute attraverso un processo controllato di devetrificazione della fase vetrosa. A livello microstrutturale la vetroceramica è caratterizzata dalla presenza di cristalli di piccolissime dimensioni uniformemente dispersi in una matrice amorfa la cui composizione e frazione volumetrica è variabile in funzione della natura e dell'entità delle fasi cristalline presenti. Dalla composizione e percentuale della fase vetrosa e di quella cristallina si possono ottenere vetroceramiche con particolari proprietà ottiche, elettriche, termiche e meccaniche. Sono materiali questi che hanno trovato il loro maggiore impiego nell'arredamento (per piani di cottura o articoli da cucina), in componenti strutturali, nell'elettronica, medicale e odontoiatrico. Infatti, data la natura composita delle vetroceramiche è possibile ottenere materiali che presentano caratteristiche superiori sia al vetro di partenza che ai ceramici tradizionali. Il vetro infatti, caratterizzato da un'elevata durezza, buona stabilità termica ed un'ottima resistenza agli attacchi chimici presenta però fragilità e sensibilità alle cricche che ne inficiano così le caratteristiche positive. Con le vetroceramiche si cerca quindi di eliminare o comunque limitare i problemi dovuti alla scarsa tenacità, pur mantenendo le proprietà positive del materiale di partenza.

I materiali vetroceramici inoltre, rispetto ai vetri, presentano condizioni di lavoro a temperature più elevate poiché non risentono del rammollimento, tipico dei sistemi amorfi, ed inoltre vedono migliorate le proprietà meccaniche con un incremento del modulo di Young, della durezza e della resistenza all'usura.

Inoltre, anche rispetto ai ceramici tradizionali le vetroceramiche presentano caratteristiche meccaniche superiori, e questo grazie alla porosità residua limitata che permette un incremento della resistenza.

Un ulteriore vantaggio che questi materiali compositi presentano rispetto ai ceramici tradizionali, è la possibilità di ottenerli da materie prime come i vetri da rifiuto, processo che rende questo materiale vantaggioso sia dal punto di vista economico che ambientale.

1.2.1 Vetroceramiche prodotte per nucleazione ed accrescimento

La produzione di vetroceramiche, secondo il processo tradizionale, consiste nel sottoporre un vetro di particolare composizione, precedentemente elaborato e formato, ad un particolare trattamento termico che permetta la nucleazione ed, in seguito, l'accrescimento di germi cristallini nella massa amorfa del materiale.

Il trattamento termico da realizzare prevede due fasi successive. In un primo tempo si riscalda il materiale vetroso alla temperatura di massima nucleazione T_N , poi lo si mantiene a tale temperatura per favorire la formazione di nuclei che diventeranno i centri di cristallizzazione. Il numero di germi cristallini formati è direttamente proporzionale al tempo di mantenimento, il quale è funzione del tipo di vetroceramica impiegata. Successivamente si riscalda il materiale alla temperatura a cui corrisponde il massimo accrescimento dei nuclei T_A . I nuclei formati nella prima fase di nucleazione richiedono un ulteriore tempo di mantenimento per favorire la loro crescita, raggiungendo così la cristallizzazione del materiale.

Le temperature di nucleazione ed accrescimento devono essere determinate, per ogni diversa composizione del vetro di partenza, per poter così massimizzare il numero dei nuclei, ottenendo un materiale microcristallino che ottimizza resistenza a flessione e tenacità a frattura. Le condizioni di cristallizzazione devono inoltre essere attentamente controllate per ottenere adeguati gradi di cristallinità ed una dimensione ottimale dei cristalli. ⁽¹⁾ Il rapporto T_g/T_f , con T_g temperatura di transizione vetrosa e T_f temperatura di fusione, è essenziale dato che solo per un tale rapporto inferiore a 0,58 è possibile ottenere la devetrificazione in massa del vetro, e non solo in prossimità della superficie.

In figura 1.6 viene riassunto l'intero *annealing treatment* compiuto per la realizzazione di una vetroceramica: dalla fusione e formatura per l'ottenimento del vetro di partenza si arriva poi alla fase di nucleazione ed accrescimento dei germi cristallini per ottenere il materiale composito finale.

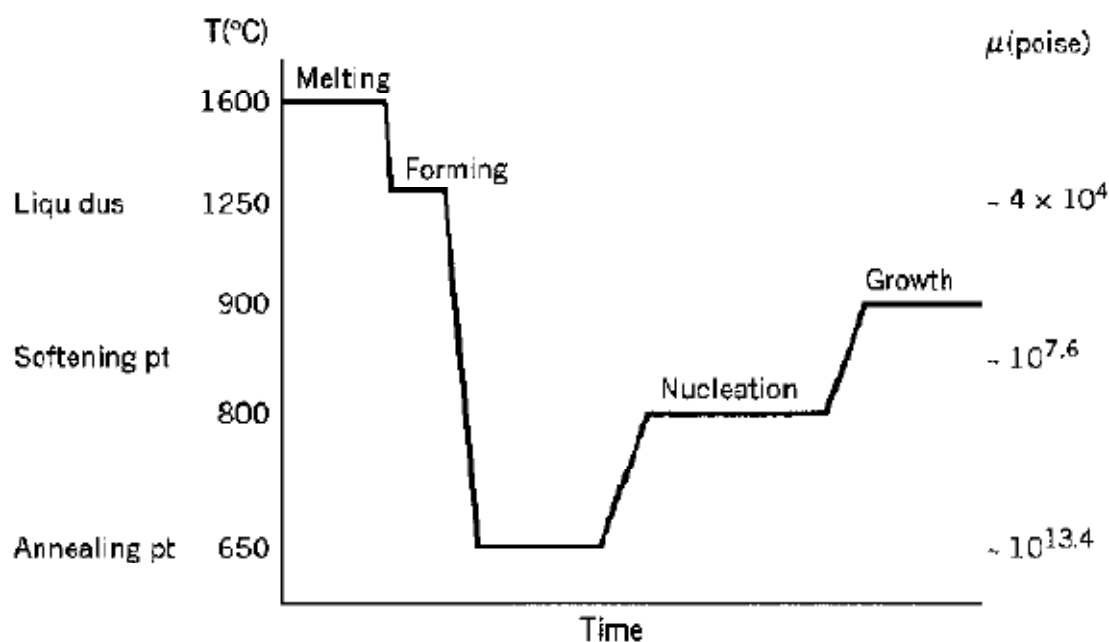


Figura 1.6: Tipico ciclo termico per una vetroceramica $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$

I tempi in gioco in questi ultimi due trattamenti, di nucleazione e crescita, fondamentali per l'ottenimento di vetroceramiche dalle ottimali prestazioni, sono molto lunghi, e vanno dalle 5 alle 10 ore per ciascuna delle due fasi. La diminuzione di tali tempi di permanenza ad elevate temperature, che porterebbe ad un vantaggio dal punto di vista economico, comporta però una gestione non ottimale del processo provocando o una nucleazione diffusa ma con scarso accrescimento o la formazione di cristalli grossolani e non omogenei.

Per favorire il processo di nucleazione è possibile ricorrere ad una nucleazione di tipo eterogeneo, ovvero vengono introdotti nella massa vetrosa dei cristalli insolubili, come ad esempio particelle d'oro, d'argento o di ossido di titanio, che fungono da siti di nucleazione. In questo modo si ottiene la catalisi di una nucleazione eterogenea proprio in corrispondenza dell'interfaccia fra le particelle cristalline ed il materiale amorfo.

Questo processo tradizionale necessita comunque di tempi e costi elevati e presenta anche altre problematiche. Infatti per ottenere vetroceramiche di buona qualità si è obbligati a partire da vetri particolarmente affinati. L'affinaggio è l'operazione con cui la massa fusa viene privata di tutte le bolle gassose presenti che potrebbero dare origine a difetti nei manufatti preparati. Le bolle sono costituite dai gas formati durante la fusione a causa della decomposizione dei carbonati e dei solfati iniziali. Durante l'affinaggio, il mantenimento ad elevate temperature del fuso, permette a queste bolle di giungere in superficie. Questa fase, necessaria per l'ottenimento di un buon prodotto finito, genera

però ulteriori costi di produzione. Inoltre, qualora il materiale di partenza sia vetro da rifiuti, l'operazione di affinaggio sarebbe ancor più complessa e dispendiosa dato che la possibile presenza di metalli pesanti penalizza molto la conducibilità termica per irraggiamento.

1.2.2 Vetroc ceramiche prodotte per sintercristallizzazione

Un processo che riesce a limitare gli inconvenienti e le problematiche viste per la tecnica tradizionale di realizzazione di materiali vetroceramici, è il processo di sintercristallizzazione. Questo processo, economicamente più vantaggioso, sfrutta un meccanismo di nucleazione superficiale che presenta una dinamica molto più veloce rispetto alla nucleazione in *bulk*. Infatti, dall'osservazione sperimentale, si è potuto notare come, nella nucleazione omogenea, vi sia una zona preferenziale per la formazione di nuclei di cristallizzazione, ovvero le superfici di interfaccia vetro-aria. L'idea di procedere alla cristallizzazione del vetro partendo dalle sue polveri, attraverso un processo di sintercristallizzazione, sfrutta in effetti proprio quest'ultimo aspetto tipico della nucleazione omogenea superficiale. Tuttavia è da notare come la tecnica di procedere alla cristallizzazione di una massa vetrosa composta da particelle non è di recente utilizzo; infatti già nell'antico Egitto si procedeva ad una sorta di rudimentale sinterizzazione di fritte di vetro per ottenere vetroceramiche.

La nucleazione all'interfaccia è favorita rispetto a quella in *bulk* poiché in quest'ultima i cristalli in formazione vengono ostacolati nella loro crescita dalla spinta idrostatica del fuso circostante. Nella nucleazione superficiale al contrario c'è una parte del fuso che non risente della forza idrostatica e che quindi presenta una maggiore mobilità, sufficiente a garantire la riorganizzazione atomica necessaria per la devetrificazione, come si vede dalla figura 1.7.

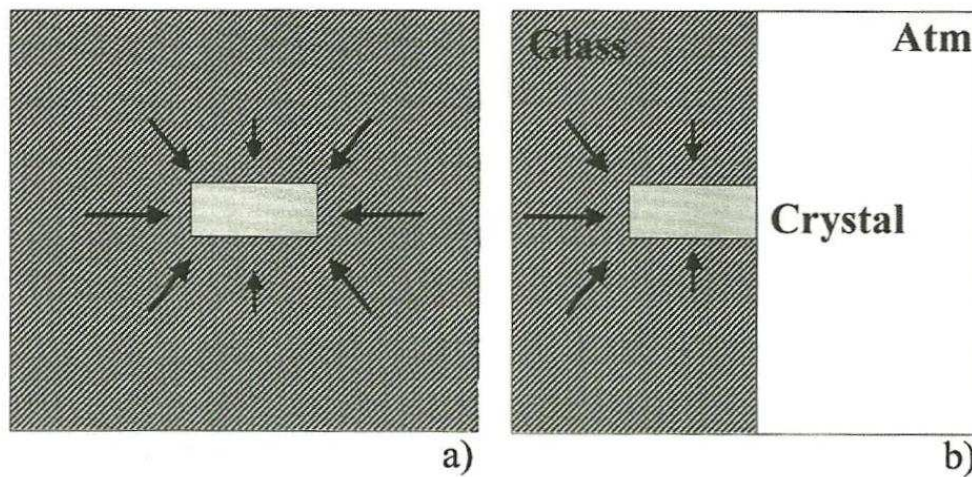


Figura 1.7: Confronto fra nucleazione in bulk (a) e nucleazione superficiale (b)

La nucleazione superficiale porta quindi ad una crescita dei cristalli dall'interfaccia verso l'interno, come mostrato in figura 1.8.

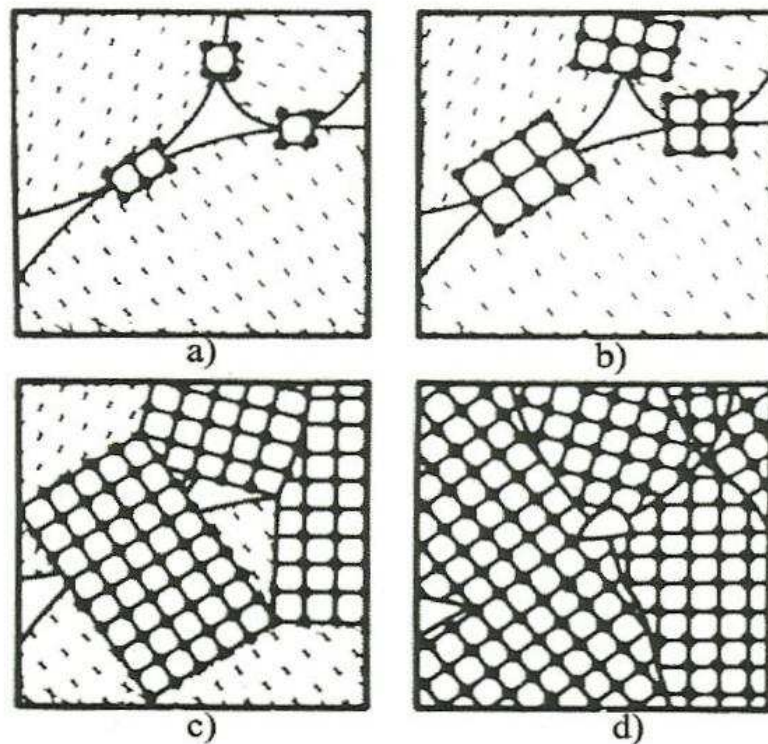


Figura 1.8: Rappresentazione dell'accrescimento dei cristalli durante la sintercristallizzazione

Risulta fondamentale quindi, per questa tecnica di produzione di vetroceramiche, un bilanciamento ottimale fra sinterizzazione e cristallizzazione. Infatti la cristallizzazione inibisce la sinterizzazione, causando la permanenza dei pori all'interno del prodotto finale, poiché la crescita dei cristalli rende il flusso viscoso molto difficile. D'altra parte però, la sinterizzazione inibisce la cristallizzazione perché l'attività nucleante dei grani più grossi, che si formano in seguito alla coalescenza di quelli più piccoli, è inferiore. Parametri di fondamentale importanza, per un ottimale bilanciamento fra queste due fasi, sono quindi la temperatura di rammollimento dilatometrico T_d e la temperatura di cristallizzazione T_c .

La produzione di vetroceramiche tramite la tecnica di sintercristallizzazione prevede quindi la macinazione in polvere molto fine del vetro di partenza, che può anche essere derivante da rifiuti. Successivamente questa viene inserita all'interno di uno stampo e quindi pressata. Si passa ad eseguire il trattamento termico alla temperatura ottimale per permettere la sinterizzazione e cristallizzazione contemporanea del materiale.

La sinterizzazione può essere descritta come il passaggio da un compatto polverulento ad un materiale coerente sotto l'azione del calore. Durante questa trasformazione, la forma del pezzo viene conservata, mentre il suo volume generalmente diminuisce, causandone il ritiro. Il consolidamento del compatto si realizza grazie alla formazione di legami tra i grani. Il processo di sinterizzazione si sviluppa in tre stadi:

1. Nello stadio iniziale due particelle a contatto danno luogo ad un collo di giunzione per la diffusione di atomi attraverso la superficie di contatto. In questo stadio si ha solo un aumento modesto della densità.
2. Lo stadio intermedio in cui si verifica una contrazione dei pori aperti ed un lento accrescimento dei grani. In questa fase la densità aumenta considerevolmente.
3. Nello stadio finale, gli ultimi pori non saturati vengono inizialmente isolati e poi eventualmente eliminati in caso di accrescimento dei grani.

Da un punto di vista tecnologico, si distingue la sinterizzazione libera, effettuata in assenza di sollecitazioni meccaniche (riscaldamento in aria od in atmosfera controllata), dalla sinterizzazione sotto carico, condotta applicando una pressione esterna simultaneamente al riscaldamento. Quest'ultima tecnica è particolarmente utilizzata nel caso di materiali che hanno difficoltà a sinterizzare, oppure per ottenere densità prossime a quella teorica.

La sinterizzazione, come tutti i fenomeni chimico-fisici, deve soddisfare la condizione termodinamica, legata alla diminuzione di energia superficiale. Un sistema massivo,

infatti, è più stabile di uno disperso. Durante la sinterizzazione, quindi, il sistema tende a soddisfare questa condizione attraverso il meccanismo della densificazione, che determina un aumento della coesione tra i grani cristallini ed un complessivo abbassamento dell'energia superficiale.

Anche se hanno la stessa origine, densificazione ed ingrossamento dei grani appaiono come due processi concorrenziali dal punto di vista dell'elaborazione di un pezzo. Il primo, per quanto possibile, è da favorire al secondo, in quanto un buon livello di densificazione garantisce ottime caratteristiche al prodotto finito.

Da un punto di vista chimico-fisico si distinguono tre tipi di sinterizzazione, a seconda dei fenomeni che avvengono all'interno del compatto:

- vetrificazione o sinterizzazione viscosa
- sinterizzazione con fase liquida
- sinterizzazione con fase solida

Nella produzione di vetroceramiche viene realizzata una sinterizzazione per flusso viscoso durante la quale, la composizione chimica del sistema e la temperatura usata durante il processo producono una quantità di fuso viscoso sufficiente ad eliminare la fase gassosa inizialmente presente tra le particelle.

1.3 Vetrificazione dei rifiuti

Lo sviluppo ed il progresso tecnologico se da un lato ha permesso un notevole miglioramento del nostro stile e tenore di vita, ha d'altra parte prodotto anche un incremento della produzione di beni di consumo con il sempre più incombente problema del loro smaltimento.

1.3.1 Il riciclaggio

I rifiuti sono oramai entrati in un ciclo produttivo che prevede un uso razionale delle risorse, con uno stimolo al recupero dei materiali e delle energie. Le nuove politiche e direttive dell'UE (European Union) vanno a minimizzare l'impatto ambientale di un prodotto valutando l'LCA (Life Circle Analysis). Oltre che a ridurre la tossicità e quantità dei rifiuti connessi al prodotto, si tende ad individuare possibili valorizzazioni del riciclo e riutilizzo dello scarto stesso.

In base al tipo di rifiuto i trattamenti che possono essere impiegati vanno dall'incenerimento con recupero di energia, a processi più innovativi di inertizzazione

vera e propria che possono portare, nella migliore delle ipotesi, anche ad un totale riciclo dei materiali utilizzati.

In Europa si produce più di un chilogrammo di rifiuti solidi urbani pro capite ogni giorno, pari a circa 200 milioni di tonnellate l'anno. A questa enorme quantità di rifiuti devono essere aggiunti i rifiuti di altro tipo, come industriali o speciali, il cui quantitativo è in continuo aumento.

In Italia in media, circa il 50% dei rifiuti viene stoccato in discarica ma quelle legali si stanno rapidamente esaurendo e il rischio di inquinare il terreno e le falde acquifere con metalli pesanti e sostanze tossiche rappresenta un'emergenza ambientale molto impegnativa per il futuro. L'alternativa allo stoccaggio dei rifiuti solidi urbani in discarica, soprattutto per quanto concerne i cosiddetti rifiuti non riciclabili, è quella dell'incenerimento. Questa tecnica permette di ridurre il volume dei rifiuti del 70÷80% e il loro peso del 60÷70%; è inoltre possibile sviluppare impianti di cogenerazione nei quali una parte del calore utilizzata per l'incenerimento viene recuperata per il teleriscaldamento o per la produzione di energia elettrica, come avviene nella centrale termoelettrica dell'ENEL (Ente Nazionale Energia Elettrica) "Andrea Palladio" a Fusina (VE).

⁽²⁾L'incenerimento, comunque, prevede l'impiego di discariche, poiché dall'incenerimento di una tonnellata di rifiuti si ottengono circa 30 kg di ceneri volanti e 300 kg di ceneri pesanti. Le ceneri volanti, trattenute e filtrate da particolari filtri a maniche, contengono quantità rilevanti di metalli pesanti come Zinco, Piombo o Cadmio e Cromo e devono essere disposte in discariche controllate.

⁽³⁾Le ceneri pesanti, in Italia, vengono, nella maggior parte dei casi, poste in discarica ad un costo di circa 0.08÷0.10 €/kg e in percentuale minima utilizzate come materia prima nell'industria cementizia per la produzione di *clinker* (come fu previsto dai D.M. 5/2/97 "Decreto Ronchi" e D.M. 5/2/98). La recente normativa attuale, che regola la disposizione in discarica dei rifiuti (DLGS 13/01/03 n. 36 e DL 13/03/03), rende necessaria, in molti casi, l'introduzione di costosi trattamenti di stabilizzazione delle ceneri prima della loro collocazione in discarica. Infatti, oltre al costo e allo spazio occupato, esistono altri problemi connessi al collocamento delle ceneri pesanti in discarica: ad esempio il rilascio di sostanze tossiche nei percolati o l'emissione di gas e di polveri contenenti cloruri, solfati e metalli pesanti.

⁽⁴⁾In Europa, la percentuale di ceneri pesanti riciclate in materiali da costruzione (sottofondi stradali, conglomerati bituminosi, cemento, ecc.) è variabile (100% in Olanda,

50% in Francia e Germania, 70% in Danimarca). Il problema principale legato all'utilizzo delle ceneri pesanti tal quali consiste negli effetti dannosi diretti e indiretti nei confronti dell'ambiente e della salute umana.

Le ceneri pesanti sono formate sostanzialmente da ossidi di metalli; esse possono pertanto essere considerate come materie prime per la preparazione di vetri. ⁽⁴⁾La loro vetrificazione raggiunge il primo obiettivo di ridurne il volume dell'80% circa, prolungando la vita delle discariche, ma soprattutto il vetro prodotto è un materiale assolutamente inerte ed eco-compatibile.

1.3.2 Vetrificazione dei rifiuti

La vetrificazione può essere intesa come soluzione alla trasformazione di rifiuti in materiali inerti compatibili con l'ambiente ed eventualmente riciclabili.

Rispetto ad altri trattamenti, esso presenta una serie di vantaggi:

- Versatilità, perché adatto ad un'ampia gamma di rifiuti inorganici pericolosi e non pericolosi. Inoltre consente la distruzione delle sostanze organiche presenti (compresi diossine, furani, benzeni) con efficienza superiore al 99.99%.
- Costituisce una soluzione permanente per l'eccezionale durezza dei prodotti vetrosi, legata alla loro resistenza al rilascio verso l'ambiente.
- Risponde alle direttive della Comunità Europea, che richiedono lo smaltimento finale attraverso attività di reimpiego e di riciclaggio.
- Immobilizzazione totale dei metalli pesanti e di eventuali elementi radioattivi in uno stato di elevata durabilità chimica e di non lisciviabilità rispetto alla maggior parte degli agenti chimici e biologici. Attraverso il processo di fusione, infatti, divengono parte del reticolo vetroso ed in tal modo non risultano più liberi di interagire con l'ambiente.
- Flessibilità del processo che permette di trattare numerosi tipi di rifiuti: fanghi, ceneri volanti, rifiuti solidi, spesso senza necessità di processi di trattamento preliminare. Infatti, non ci sono stretti limiti composizionali delle materie prime necessarie ad ottenere lo stato vetroso. Un impianto di vetrificazione opportunamente progettato, pertanto, può trattare vari tipi di rifiuti anche non pretrattati.
- Non è strettamente necessario porre il vetro prodotto in discarica, perché esso stesso può trovare molteplici applicazioni: il prodotto fuso può essere frittato in

acqua, ottenendo un materiale di basso costo utilizzabile per sottofondi stradali, aggregati di drenaggio, riempitivo per costruzioni, pavimentazioni industriali, opere di contenimento, ecc. Inoltre attraverso la vetrificazione è possibile ottenere prodotti e quindi commerciare prodotti di elevato valore aggiunto, quali ad esempio vetroceramiche, polveri per impasti ceramici, fibre di vetro.

- Il costo del trattamento è relativamente contenuto e può talvolta risultare meno oneroso della messa a dimora in discarica.
- Ottenimento di riduzioni di volume, a volte fino al 90%, indispensabili date le grosse quantità di rifiuti spesso in gioco.

Questo processo, che ha raggiunto la piena maturità industriale nel settore nucleare, comincia ad affacciarsi anche per l'inertizzazione dei comuni rifiuti industriali.

In diverse aziende nel mondo vengono trattati oltre 250 mila t/anno di residui dell'industria metallurgica, ceneri e scorie di combustori di rifiuti solidi urbani (RSU), materiali contenenti amianto e vetri derivanti da scarti di apparecchiature elettroniche.

L'utilizzo di questo tipo di tecnologie ha portato alla produzione, riciclando persino rifiuti tossico-nocivi, di prodotti con un certo valore commerciale come materiali da costruzione o per altri usi industriali.

Molto spesso il rifiuto da inertizzare viene addizionato e miscelato con minerali largamente disponibili, in grado di formare il vetro desiderato. Il processo deve inoltre limitare le quantità di residui secondari quali gas, polveri e fanghi mediante opportuni sistemi di trattamento.

I principali parametri da controllare nella conduzione del processo di vetrificazione sono la temperatura del forno e la formulazione della miscela in relazione alla successiva destinazione del prodotto. Deve essere corretto il tenore di SiO_2 e Al_2O_3 e degli ossidi alcalini e alcalino-terrosi per ottenere migliori caratteristiche del prodotto finale.

Un successivo raffreddamento porta ad omogeneizzare il liquido in tempi sufficienti per poi essere successivamente colato e portato a temperatura ambiente. Un raffreddamento veloce dà origine ad un solido completamente amorfo (vetro), mentre condizioni più lente o trattamenti termici successivi, consentono di ottenere un materiale caratterizzato dalla presenza di una o più fasi cristalline in una matrice amorfa. Ad esempio, dalle ceneri volanti, o dal rottame di vetro proveniente dai svariati settori d'impiego, si possono ottenere materiali vetroceramici con ottime proprietà meccaniche.

Il materiale vetrificato può presentarsi più o meno suddiviso e in forme diverse ottenendo grossi monoliti, schiume, fibre per tiratura, piastrelle per pressatura, lastre per colatura tra rulli, e granulati vari, mediante rapido raffreddamento con acqua, che favorisce la frantumazione per *shock* termico. I prodotti così ottenuti trovano varie applicazioni: sottofondi stradali, semilavorati per l'industria ceramica o inerti di rinforzo per materie plastiche. I prodotti possono inoltre essere utilizzati come isolanti elettrici, componenti di materiali da costruzione, materia prima per la produzione di piastrelle ceramiche per rivestimenti di interni ed esterni, lana di vetro come coibente, fertilizzanti in agricoltura (vetri al fosforo).

Viene riportato in figura 1.9 uno schema riassuntivo del processo di vetrificazione e valorizzazione dei rifiuti.

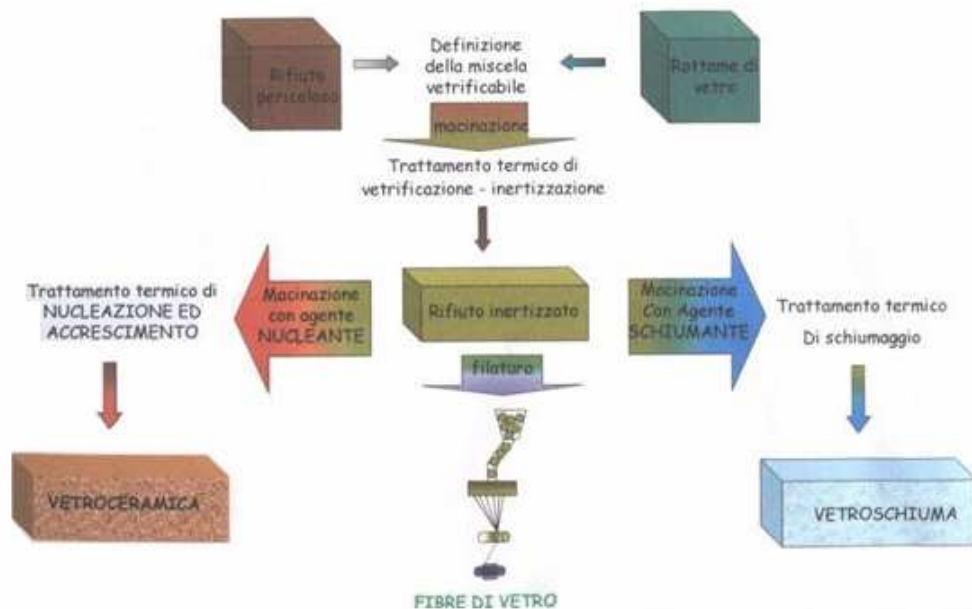


Figura 1.9: Schema del processo di vetrificazione e valorizzazione dei rifiuti (tratto dal sito <http://www.dim.unipd.it/materiali/vetro/rifiuti.html>)

C'è però da dire che la tecnologia di vetrificazione è gravata da complessità decisamente superiori ai trattamenti di inertizzazione mediante stabilizzazione-solidificazione, che impiegano attrezzature del tutto convenzionali e operano intorno alla temperatura ambiente.

Per la sua natura di processo termico ad alta temperatura, la vetrificazione richiede più elevati costi di investimento, ammortamento e di esercizio degli impianti.

La possibilità di riciclare i materiali vetrosi in manufatti utili con un certo valore commerciale rappresenta invece una condizione indispensabile per rendere competitivo questo trattamento.

In Giappone, il processo di vetrificazione è stato adottato da 24 inceneritori di rifiuti solidi urbani ed è allo studio il riutilizzo del vetro ottenuto. In Europa vi sono almeno due esempi di vetrificazione e riutilizzo delle scorie provenienti da inceneritori: a Bordeaux (Francia) un inceneritore è stato affiancato da un impianto di vetrificazione con torcia al plasma che può trattare l'intera produzione di ceneri volanti del sito. A Karlsruhe (Germania) un inceneritore di rifiuti solidi urbani, equipaggiato con un sistema di vetrificazione, produce granulato vetroso, utilizzabile come materiale inerte per calcestruzzo.

1.3.3 Vetroc ceramiche sintercristallizzate da rifiuti industriali

Fino a pochi anni fa vari fattori concorrevano a rendere poco appetibile il processo di vetrificazione: la non economicità del processo, la mancanza di una legislazione adeguata, la facile reperibilità di discariche, la diffusa tendenza a sottovalutare i rischi per la salute e per l'ambiente connessi all'abbandono o al seppellimento *tout court* dei rifiuti.

Oggi la situazione sta radicalmente cambiando. Severe restrizioni legislative impongono l'inertizzazione preventiva dei rifiuti pericolosi; le discariche autorizzate scarseggiano sempre più, anche per l'ostilità delle popolazioni ad aprirne di nuove, e di conseguenza i costi della messa a discarica salgono sempre più; inoltre si sta formando una consapevole coscienza ecologica, che porta a lottare contro le discariche abusive e contro le organizzazioni illegali di smaltimento dei rifiuti.

I materiali vetroceramici ottenuti dai rifiuti sono stati studiati a partire dagli anni '70. In essi la natura composita è stata generata non solo al fine di migliorare la resistenza meccanica e il modulo elastico ma anche e soprattutto per aumentare la resistenza alla propagazione della frattura, assai bassa nei vetri.

La tecnologia della sintercristallizzazione di fritte di vetro (che, ricordiamo, è stata introdotta per la prima volta in Giappone nel 1974 dalla Nippon Electric Glass) può essere utilizzata per conferire alle vetroceramiche l'apparenza del granito. Si hanno così possibilità di applicazioni nella moderna architettura, visto l'aspetto piacevole di tali materiali, che imitano il marmo (anche colorato) o altre pietre naturali. La relativa attività

di ricerca e l'innovazione è data dall'impiego di residui industriali o di scorie tossiche, quali:

- Ceneri volanti derivanti dall'incenerimento degli RSU (rifiuti solidi urbani).
- Rottame di vetro derivante da svariati impieghi (settore farmaceutico, apparecchiature elettriche e elettroniche RAEE di fine vita).

Dopo fusione, frittaggio e frantumazione, i granuli tra 1 e 40 mm vengono selezionati tramite vagliatura, pressati in uno stampo e sintercristallizzati alla temperatura richiesta. Questo trattamento termico su polveri fini di vetro realizza una cristallizzazione a partire dalla superficie dei granuli, senza la necessità di agenti nucleanti ed una contemporanea sinterizzazione per flusso viscoso dei granuli stessi. Risulta evidente che le condizioni di processo, in particolare temperatura e tempo, devono essere accuratamente definite, in quanto se prevale la cristallizzazione i granuli non rammoliscono più e non sinterizzano. Qualora prevalga la sinterizzazione i granuli si saldano e non vi è più superficie disponibile per la cristallizzazione.

La frazione cristallizzata della vetroceramica ottenuta non deve superare il 30÷40%, altrimenti l'aspetto diventa omogeneo e si crea una notevole porosità. Le proprietà meccaniche, fisiche e chimiche sono eccellenti, superiori a quelle delle pietre naturali.

Capitolo 2

Ottenimento e caratterizzazione delle vetroceramiche

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

2.1 Realizzazione dei provini in vetroceramica

Lo studio prevede l'analisi di diversi tipi di vetroceramiche, ponendo particolare attenzione soprattutto alle caratteristiche di resistenza meccanica che questi presentano. Dopo aver adeguatamente preparato la materia prima, sono stati così realizzati dei provini sia di forma discoidale che rettangolare. Volendo ottenere provini da sintercristallizzazione, risulta fondamentale la granulometria delle polveri, essendo il processo fortemente influenzato dalle dimensioni di queste.

Una volta ottenuta la fritta del vetro, questa viene posta in una giara con all'interno delle sfere di allumina, materiale dall'elevata durezza e resistenza all'usura. Il contenitore viene quindi posto in un mulino per ottenere polveri di dimensioni adeguate per il successivo trattamento termico. La velocità, ovvero il numero di giri per minuto del mulino ed il tempo di macinazione, vengono determinati con metodi sperimentali. Generalmente, nei nostri esperimenti sono state utilizzate velocità di 400 giri/min e tempi di macinazione di 30 minuti.

Ottenuta la polvere si passa alla successiva fase di setacciatura, per ottenere polveri di dimensioni inferiori ai 38 μm . La frazione di polveri con dimensioni maggiori viene recuperata per poi essere nuovamente macinata e quindi setacciata per recuperarne la frazione più fine.

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

idraulica manuale con la quale si riesce ad imprimere una pressione di 40 MPa. Questo tipo di provino, ottenuto da 2g di polvere, avente un diametro di circa 31 mm ed uno spessore di 1,2 mm, una volta compiuto il trattamento termico, verrà poi utilizzato per analisi XRD, di densità, porosità e microindentazione.

I campioni rettangolari vengono invece realizzati partendo da 11g di polvere ottenendo una piastrina di circa 4 mm di spessore con dimensioni 50 mm x 30 mm.

In questo caso lo stampo è dato da una piastra metallica sulla quale viene alloggiata una cornice di acciaio che crea così una camera a sezione rettangolare in cui è inserita la polvere da pressare. Dato che l'area del campione è doppia, per mantenere la medesima pressione di 40 MPa è necessario raddoppiare la forza impiegata nella pressatura. Da questi campioni, una volta sintercristallizzati, si otterranno delle barrette, attraverso l'utilizzo di una sega con disco diamantato, da utilizzare poi per ottenere misurazioni relative al modulo elastico e alla resistenza a flessione del materiale.

Per la realizzazione di alcune prove, i campioni necessitano di un'accurata fase di lucidatura, realizzata in un primo tempo con dischi abrasivi, per poi passare all'utilizzo di panni ricoperti da paste diamantate per la finitura. Questa operazione viene eseguita perché alcune prove sperimentali risultano particolarmente sensibili alla presenza di imperfezioni o di spigoli vivi, in quanto questi sono fattori che causano una concentrazione degli sforzi e portano così ad un infragilimento del campione.

2.2 Analisi termica differenziale

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

L'analisi termica differenziale misura la differenza di temperatura T che si instaura tra un campione ed un riferimento inerte, al variare della temperatura nel tempo. Si ottiene quindi una curva, come si vede in figura 2.1, dove, in corrispondenza di una trasformazione chimico-fisica nel campione, si registra un picco di massimo o minimo. In ordinata, invece che una differenza di temperature, ci troviamo una differenza di potenziale. Lo strumento, grazie all'ausilio di alcune termocoppie, traduce il segnale relativo alla differenza di temperatura fra il provino in esame ed il riferimento; riferimento che non deve subire alcuna trasformazione nell'intervallo di temperatura d'indagine.

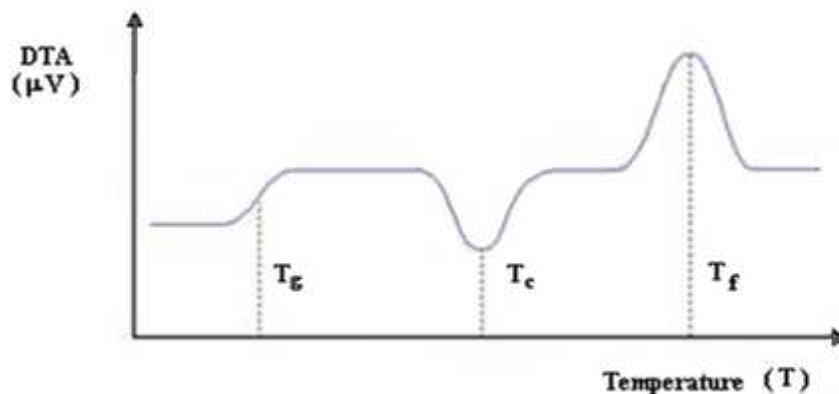


Figura 2.1: Esempio di andamento teorico di una curva per un campione vetroceramico

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

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

Con questa tecnica, che registra la differenza di temperatura tra una sostanza ed un materiale di riferimento, si vuole identificare principalmente la temperatura alla quale avviene la cristallizzazione delle polveri. Essendo un processo che sviluppa calore, ovvero un processo esotermico, il picco sarà rivolto verso il basso.

2.3 Misurazione densità

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

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

La densità è quindi fortemente influenzata dalla porosità del materiale. Proprio per questo esistono diverse definizioni per il parametro densità, associato sia alle polveri che ai campioni solidi; quelle più usate sono le seguenti:

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

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

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

Si può scrivere quindi:

$$m' \cdot g = m \cdot g - \rho_l \cdot V_c \cdot g \quad (2.2)$$

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

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

$$\rho_a = \frac{m}{V_c} = \frac{m}{m - m'} \quad (2.3)$$

Quindi è richiesta solamente la misurazione del peso del provino sia all'aria che immerso nel liquido selezionato. La densità ricavata è proprio quella apparente in quanto l'acqua distillata penetra nei pori aperti, comunicanti con la superficie.

2.4 Caratterizzazione meccanica

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

2.4.1 Determinazione del modulo elastico

Il modulo di elasticità è una grandezza caratteristica di un materiale che esprime il rapporto tra tensione e deformazione nel caso di condizioni di carico monoassiale ed in caso di comportamento del materiale di tipo "elastico". È definito a partire dalla legge di Hooke:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.4)$$

Dove

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

Per la misurazione del modulo di Young verrà adottata la metodologia che sfrutta la frequenza di risonanza del materiale attraverso la formula:

$$E = C \cdot m \cdot f^2 \quad (2.5)$$

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

Una volta prese le misure necessarie del campione, ed inserite queste in un foglio di calcolo, viene fornita la distanza ottimale fra gli appoggi su cui sistemare il provino. Questi supporti hanno sia la funzione di sostenere ed isolare una parte del campione per la ricerca della frequenza fondamentale, sia quella di smorzare le vibrazioni ed i rumori essendo costituiti da schiuma poliuretana.

Una volta sistemati gli appoggi ed il campione si esegue la misura percuotendo con un martello con una punta metallica la barretta in vetroceramica e accostando un microfono per catturare la frequenza del suono emesso, attraverso l'analizzatore cui è collegato.

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

2.4.2 Determinazione della durezza

La durezza è definita come la pressione di equilibrio che la superficie del solido riesce a sopportare a seguito di una sollecitazione esercitata da un oggetto più o meno appuntito detto indentatore. Le normative prevedono diverse possibili geometrie per i penetratori e ciascuno è caratterizzato da una specifica scala di durezza. La misura della durezza per i materiali ceramici e vetroceramici, viene effettuata in genere con indentatori acuti, risalendo alla pressione di contatto dal rapporto fra il carico applicato e l'area dell'impronta lasciata dall'indentatore, la quale viene misurata con osservazione diretta al microscopio ottico.

Le misure di durezza vengono generalmente effettuate utilizzando carichi da circa 1 N a circa 1 kN e indentatori con geometria Vickers, vale a dire piramidi a base quadrata con un angolo di 136° tra le facce opposte, come mostrato in figura 2.2.

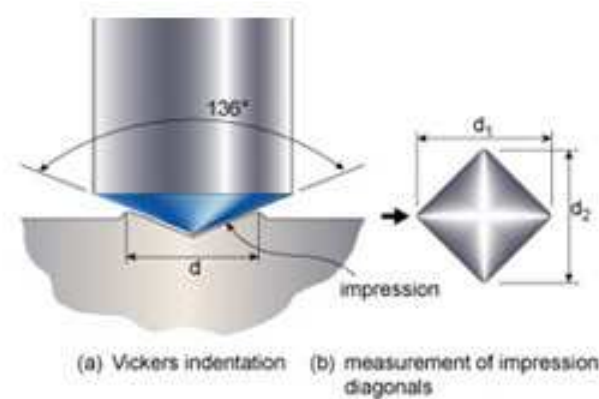


Figura 2.2: Rappresentazione della prova Vickers di microindentazione

L'area superficiale dell'impronta può essere calcolata misurandone le diagonali e risalendo all'area mediante semplici relazioni trigonometriche basate sulla geometria della punta del penetratore.

Si è impiegato un penetratore di dimensioni micrometriche in modo da poter eseguire la prova su campioni anche di piccole dimensioni e poterla così ripetere più volte su di uno stesso provino per limitare il più possibile errori di misura.

2.4.3 Determinazione resistenza a flessione

Per misurare la resistenza delle vetroceramiche non è possibile eseguire prove di trazione come per i metalli, dato che la loro intrinseca fragilità impedisce l'ancoraggio del provino alle forche del dinamometro. Si rendono quindi necessarie prove di flessione per determinare i σ_F delle vetroceramiche. Qualora infatti, a causa delle morse si creassero delle scalfitture nelle estremità del provino, queste sarebbero sicuramente punto di innesco della frattura. Inoltre, la particolare forma ad "osso di cane", richiesta per il provino, rende molto difficile una sua realizzazione nel caso di vetroceramiche. Tutte queste difficoltà che si incorrono nella realizzazione di una prova meccanica di trazione, vengono superate testando i provini a flessione. La forma dei provini, richiesta per questo test è molto più semplice.

Devono infatti essere dei parallelepipedi a sezione costante con un buon grado di finitura in modo tale che difetti superficiali non inficino la prova. Gli spigoli inoltre vengono leggermente smussati in modo tale da non concentrare gli sforzi (in questo modo la sezione calcolata sarà leggermente maggiore rispetto a quello reale, dando così una sottostima della resistenza che pone condizioni di sicurezza). Questa prova offre inoltre il

vantaggio di non richiedere nessun contatto o presa del provino in esame, questo viene solamente appoggiato su due sostegni. Per la realizzazione di questa prova, le configurazioni adottate sono essenzialmente due, ovvero il test a tre o a quattro punti, in figura 2.3.

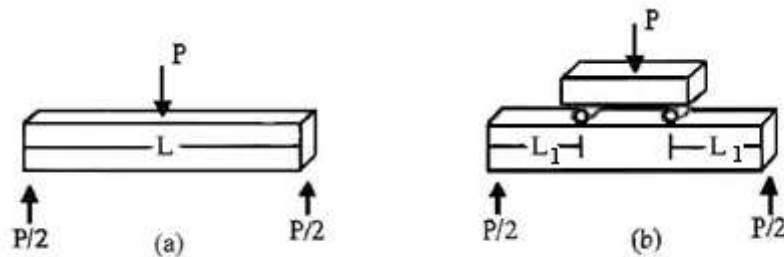


Figura 2.3: Schematizzazione della prova di flessione a tre (a) e a quattro (b) punti

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

$$\sigma_{f,max} = \frac{M}{J} y_{max} \quad (2.6)$$

Dove:

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

Con questa configurazione oltre al momento flettente, si aggiunge anche una componente di taglio allo sforzo cui è soggetto il provino, come evidenziato in figura 2.4.

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

Per ovviare a ciò si preferisce in genere effettuare una prova di flessione in quattro punti, del tutto analoga alla precedente configurazione, solo che la testa mobile presenta due punti di contatto con la superficie del provino. In questo modo tutte le sezioni comprese

fra questi due appoggi sono soggette allo sforzo massimo e non sono presenti inoltre sforzi di taglio (figura 2.4).

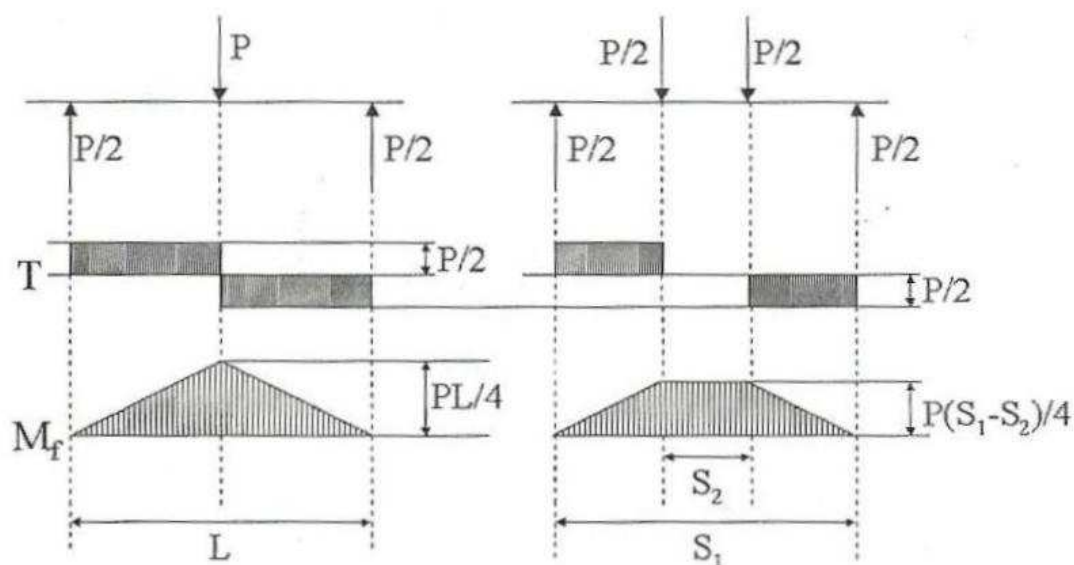


Figura 2.4: Diagrammi di flessione per prove a tre (a sinistra) e a quattro punti (immagine a destra)

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

Come ci si aspetta da un materiale a comportamento fragile, com'è il caso delle vetroceramiche, la rottura del campione avviene in campo elastico, quando vi è un andamento lineare fra sforzo e deformazione. Il carico che si utilizza per il calcolo della resistenza è proprio quello del picco, che corrisponde al cedimento del provino.

Per ottenere i valori di resistenza meccanica dalle prove a flessione in quattro punti, tenendo conto delle caratteristiche dei provini e delle modalità di esecuzione della prova, si considera la formula:

$$\sigma_{f,max} = 1.5 \frac{F_{max}(S_1 - S_2)}{b \cdot h^2} \quad (2.7)$$

Dove:

- $\sigma_{f,max}$ è la sollecitazione di flessione massima e viene misurata in MPa
- F_{max} è il valore ricavato dalla prova realizzata, ovvero la forza che ha causato il cedimento del provino
- S_1 è la distanza fra gli appoggi su cui è sorretto il provino
- S_2 è la distanza delle estremità della cella di carico

- b è la larghezza del provino
- h è l'altezza del campione in esame.

2.5 Caratterizzazione delle fasi cristalline

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

2.5.1 Diffrattometria ai raggi X (XRD)

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

Per compiere questa analisi infatti il campione viene investito da un fascio di raggi X, onde elettromagnetiche con una lunghezza d'onda compresa che va dai 10^{-3} nm fino ai 10 nm, prodotti da un tubo radiogeno sotto vuoto. Questo fascio, collidendo col campione, interagisce in due modi con la materia. Esso infatti può essere assorbito dalla materia, in seguito all'interazione che ha con gli atomi, oppure può essere diffuso, variando la direzione di propagazione delle onde. Proprio su quest'ultimo effetto si basa la tecnica di diffrazione di raggi X che analizza lo *scattering* elastico coerente, dato dalla somma di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano sui vari piani atomici. Per il manifestarsi di questa diffusione coerente delle onde è necessario ordine atomico, non solo a breve, ma anche a lungo raggio, caratteristica questa che si riscontra solamente nella parte cristallina delle vetroceramiche.

Il fascio che è stato diffratto si chiama riflessione del primo ordine, ma la diffrazione si presenta anche quando la differenza della distanza percorsa dai raggi X, fra due strati di atomi adiacenti, uguaglia due lunghezze d'onda. Il fascio risultante, in quest'ultimo caso, si chiama riflessione del secondo ordine. Riflessioni di ordine maggiore si hanno ogni volta che la differenza di percorso è pari ad un numero multiplo intero della lunghezza d'onda, come si vede dalla figura 2.5:

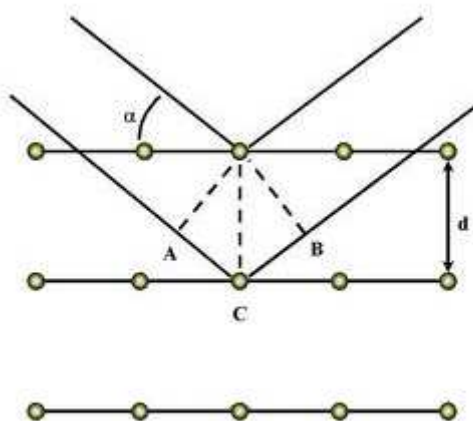


Figura 2.5: schema illustrativo della rifrazione di raggi X da parte di diversi piani cristallini

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

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2.8)$$

Dove

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

La diffrattometria delle polveri è il metodo più usato nello studio delle fasi cristalline dei materiali. L'analisi dei campioni non è stata effettuata con la configurazione classica Bragg-Brentano, in cui la sorgente è fissa ed il rilevatore ruota ad una velocità doppia rispetto al portacampione (configurazione $\theta/2\theta$), ma con quella θ/θ . Nella configurazione θ/θ , il portacampione, contenente la polvere, rimane fisso, mentre il tubo radiogeno e il contatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare rispetto all'orizzontale.

La radiazione generata dalla sorgente presente nell'apparecchiatura è la $\text{CuK}\alpha$, ovvero quella relativa alla transizione $\text{K}\alpha$ del rame, di lunghezza d'onda pari a $1,541874 \text{ \AA}$, confrontabile quindi con le distanze interatomiche delle fasi di nostro interesse.

Una volta terminata l'analisi al diffrattometro, lo spettro ottenuto viene analizzato con il *software* Match 1.5®, dotato di un vasto *database* di spettri, per identificare e quantificare le fasi cristalline presenti.

2.6 Analisi al microscopio

Per avere informazioni relative alla microstruttura del campione, sono state realizzate analisi con il supporto di un microscopio ottico ed elettronico.

2.6.1 Microscopio ottico

Il microscopio ottico O.M. (*Optical Microscope*), fondamentale per lo studio di tutte le superfici, segue direttamente l'analisi fatta a occhio nudo. Può fornire ingrandimenti fino a 1000x anche se, gli ingrandimenti utili, sono spesso molto minori di quelli massimi raggiungibili, vista la limitatezza della profondità di campo che questo strumento fornisce. La profondità di campo è definita come la distanza massima tra due diversi punti dell'oggetto, misurata parallelamente alla direzione di osservazione, che siano contemporaneamente a fuoco. Il potere risolutivo indica la minima distanza fra due punti della superficie dell'oggetto distinguibili e fu lord Rayleigh a proporre la seguente espressione per calcolarne il suo valore:

$$r = 0,61 \frac{\lambda}{\mu \cdot \sin \alpha} \quad (2.9)$$

Dove:

- r indica la risoluzione definita come la distanza minima per cui due punti possono essere visti chiaramente separati tramite il microscopio.
- λ è la lunghezza d'onda della luce.
- μ è l'indice di rifrazione del mezzo presente (generalmente aria) fra la lente dell'obbiettivo e il campione da analizzare.
- α si intende l'angolo di apertura delle lenti dell'obbiettivo.

Questa formula evidenzia chiaramente qual è il limite della risoluzione dell'O.M. essendo il *range* di lunghezze d'onda utilizzabili limitato al campo del visibile, compreso fra i 400 nm ed i 700 nm.

La profondità di campo h invece è definita come:

$$h = 0,61 \frac{\lambda}{\mu \cdot \sin \alpha \cdot \tan \alpha} = \frac{r}{\tan \alpha} \quad (2.10)$$

così per una data lunghezza d'onda, h dipende soprattutto da α . Poiché l'ingrandimento massimo utile di un microscopio dipende dalla risoluzione, segue che all'aumentare degli ingrandimenti la profondità di campo diminuisce.

L'immagine della superficie, ottenuta con l'ausilio dell'O.M. verrà poi analizzata grazie a *software* che elaborano le immagini, per avere informazioni circa la porosità media presente nel campione.

2.6.2 Microscopio elettronico

L'ulteriore passo per lo studio e l'analisi della superficie è l'utilizzo di un microscopio elettronico S.E.M. (*Scanning Electron Microscope*). Esso infatti oltre ad essere relativamente semplice da usare presenta molti vantaggi rispetto a quello ottico. I principi per cui viene ottenuta l'immagine sono complessi ed è possibile ottenere una vasta gamma di effetti e informazioni che dipendono dal modo con cui lo strumento viene impostato e controllato.

La superficie viene scandagliata da un fascio di elettroni fine e focalizzato, ad elevata energia, tipicamente fra i 5 ed i 40 KeV. Gli elettroni penetrano nella superficie del materiale e interagiscono con gli atomi del materiale in una varietà di urti elastici e anelastici. Con un opportuno rilevatore vengono quindi raccolti questi segnali, la cui intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello *spot* (traccia del pennello elettronico) di un tubo a raggi catodici che nei microscopi più moderni è stato sostituito da uno schermo a cristalli liquidi.

Il processo di dispersione, di *scattering*, continua fino a quando gli elettroni o escono dal campione o vengono assorbiti dal materiale. Lo *scattering* multiplo che avviene una volta che il pezzo è stato irradiato, deriva da un volume di materiale detto volume d'interazione le cui dimensioni sono molto maggiori rispetto a quelle dello *spot* del fascio incidente. Dall'interazione del fascio di elettroni ad alta energia con il campione si hanno una serie di segnali generati: elettroni secondari, elettroni *back scattered* o retrodiffusi, raggi X, elettroni Auger, fotoni e elettroni trasmessi.

L'intensità di questi segnali dipende dalle proprietà chimico fisiche del solido e dalla topografia. Collezionando selettivamente e misurando i segnali inviati dal campione, possono essere ottenute informazioni riguardanti le proprietà e le caratteristiche della superficie.

Gli elettroni secondari sono elettroni a bassa energia (10÷50 eV) prodotti dalle zone del materiale più vicine alla superficie. Essi derivano da profondità di pochi nanometri e derivano dagli elettroni della sonda che hanno subito urti anelastici col campione.

Una parte degli elettroni incidenti (i quali vengono detti anche primari) fuoriesce dalla superficie del campione in seguito ad una deflessione a grande angolo o a più deflessioni a piccolo angolo dovute a urti elastici col campo coulombiano degli atomi del campione. Questi elettroni, detti retrodiffusi (*back scattered*), hanno subito piccole perdite di energia, quindi si assume abbiano un'energia pari a quella del fascio primario e provengono da profondità di qualche *micron*. Gli elettroni secondari sono confinati a valori energetici molto bassi (inferiori a 50 eV) mentre l'energia di quelli retrodiffusi è di tre ordini di grandezza superiore essendo, per la maggior parte di essi, pari all'energia degli elettroni primari.

Infine i raggi X sono generati dalle zone più profonde del volume d'interazione e escono dalla superficie, poiché presentano una scarsa interazione con gli atomi. Essi, avendo energie caratteristiche degli atomi da cui provengono, possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione.

Gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi rivelano la topografia del provino; quest'ultimi però, essendo la loro emissione dipendente dal numero atomico, possono essere utilizzati anche per distinguere regioni che presentano diverse composizioni chimiche.

L'emissione dei raggi X, come già accennato, è caratteristica degli atomi che vengono irraggiati e danno quindi informazioni chimiche sia di tipo qualitativo che quantitativo riguardanti il materiale.

La risoluzione del microscopio elettronico dipende da molti fattori fra cui due molto importanti sono: la sezione del fascio, con cui si esplora la superficie del campione, e le caratteristiche del *Cathode Ray Tube* (C.R.T.) su cui viene registrata l'immagine finale. Un minore diametro del fascio consente una migliore risoluzione; dimensioni queste che dipendono dal tipo di filamento utilizzato per generare gli elettroni e dalle caratteristiche delle lenti elettromagnetiche del microscopio. Sia la forma che le dimensioni dello *spot* sono soggette ad aberrazione sferica e cromatica.

L'ingrandimento è determinato semplicemente dal rapporto fra le dimensioni lineari dell'immagine sul C.T.R. e quelle della zona esplorata sul campione. Dato che le dimensioni dell'C.T.R. sono fisse, l'ingrandimento dipende solamente dalle dimensioni della area scansionata dal fascio elettronico. L'intervallo dei possibili ingrandimenti è molto ampio, compreso fra circa i 5x e i 250.000x. La caratteristica di maggior pregio che offre il microscopio elettronico, dal punto di vista topografico, è l'ampia profondità di campo che offre sulla superficie del campione in esame. Come per il microscopio ottico questa è inversamente proporzionale all'ingrandimento e all'angolo di convergenza che a

sua volta è influenzato dall'angolo di apertura delle lenti dell'obbiettivo e dalla distanza di lavoro che è la lunghezza che separa la lente dell'obbiettivo dal campione.

Le indagini effettuate sui provini in vetroceramica sono state effettuate però attraverso l'ESEM, acronimo per *Environmental Scanning Electronic Microscope* (figura 2.6). Si tratta di una evoluzione del microscopio elettronico a scansione, poiché permette la presenza di un ambiente a basso vuoto nella camera del campione. Considerando che tutti i microscopi elettronici operano in alto vuoto, l'ESEM ha aggiunto quindi una nuova dimensione alla microscopia elettronica con enormi vantaggi.

I campioni non conduttivi infatti non richiedono le tecniche di preparazione, utilizzate per il SEM, per rendere la superficie conduttiva. In questi casi infatti era necessario depositare un sottile strato d'oro o un rivestimento di carbonio, andando a modificare la superficie tal quale del provino da esaminare. Grazie all'ESEM, operando a pressioni di 0,68 Torr, i campioni possono essere esaminati più velocemente e facilmente, evitando complessi e lunghi metodi di preparazione, con il vantaggio inoltre di non dover modificare la superficie originale del campione.

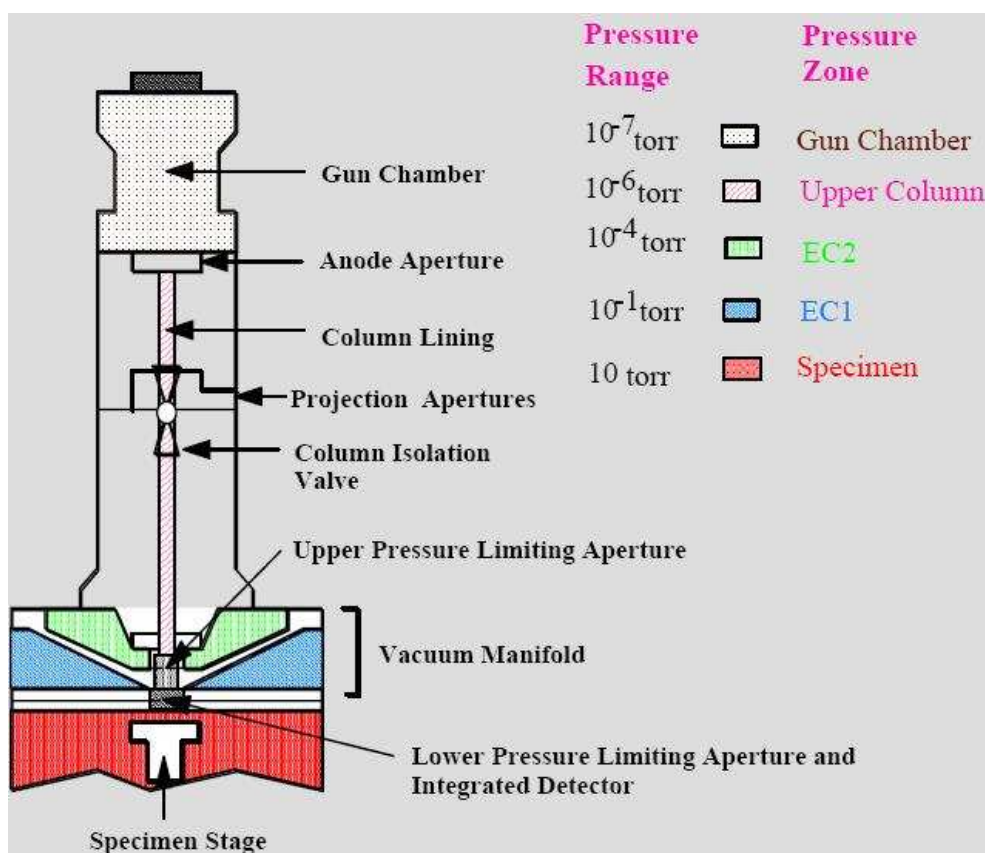


Figura 2.6: Schema illustrativo dell'ESEM (*environmental scanning electron microscope*)

Capitolo 3

Sintercristallizzazione e tempra chimica di vetroceramiche a base di nefelina

Lo scopo di questo lavoro è la realizzazione di vetroceramiche a base di nefelina le cui caratteristiche meccaniche siano migliorabili attraverso un trattamento di tempra chimica

3.1 La Nefelina

Le vetroceramiche a base di nefelina sono state ampiamente studiate ed analizzate data la loro possibilità di essere facilmente rafforzate grazie ad un trattamento di scambio ionico. La nefelina è essenzialmente un derivato "imbottito" della tridimite che è una forma esagonale della silice SiO_2 , come mostrato in figura 3.1.

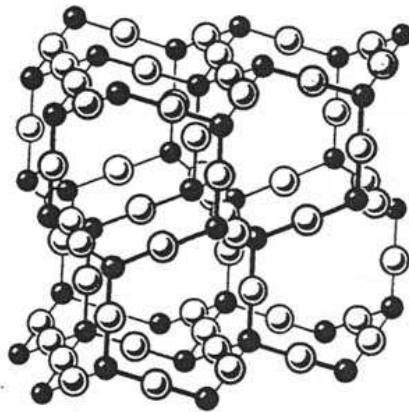


Figura 3.1: Struttura cristallina della tridimite

Nella nefelina però, circa la metà degli ioni di silicio sono sostituiti da ioni di alluminio. Data però la diversa carica di questi due ioni, il silicio è tetravalente Si^{4+} mentre l'alluminio è trivalente Al^{3+} , la neutralità elettrica viene ristabilita attraverso l'introduzione nella struttura di ioni alcalini sodio Na^+ e potassio K^+ . Si ha così una struttura tridimitica in cui tetraedri $[\text{Al}^{3+} \text{Na}^+ \text{O}_4^{4-}]$ e $[\text{Al}^{3+} \text{K}^+ \text{O}_4^{4-}]$ sostituiscono i

tetraedri di silice $[\text{SiO}_4^{4-}]$. Nella struttura cristallina della nefelina naturale, mostrata in figura 3.2, sono presenti otto possibili siti in cui gli ioni alcalini Na^+ e K^+ possono andare a posizionarsi.

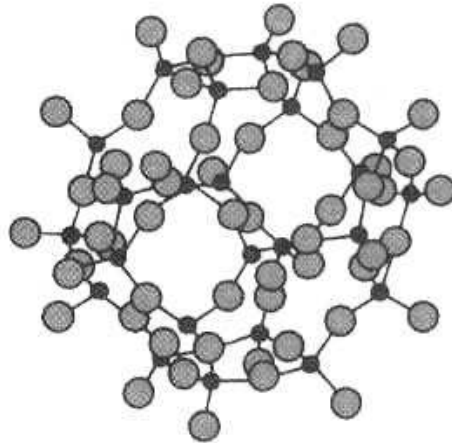


Figura 3.2: Struttura microcristallina della nefelina

Di questi otto siti disponibili ve ne sono sei di dimensioni inferiori, con una distanza media catione ossigeno di $2,65 \text{ \AA}$, mentre i restanti due hanno dimensioni maggiori con una distanza media di circa $2,9 \text{ \AA}$. Ambedue i siti possono essere occupati da entrambi gli ioni alcalini anche se, dato il maggior raggio ionico del potassio, ci si aspetta che questo vada ad occupare i siti di maggiori dimensioni ⁽⁵⁾.

Proprio per questa caratteristica la nefelina è stata particolare oggetto di studi nel campo dei materiali vetroceramici. Questo minerale infatti, posto in un adeguato bagno di sali fusi, presenta la possibilità di scambiare ioni sodici Na^+ con ioni K^+ . Questo trattamento di scambio ionico, essendo gli ioni potassio K^+ di dimensioni maggiori rispetto agli ioni sodio Na^+ che sostituiscono, crea uno strato superficiale di compressione che aumenta, anche di venticinque volte la resistenza del materiale ⁽⁶⁾.

Il trattamento di scambio ionico, introducendo una maggior quantità di potassio, genera inoltre una trasformazione di fase nel materiale. Viene infatti a costituirsi una nuova fase cristallina, la kalsilite di composizione KAlSiO_4 . Questa nuova fase deriva anch'essa dalla tridimite e presenta una struttura esagonale molto simile alla nefelina anche se, rispetto a quest'ultima, presenta una cella elementare con un volume maggiore del 10% ⁽⁷⁾.

3.2 Trattamento di tempra

Lo scopo dei trattamenti di tempra, sia termici che chimici, è quello di generare nel materiale un sistema di tensioni che aumenta le proprietà meccaniche del pezzo. Infatti, attraverso la creazione di uno stato di compressione sulla superficie del pezzo (figura 3.3), bilanciato da uno stato di trazione al cuore, si riesce ad incrementare notevolmente il valore di tensione massima sopportabile senza cedimenti del componente.

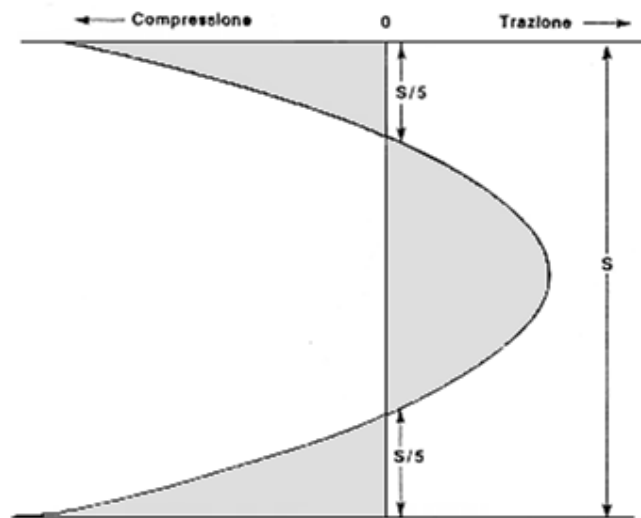


Figura 3.3: Andamento delle tensioni in un vetro temprato termicamente

Come evidenziato in figura 3.3, la tempra del vetro, realizzata attraverso un trattamento termico, realizza una distribuzione delle tensioni con andamento parabolico; il valore dello sforzo di compressione in superficie è circa doppio rispetto a quello di tensione presente al cuore ed interessa uno spessore pari a circa $1/5$ dell'intera larghezza.

La tempra chimica invece genera uno sistema di tensioni con una distribuzione molto diversa nel vetro, come evidenziato in figura 3.4.

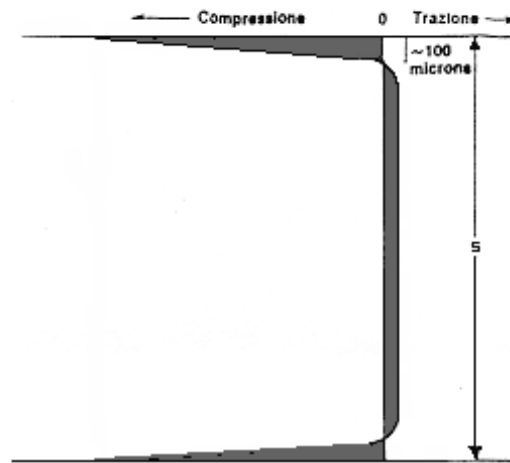


Figura 3.4: Andamento dello stato tensionale introdotto con un trattamento di tempra chimica

In questo caso, lo strato di compressione superficiale interessa una sezione molto limitata dell'ordine del centinaio di micron ⁽⁸⁾. Inoltre il valore dello sforzo in superficie può essere anche di due ordini di grandezza maggiore rispetto al valore della trazione al centro.

La creazione di una tale distribuzione tensionale deriva dal fatto che la tempra chimica si realizza sostituendo parte degli ioni alcalini degli strati superficiali con ioni di dimensioni maggiori.

Tipicamente si va a scambiare ioni sodio, aventi dimensioni di $1,86 \text{ \AA}$, con ioni potassio che hanno maggiore raggio ionico, pari a $2,31 \text{ \AA}$. Questo scambio ionico, che va a tensionare la struttura del vetro dilatandone il reticolo, si realizza in un bagno adeguato di sali fusi.

3.2.1 Trattamento di tempra chimica su vetroceramiche

Il trattamento di tempra chimica, appena descritto, può essere applicato anche su materiali vetroceramici, come mise in evidenza uno studio condotto da Duke e presentato nel 1966 ⁽⁷⁾. Affinché questi materiali compositi riescano a sostenere tale trattamento, essi devono avere una struttura compatta, con una limitata porosità ed ovviamente avere una composizione che permetta tale scambio ionico. Dato che, oltre alla fase vetrosa, le vetroceramiche presentano anche una fase cristallina, può realizzarsi anche una trasformazione di fase dovuta proprio all'introduzione di nuovi ioni nel materiale. Inoltre, la possibile creazione di una fase cristallina fine e omogeneamente dispersa nel materiale,

a seguito della trasformazione di fase indotta, tende ad ostacolare il cammino di crescita delle cricche nel materiale, aumentandone così la tenacità.

3.3 Vetroceramiche ottenute dal vetro N3

Come dimostrato da M. Capovilla ⁽⁹⁾, si è giunti alla conclusione che è necessario avere una nefelina potassica affinché questa dia luogo ad un trattamento di tempra chimica. Qualora infatti la vetroceramica realizzata presenti una fase cristallina in cui gli ioni alcalini presenti siano per la maggior parte costituiti da sodio, la ristrettezza della struttura del reticolo cristallino, non consente lo scambio con ioni potassio. Come descritto in § 3.1, la struttura cristallina della nefelina presenta due diversi siti possibili per introduzione degli ioni alcalini. Se il potassio è presente in piccola percentuale, i suoi ioni andranno ad occupare solamente quei vuoti disponibili di dimensioni maggiori, non creando distorsioni nel reticolo. Nel caso in cui la quantità di ioni K^+ sia maggiore rispetto al numero dei siti più grandi disponibili, il catione andrà a sistemarsi anche nei siti più piccoli, andando così a tensionare ed allargare le maglie del reticolo consentendo una maggiore diffusione degli stessi cationi durante la fase di tempra.

Si è così preso a riferimento l'articolo di Duke ⁽⁷⁾ e scelto di realizzare la composizione del vetro che presentasse la maggior percentuale in peso di ossido di potassio K_2O . Dato che il meccanismo di sintercristallizzazione favorisce già di per sé la nucleazione, si è deciso di non inserire nella miscela ossido di titanio. Questo tipo di ossido infatti, favorirebbe il fenomeno di nucleazione eterogenea portando ad una fase cristallina troppo sviluppata rispetto alla fase amorfa. Si è inoltre scelto di non introdurre nemmeno l'ossido di arsenico in quanto questo è un agente affinante, non necessario quindi per il trattamento di sintercristallizzazione che verrà analizzato.

In tabella 3.1 vengono riportate le percentuali in peso della composizione del vetro preso come riferimento e della miscela N3, ovvero una sua normalizzazione avendo tolto sia l'ossido di titanio che di arsenico.

<i>VETRO F</i>		<i>VETRO N3</i>	
SiO ₂	40,8	SiO ₂	44,4
Al ₂ O ₃	31,2	Al ₂ O ₃	33,9
Na ₂ O	10,4	Na ₂ O	11,3
K ₂ O	9,5	K ₂ O	10,4
TiO ₂	7,4	-	-
As ₂ O ₃	0,7	-	-

Tabella 3.1: Composizione in peso del vetro di riferimento F e della miscela utilizzata N3, ottenuta normalizzando la miscela vi vetro F, una volta eliminati TiO₂ e As₂O₃.

Una volta preparata la miscela, questa è stata fusa in crogiuolo di platino mantenendola alla temperatura di 1500°C per un'ora. Dopo aver ottenuto la frittata del vetro si è passati quindi alla fase di macinazione e setacciatura per avere la materia prima per la realizzazione delle vetroceramiche tramite sintercristallizzazione.

3.3.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione

Per avere informazioni circa la temperatura di cristallizzazione del vetro N3 è stata eseguita una DTA sulla frazione più fine di polvere ottenuta dalla setacciatura .

Nel grafico in figura 3.5 è stata riportata la curva ottenuta. Come si vede dalla figura, è chiaramente distinguibile il picco esotermico che indica la temperatura di cristallizzazione T_c del materiale, che a 1080°C.

È stato inoltre individuato il punto di flesso della curva, che indica la temperatura di transizione vetrosa T_g del vetro N3.

Per individuare in modo più preciso il valore della T_g è stato fatto uno studio delle derivate, di primo e secondo ordine, della curva (figura 3.6). Il punto di flesso, in cui si annulla la derivata seconda, è a 730°C. L'intervallo di temperature in cui è possibile realizzare una sinterizzazione per flusso viscoso è quindi:

$$\Delta T = T_c - T_g = 1080 - 730 = 350 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 3.1$$

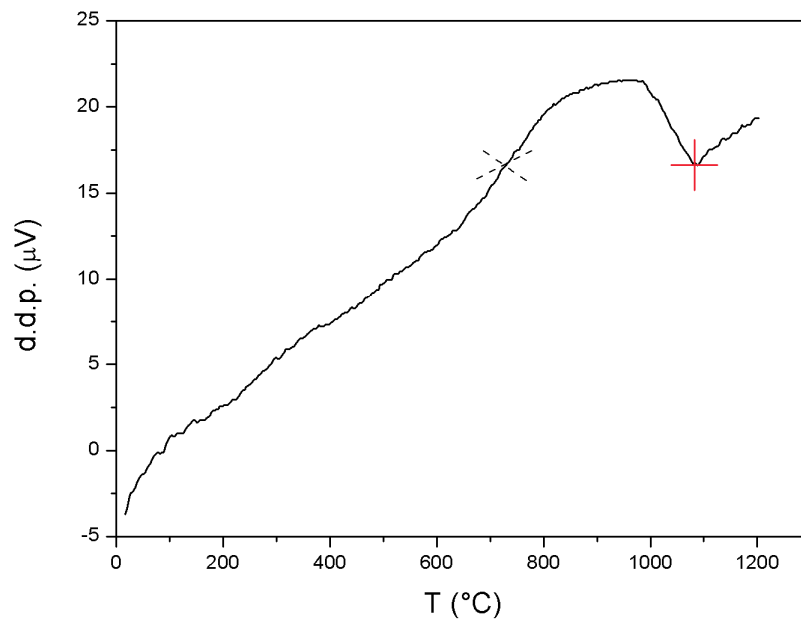


Figura 3.5: Analisi DTA della polvere N3 utilizzata per la realizzazione dei provini vetroceramici

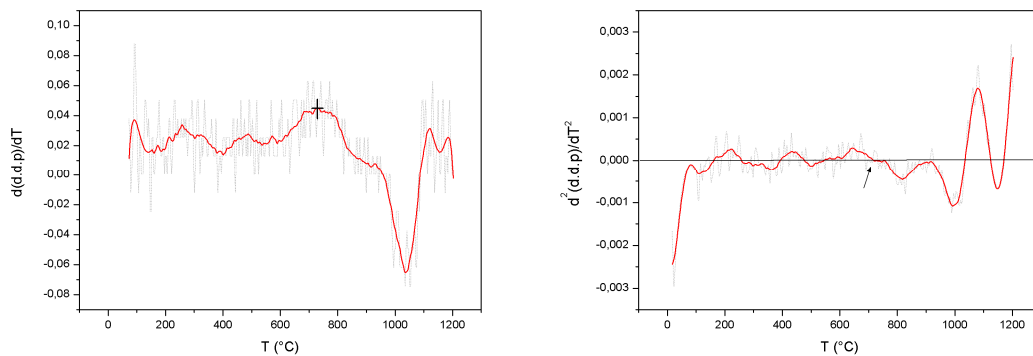


Figura 3.6: Analisi della derivata prima (a sinistra) e seconda (a destra) della curva di figura 3.5 per studiare il punto di flesso che coincide con la T_g del vetro.

3.3.2 Determinazione della densità

Una volta determinata la temperatura di cristallizzazione del vetro in esame, sono stati realizzati diversi campioni al fine di individuare il trattamento termico ottimale per la densificazione del compatto. Si sono svolti così trattamenti *flash* per la durata di una, due e tre ore alle diverse temperature:

- 950 °C
- 1050 °C
- 1080 °C
- 1150 °C

Si è scelto di eseguire un trattamento *flash*, ovvero inserendo i campioni una volta che il forno fosse già arrivato in temperatura, per minimizzare i tempi in gioco e quindi i costi. Come valore di riferimento a cui tendere, è stato preso $2,668 \text{ g/cm}^3$ ottenuto attraverso un processo tradizionale di nucleazione e accrescimento⁽⁷⁾ che porta ad una porosità residua praticamente nulla.

Sono riportati nella tabella seguente 3.2 i risultati ottenuti con i diversi trattamenti termici.

CAMPIONE	TEMPERATURA TRATTAMENTO (°C)	TEMPO MANTENIMENTO (h)	DENSITA' (g/cm ³)
1	950	1	$2,43 \pm 0,03$
2	1050	1	$2,49 \pm 0,06$
3	1080	1	$2,56 \pm 0,02$
4	1080	2	$2,57 \pm 0,04$
5	1080	3	$2,56 \pm 0,02$
6	1150	1	$2,49 \pm 0,06$

Tabella 3.2: Valori delle densità, con relative deviazioni standard in funzione delle temperatura di trattamento e del tempo di mantenimento.

Come si nota da dati riportati in tabella 3.2, i valori migliori di densità sono ottenuti effettuando il trattamento di sintercristallizzazione alla T_c del vetro, arrivando ad ottenere una densità di $2,56 \text{ g/cm}^3$. Dato che il tempo di mantenimento non ha grande influenza sulla densità, si preferirà prendere in esame, per le successive analisi, il campione ottenuto con il trattamento più breve.

Con gli altri trattamenti si raggiungono valori di densità non soddisfacenti a causa del mancato bilanciamento fra i processi di sinterizzazione e cristallizzazione che devono avvenire contemporaneamente.

3.3.3 Determinazione della porosità

Dato che, come è stato notato nel precedente paragrafo, il miglior compromesso fra tempi in gioco e densità finale del compatto è ottenuto attraverso il trattamento di un ora alla temperatura di cristallizzazione, si è determinata la porosità che tale campione presenta.

Questa analisi è stata compiuta andando ad elaborare con il *software* ImageJ le immagini ottenute a microscopio ottico della superficie lucidata del campione. In figura 3.7

vengono riportate alcuni esempi di immagini ottenute e poi elaborate per ottenere un'immagine in bianco e nero.

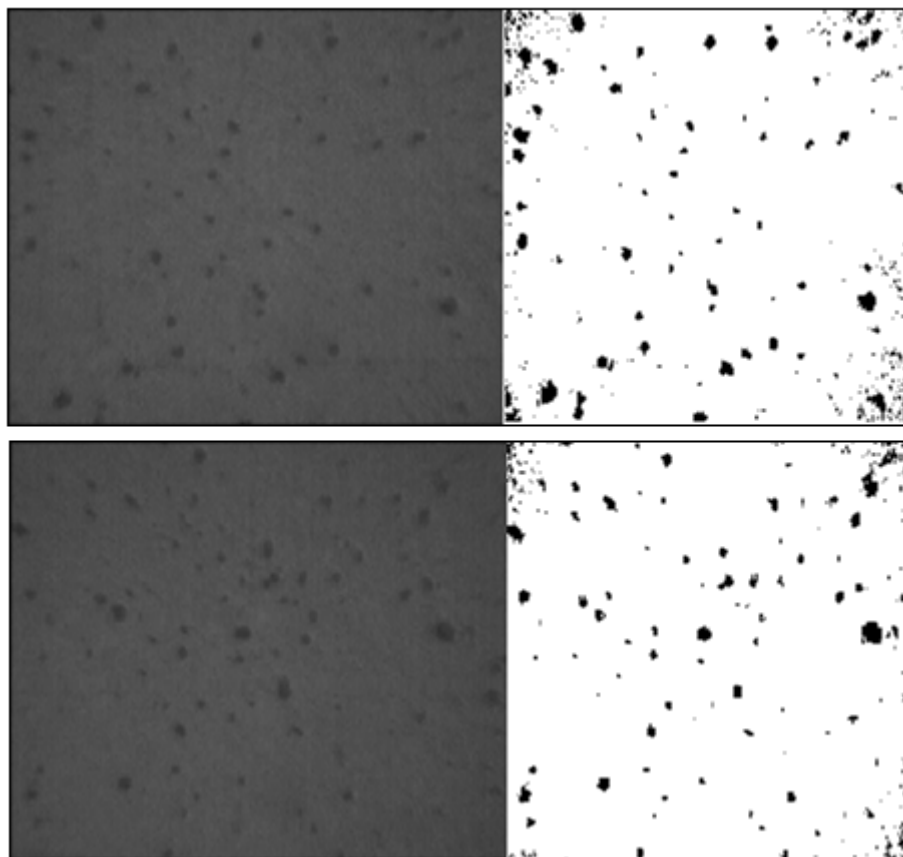


Figura 3.7: Immagini della superficie ottenute a OM (a sinistra) ed elaborate con il software *ImageJ*® (sulla destra)

Andando quindi ad analizzare le immagini ottenute in bianco e nero si ha una stima della porosità residua presente nel campione. Per avere un dato statisticamente valido si è fatta una media su dieci immagini ottenute a microscopio, ottenendo così una porosità media di $2,3 \pm 0,8$ %.

La porosità residua che si attesta è dovuta sia alla formazione della fase cristallina all'interno del materiale, che provoca così una diminuzione di volume, sia alla presenza del potassio, che crea maggiori spazi all'interno delle maglie cristalline date le sue dimensioni maggiori rispetto al sodio.

Per avere un'immagine più dettagliata ed a maggiori ingrandimenti della superficie, si è utilizzato l'ESEM. Rilevando gli elettroni *back-scattered* emessi dal campione si sono ottenute le seguenti immagini, figura 3.8:

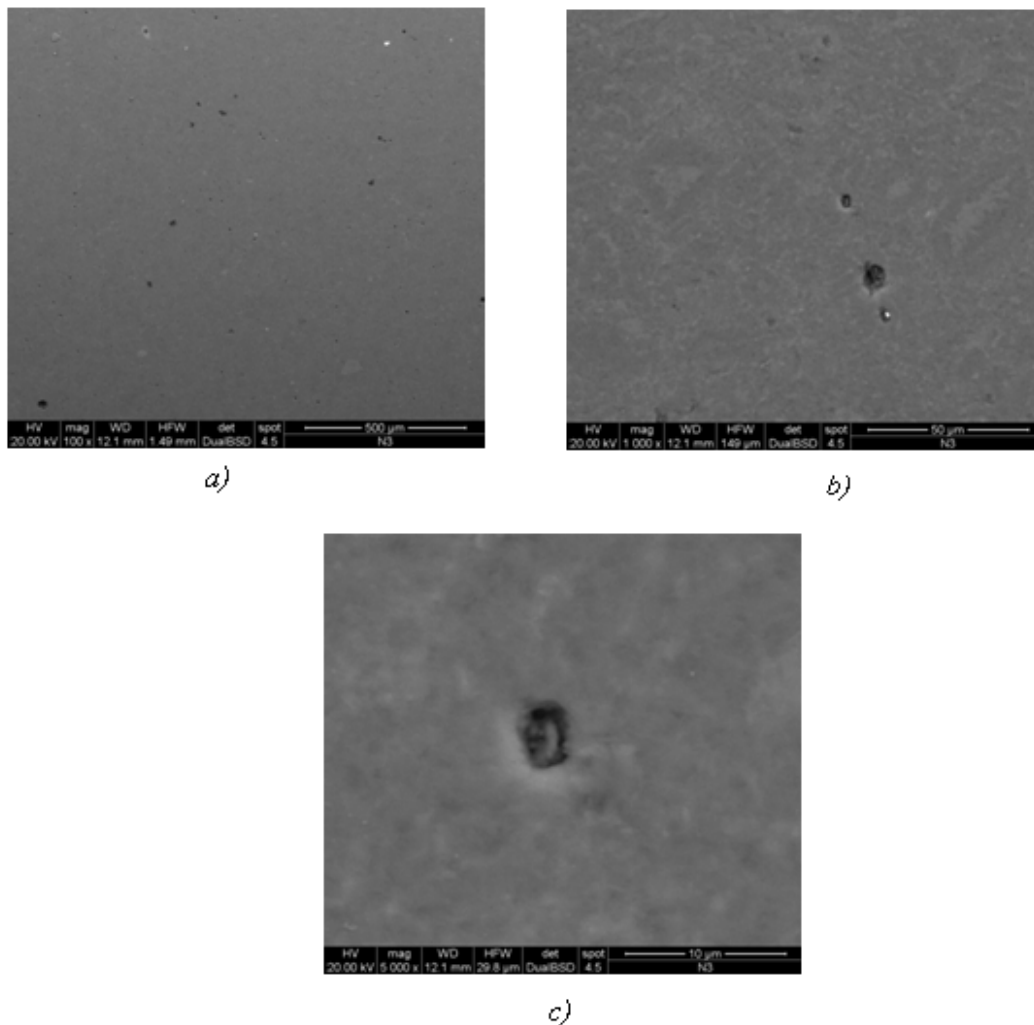


Figura 3.8: Immagine della superficie del campione a diversi ingrandimenti 500x (a), 1000x (b) e 5000x (c). fatti per mettere in evidenza la limitata porosità che il campione presenta.

Come si vede la porosità del campione è comunque limitata, confermando il fatto che il trattamento svolto alla temperatura di cristallizzazione, ha portato ad un buon compromesso fra sinterizzazione e cristallizzazione.

3.3.4 Determinazione delle fasi cristalline presenti

L'ulteriore passo nel processo di caratterizzazione della vetroceramica è stato quello di andare ad indagare quali fasi cristalline si fossero formate a seguito del trattamento termico. Lo scopo era quello di ottenere una nefelina potassica, in modo tale che il reticolo cristallino potesse supportare il successivo trattamento di tempra.

In figura 3.9 è riportata l'analisi effettuata con il *software* Match 1.5[®].

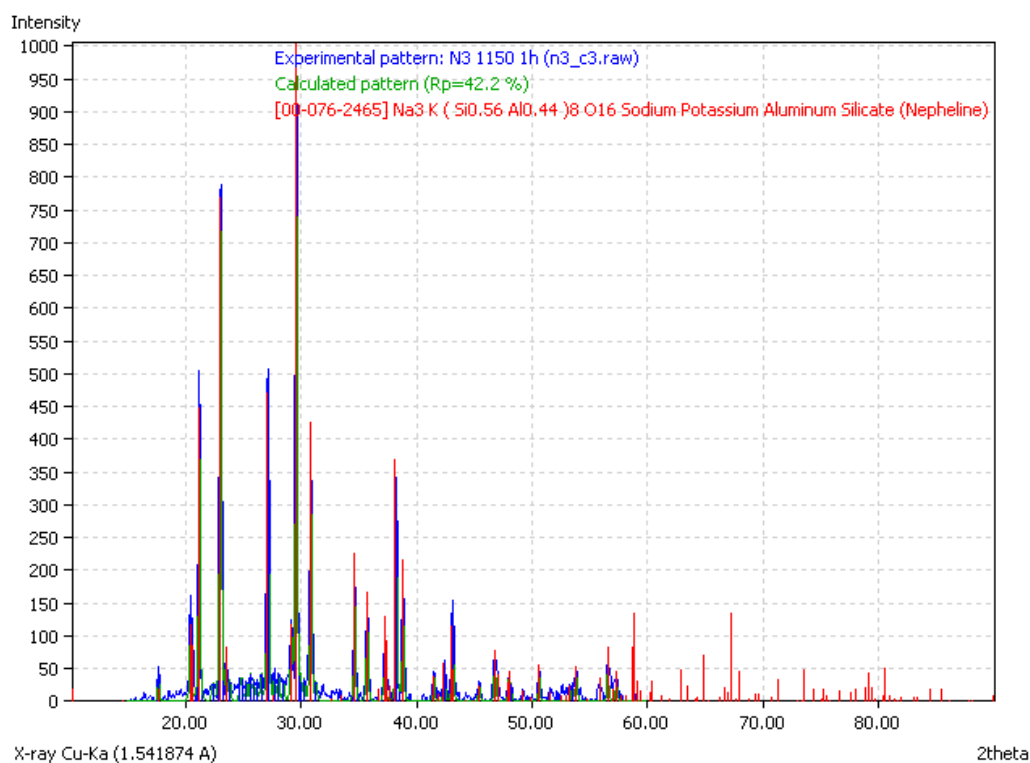


Figura 3.9: Grafico ottenuto dall'analisi delle fasi cristalline presenti nel campione con il *software* Match. Come si vede i picchi presenti nel campione sono perfettamente coincidenti sovrapponibili a quelli della nefelina sodico potassica.

Come si vede i picchi ottenuti con l'analisi XRD sul campione, ottenuto con il trattamento di un ora alla T_c , corrispondono esattamente con quelli dello spettro della nefelina sodica.

Di seguito vengono riportati in uno stesso grafico gli spettri ottenuti per i diversi trattamenti termici realizzati, per confrontare così l'effetto che temperatura e tempo hanno sulla cristallizzazione.

Nel grafico in figura 3.10 è stata evidenziata l'influenza che ha la temperatura sul trattamento. Come si vede, il campione trattato a 950°C non cristallizza, presenta infatti uno spettro continuo senza alcun picco. Questo comportamento manifesta la presenza di una fase completamente amorfa all'interno del campione, perché la temperatura del trattamento è troppo bassa rispetto a quella necessaria per la cristallizzazione. Trattando la polvere pressata di N3 a temperature maggiori, questa inizia a dar luogo a cristallizzazione. Si notano infatti i picchi corrispondenti alla fase di nefelina sodico-potassica già nel campione che ha subito un trattamento termico a 1050°C . La presenza dei picchi più elevati è riscontrabile nel trattamento di un'ora svolto alla temperatura di

cristallizzazione di 1080°C. Proprio questo campione, avendo dato i risultati migliori sia dal punto di vista della porosità residua che della cristallinità sarà sottoposto ad una caratterizzazione meccanica ed in seguito ad un trattamento di tempra chimica per aumentarne le prestazioni.

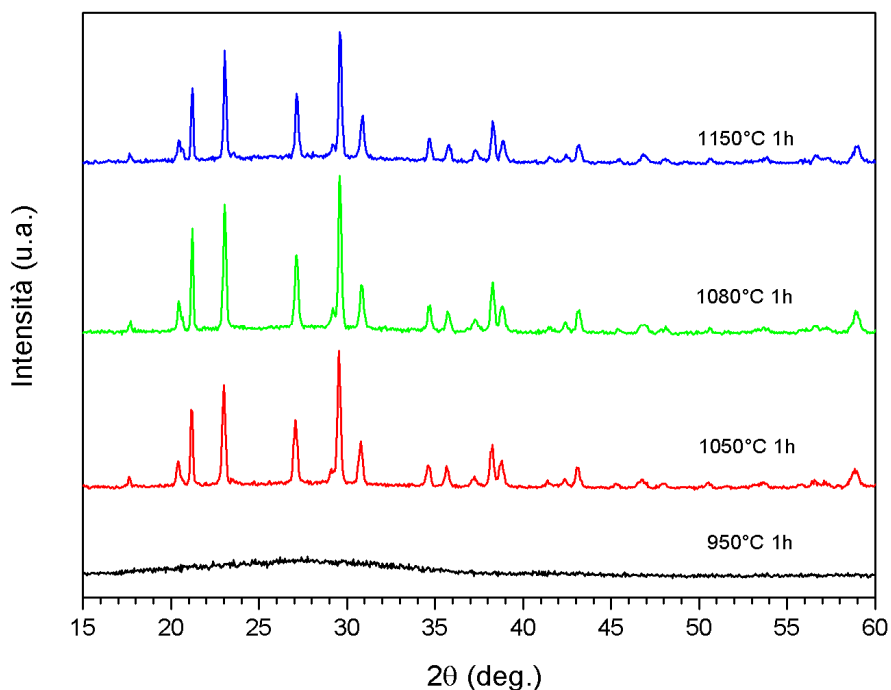


Figura 3.10: Difrattogrammi ottenuti con trattamenti termici di un'ora a temperature diverse.

Nel grafico in figura 3.11 sono invece riportati gli spettri ottenuti in funzione del tempo di trattamento. Come si vede dal diffrattogramma l'altezza dei picchi è maggiore per il trattamento di tre ore, avendo dato così maggior tempo alla cristallizzazione. Ragionando però in termini di costi-benefici un trattamento più lungo, che comporta quindi, dal punto di vista economico, un costo maggiore, non porta ad un sostanziale miglioramento delle caratteristiche del materiale. Verrà quindi preso a riferimento, per le successive analisi, il trattamento più breve che porta ad ottenere comunque una cristallizzazione elevata e una limitata porosità residua, con un notevole risparmio di energia.

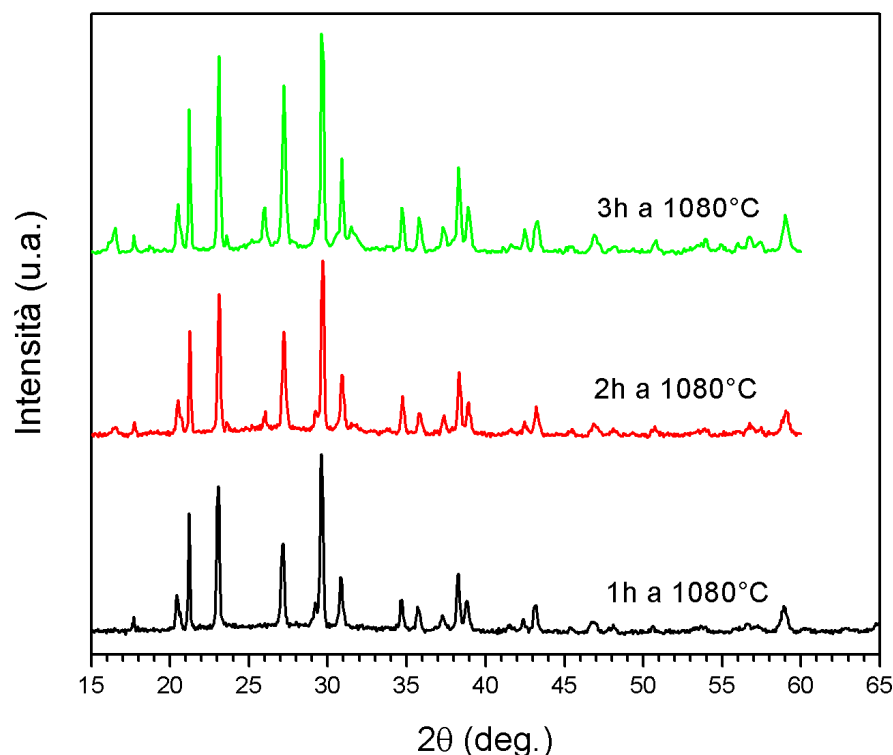


Figura 3.11: Difrattogrammi ottenuti con trattamenti termici alla temperature di cristallizzazione di 1080°C con diversi tempi di mantenimento.

3.3.5 Caratterizzazione meccanica

Visti i buoni risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisica del materiale realizzato con la miscela di vetro N3, a seguito del trattamento termico di un'ora a 1080°C, si è passati ad una sua caratterizzazione meccanica, realizzando provini adeguati a tale scopo. Il materiale scelto, presentando infatti una elevata densità con limitata porosità residua e una fase cristallina ben sviluppata, avrà prestazioni meccaniche migliori rispetto alle vetroceramiche ottenute con gli altri trattamenti testati. Nelle vetroceramiche infatti, essendo dei materiali fragili, le caratteristiche meccaniche sono notevolmente influenzate dalla presenza di porosità all'interno del materiale.

Vengono riportati in tabella 3.2 i valori ottenuti sui vari provini testati con flessione a quattro punti. Il valore del modulo elastico medio, ottenuto sfruttando la frequenza di risonanza, è di $95,2 \pm 11,6$ GPa, mentre il valore del carico di rottura $\sigma_{f,medio}$ è di $88,5 \pm 14,5$ MPa. Come si vede dai risultati, il valore della deviazione standard, che identifica la stima dell'errore commesso, è molto grande e questo proprio perché il comportamento

delle vetroceramiche è notevolmente influenzato da difetti e porosità presenti nel campione.

CAMPIONE: N3 1h a 1080°C								
N	m (g)	volume (mm ³)			freq risonanza (Hz)	E (GPa)	F (N)	σ_f (Mpa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)				
1-1'	0,7846	42,610	2,270	2,870	7200	112,571	49,300	110,313
2-2'	0,7365	42,570	2,210	2,890	9200	88,140	37,100	86,769
3-3'	0,7403	42,620	2,760	2,800	9760	89,795	47,900	74,355
4-4'	0,7501	41,030	2,140	3,370	7520	96,716	37,800	81,113
5-5'	1,048	42,360	2,840	3,340	8840	80,463	69,000	84,794
6-6'	0,6396	42,620	1,840	2,910	10300	103,664	31,800	107,000
7-7'	1,0518	42,450	2,910	3,220	-	-	62,300	75,489
$E_{\text{medio}} \text{ (Gpa)} = 95,2 \pm 11,6$								
$\sigma_{f,\text{medio}} \text{ (Mpa)} = 88,5 \pm 14,5$								

Tabella 3.3: Tabella riassuntiva dei valori ottenuti del modulo elastico e della resistenza flessionale sui diversi campioni realizzati dalla miscela di vetro N3 con trattamento di un ora a 1080°C.

Dato che l'approccio più usato per descrivere la resistenza di un materiale ceramico, è la distribuzione di Weibull si è voluto calcolare il valore del modulo di Weibull m per la serie di provini testati. Per calcolarlo si sono quindi ordinati i valori di resistenza ottenuti dalla prova di flessione dei N campioni ($N = 7$ nel nostro caso), si è quindi calcolata la probabilità di sopravvivenza del j -esimo campione S_j attraverso la formula 3.2:

$$S_j = 1 - \frac{j - 0,3}{N + 0,4} \quad 3.2$$

E quindi calcolati, con l'ausilio di un foglio di calcolo, i valori di S_j , $\ln(\sigma_j)$ e $\ln[\ln(1/S_j)]$ che sono stati riportati in tabella 3.4.

J	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln (1/S_j)]$
1	0,905	74,713	4,314	-2,309
2	0,770	75,741	4,327	-1,343
3	0,635	81,193	4,397	-0,790
4	0,500	85,163	4,445	-0,367
5	0,365	87,131	4,467	0,008
6	0,230	88,018	4,478	0,386
7	0,095	107,000	4,673	0,858

Tabella 3.4: Valori calcolati per la statistica di Weibull relativi alla prova di flessione in quattro punti dei provini N3

Al fine di linearizzare la relazione che intercorre fra S_j e σ_j si sono riportati in un grafico doppio logaritmico il $\ln[\ln(1/S_j)]$ ed il $\ln(\sigma_j)$. Interpolando linearmente i punti ottenuti, si può ricavare la pendenza della retta che corrisponde al modulo di Weibull m pari a 8,06 in questo caso, come mostrato in figura 3.12.

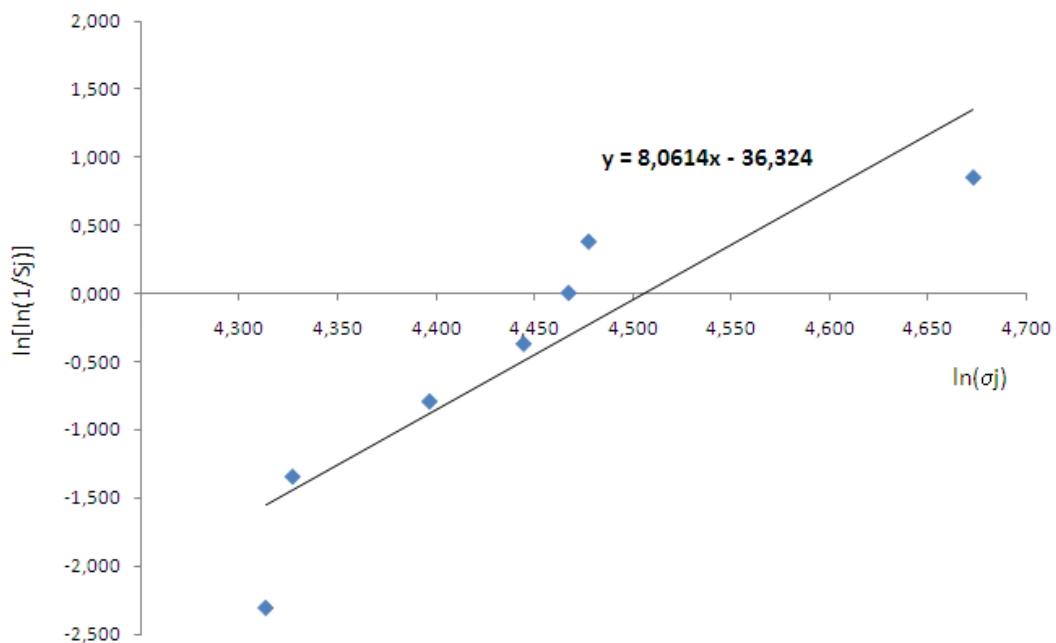


Figura 3.12: Grafico in cui vengono visualizzati i punti ottenuti dai dati in tabella 3.4 e la retta viene tracciata interpolando linearmente questi. La pendenza di tale retta corrisponde al modulo di Weibull m .

3.3.6 Trattamento di tempra chimica

Visti i buoni risultati ottenuti sia dal punto di vista fisico che meccanico dal materiale realizzato con un trattamento termico di un'ora alla T_c , si è voluto temprarlo chimicamente con lo scopo di migliorarne le prestazioni.

Il trattamento di tempra in sali fusi, infatti, promuove un'azione di scambio ionico tra il sodio presente nel materiale e il potassio del bagno. Affinché tale scambio avvenga è però necessario che il reticolo cristallino abbia una struttura che consenta il passaggio degli ioni K^+ , aventi dimensioni maggiori rispetto agli ioni Na^+ . Questo scambio ionico porta sia ad un tensionamento del reticolo con uno strato di compressione superficiale, sia ad una trasformazione di fase. La nefelina infatti, con l'introduzione di maggiori quantitativi di potassio, subisce la trasformazione in kalsilite, struttura tridimitica simile alla nefelina ma in cui non è presente sodio.

Il trattamento in sali fusi di nitrato di potassio KNO_3 , è stato condotto per un tempo di tre ore a $590\text{ }^\circ\text{C}$. Il campione, una volta ripulito delle incrostazioni saline, si mostrava integro anche se i bordi erano stati leggermente erosi dall'introduzione di K^+ . La creazione di nuove tensioni infatti, provoca negli spigoli, che data la loro geometria costituiscono un luogo di concentrazione delle tensioni, sforzi troppo elevati che causano quindi l'erosione di parte del bordo.

E' stato successivamente testato il campione anche per tempi più lunghi, ma il provino veniva completamente sbriciolato dall'azione di tensionamento creata dallo ione potassio. Questa erosione è probabilmente dovuta al fatto che, partendo da una nefelina sodica, si ha una struttura reticolare con maglie troppo strette per l'introduzione degli ioni K^+ che così ne provocano un eccessivo tensionamento.

Il provino dopo aver subito il trattamento di tempra per tre ore, è stato quindi nuovamente analizzato all'XRD per verificare se la nefelina sodico-potassica avesse dato origine alla trasformazione di fase in kalsilite.

In figura 3.13 viene riportato lo spettro ottenuto dall'analisi diffrattometrica utilizzando la tecnica dell'incidenza radente per poter andare ad indagare solamente lo strato superficiale del pezzo, dove si dovrebbero verificare i cambiamenti dovuti alla tempra chimica.

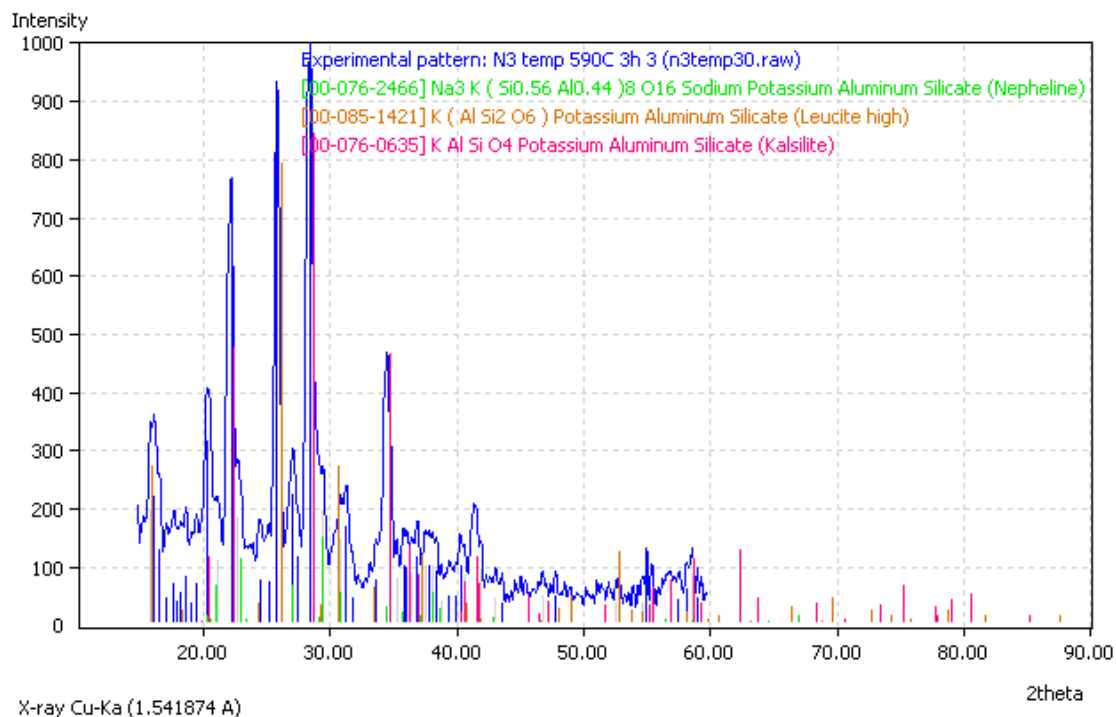


Figura 3.13: Analisi del diffrattogramma ottenuto con il metodo dell'incidenza radente con un angolo di 3° sul campione di vetroceramica N3 ottenuto con trattamento flash di un'ora a 1080°C e temprato in KNO_3 per 3 ore a 590°C .

Come si vede dal diffrattogramma in figura 3.13, si è verificata in superficie la trasformazione di fase della nefelina in kalsilite. Si nota inoltre la presenza di una terza fase la leucite, di composizione KAlSi_2O_6 appartenente anch'essa alla classe dei silicati, ma avente struttura tetragonale.

Si riportano nel grafico di figura 3.14 i diversi spettri ottenuti per i diversi angoli di incidenza φ . Come si vede dalla figura, gli spettri ottenuti a piccoli angoli di incidenza danno un segnale molto rumoroso, da cui non è possibile ottenere informazioni circa la composizione delle fasi cristalline presenti in superficie. A partire da angoli di incidenza radente maggiori o uguali a 2° si iniziano a scorgere dal diffrattogramma i picchi caratteristici della kalsilite, mostrati in figura 3.13, che dimostrano così l'avvenuta trasformazione di fase data dall'ingresso del potassio nel reticolo cristallino.

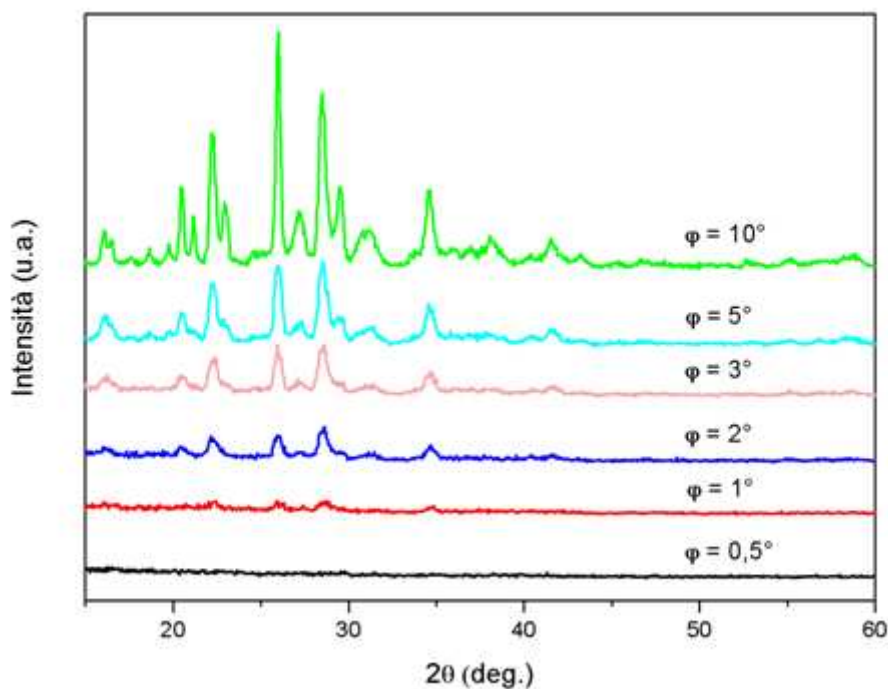


Figura 3.14: Difrattogrammi ottenuti con diversi angoli di incidenza φ sulla superficie del campione N3 sottoposto al trattamento di tempra in Sali fusi per 3 ore.

Grazie al *software* Match 1.5[®] è possibile, oltre all'analisi qualitativa, compierne anche quella quantitativa. È possibile ricavare la percentuale in peso delle diverse fasi cristalline all'aumentare dell'angolo di incidenza e quindi dello spessore indagato del campione. I valori ottenuti sono riportati in tabella 3.5 (da quest'analisi sono stati esclusi i campioni ottenuti con angolo di incidenza pari a 0,5° e 1° poiché troppo rumorosi gli spettri ottenuti).

	$\varphi = 10^\circ$	$\varphi = 5^\circ$	$\varphi = 3^\circ$	$\varphi = 2^\circ$
Kalsilite	30,4	33,9	42,3	36,6
Nefelina	40	37,9	26,7	30,3
Leucite	29,6	28,2	31	33,1

Tabella 3.5: Tabella riassuntiva delle frazioni cristalline in peso presenti nella superficie del materiale N3 dopo tempra e calcolate grazie al *software* Match 1.5[®].

Dai valori riportati in tabella 3.5, la percentuale di nefelina diminuisce al diminuire dell'angolo di incidenza. Infatti, un minor angolo di incidenza del raggio riduce lo spessore del *layer* superficiale indagato dall'analisi XRD. Essendo la tempra chimica un trattamento che porta a modificazioni soprattutto a livello superficiale, ecco spiegata la diminuzione della frazione ponderale di nefelina al diminuire dell'angolo di incidenza del raggio. D'altra parte, si nota dai valori in tabella 3.2, come la percentuale di kalsilite presente invece è maggiore negli strati superficiali, e diminuisce all'aumentare dell'angolo φ .

Compite queste analisi, si è passati ad indagare la superficie del pezzo temprato attraverso l'ESEM. In figura 3.15 sono riportati particolari, a diversi ingrandimenti, della superficie in cui si nota l'erosione causata dal trattamento di tempra.

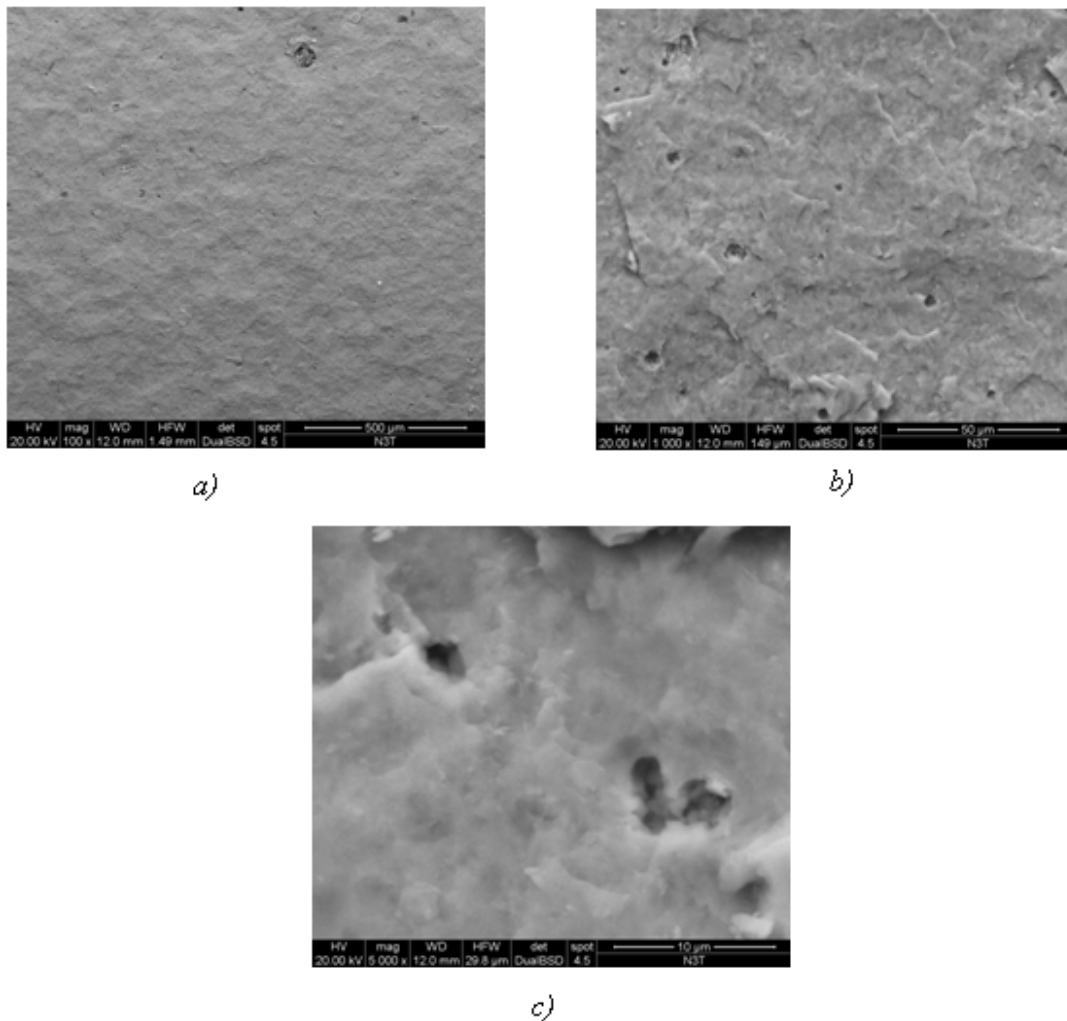


Figura 3.15: Particolari a diversi ingrandimenti (*a* 100x, *b* 1000x e *c* 5000x) della superficie temprata del campione N3.

I provini temprati sono stati testati a flessione in modo tale da verificare l'effetto di rafforzamento meccanico prodotto dalla tempra. Si sono eseguite delle prove di flessione a tre punti con una distanza di 14 mm fra gli appoggi, data la piccola dimensione dei provini sopravvissuti al trattamento di tempra, i cui risultati sono stati riportati in tabella 3.6.

CAMPIONE: N3 1h a 1080°C temprato 3h a 590°C						
N	m (g)	volume (mm ³)			F (N)	σ_3 (MPa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)		
1-1'	0,7337	32,45	2,470	3,165	108,400	81,7234639
2-2'	0,6863	34,42	2,060	2,995	44,800	32,1546517
3-3'	0,7783	31,67	2,185	3,420	80,600	60,0114291
4-4'	0,6941	33,65	1,805	3,250	65,400	48,4764153

$\sigma_{f,medio}$ (Mpa) = 55,5 ± 20,8

Tabella 3.6: Tabella riassuntiva dei valori ottenuti della resistenza flessionale a 3 punti sui diversi campioni realizzati dalla miscela di vetro N3 con trattamento di un ora a 1080°C e con un trattamento di tempra di 3 ore a 590°C.

Per poter confrontare i risultati ottenuti con le diverse prove a flessione a tre e a quattro punti, è stato d'aiuto lo studio svolto da George D. Quinn⁽¹⁰⁾. Il valore del modulo di Weibull viene così utilizzato per riuscire a confrontare le resistenze flessionali dei materiali ceramici ottenute con diverse configurazioni di carico. La formula utilizzata è :

$$\frac{\sigma_{f3}}{\sigma_{f4}} = \left(\frac{V_{E4}}{V_{E3}} \right)^{1/m} \quad 3.3$$

Dove:

- σ_{f3} è la resistenza flessionale ottenuta con una prova a tre punti
- σ_{f4} è la resistenza flessionale ottenuta con una prova a quattro punti
- V_{E4} è il volume effettivo della prova a quattro punti e calcolato, nel caso di una campione rettangolare da:

$$V_{E4} = \frac{V}{2} \left[\frac{(1 + 1/2 m)}{(m + 1)^2} \right] \quad 3.4$$

- V_{E3} è il volume effettivo della prova a quattro punti e calcolato, nel caso di una campione rettangolare da:

$$V_{E3} = \frac{V}{2(m+1)^2} \quad 3.5$$

- m è il modulo di Weibull calcolato nella prova a quattro punti

Utilizzando queste espressioni ed assumendo che il modulo di Weibull rimanga sempre lo stesso, si calcola, utilizzando le espressioni appena elencate, un valore di σ_f equivalente per la prova a flessione a tre punti pari a 43,46 MPa. Questo valore è piuttosto basso, soprattutto se confrontato con i 88,5 MPa che erano stati ottenuti dalla prova di flessione sul provino tal quale. Questo dimezzamento del valore della resistenza a flessione è dovuto molto probabilmente all'azione dello ione potassio che va a tensionare e creare dei vuoti nella struttura della nefelina sodica presente. Il fatto che la nefelina non sia sufficientemente potassica non favorisce la diffusione degli ioni K^+ che, avendo dimensioni maggiori, vanno a tensionare la struttura cristallina ed a creare dei vuoti, abbassandone così le prestazioni meccaniche. Proprio il fatto di non avere una nefelina sufficientemente potassica non permette inoltre di protrarre il trattamento in sali fusi per un tempo maggiore delle tre ore.

La presenza di questa fase, a maggioranza sodica, probabilmente è dovuta alla composizione del vetro ed alla velocità del processo di sinterizzazione, che non fornisce al potassio il tempo necessario per diffondere. L'ottenimento di valori di resistenza a flessione non particolarmente elevati inoltre è da imputare anche alla presenza di una discreta porosità residua nel materiale. I vuoti presenti infatti, che derivano dal processo di sintercristallizzazione, svolgono l'azione di concentrazione delle tensioni, andando così ad abbassare la resistenza del materiale e a creare una notevole dispersione dei valori ottenuti.

3.4 Vetroceramiche ottenute da N3 e vetro soda-lime

Per cercare di ovviare alla presenza di una porosità residua all'interno del materiale si è passati a realizzare un compatto in cui il 10% in peso della polvere fosse costituito da vetro soda lime (SL) e il restante 90% da polvere ottenuta dalla composizione N3.

Questa nuova formulazione è stata realizzata dato che il vetro soda lime (il comune vetro silico-sodico-calcico la cui composizione è indicata in tabella 3.7) ha una temperatura di cristallizzazione maggiore rispetto al vetro N3 e presenta così una fase viscosa

nell'intervallo di temperature in cui viene svolto il processo di sintercristallizzazione. Questa fase viscosa andrà quindi a favore il processo di sinterizzazione per flusso viscoso, eliminando parte della porosità residua presente nel materiale.

COMPOSIZIONE VETRO SODA LIME	
SiO ₂	71 ÷ 75 %
Na ₂ O	12 ÷ 16 %
CaO	10 ÷ 15 %

Tabella 3.7: Percentuali in peso delle composizione del vetro silico sodico calcico

L'aspetto negativo di tale composizione è l'aggiunta di ossido di sodio alla polvere. Tale ossido infatti favorirà la costituzione di una fase cristallina a base di nefelina sodica, poco adatta quindi a sostenere il successivo trattamento di scambio ionico prodotto dalla tempra in sali fusi.

3.4.1 Determinazione della densità

Come temperatura di trattamento per questa nuova formulazione, è stata scelta quella che aveva dato i migliori risultati per la miscela N3. Si è quindi eseguito il trattamento di sintercristallizzazione a 1080°C sia tramite un trattamento *flash*, ovvero introducendo il campione del forno quando questo è già in temperatura, sia tramite una velocità di salita del forno di 40°C/min. Vengono riportati in tabella 3.8 i risultati di densità ottenuti.

CAMPIONE	TEMPERATURA TRATTAMENTO (°C)	TEMPO (h)	VELOCITA' RISCALDAMENTO (°C/min)	DENSITA' (g/cm ³)
1	1080	1	<i>flash heating</i>	2,53 ± 0,03
2	1080	1	40	2,58 ± 0,04

Tabella 3.8: Valori delle densità, con relative deviazioni standard in funzione delle temperatura di trattamento e del tempo di mantenimento e della velocità di riscaldamento.

Come si vede non vi è un sostanziale aumento della densità rispetto ai test precedentemente eseguiti. Con il trattamento realizzato con una velocità di riscaldamento

di 40°C si ha un incremento, che si attesta di solo un punto percentuale, rispetto alla densità ottenuta con il trattamento flash della miscela N3.

3.4.2 Determinazione della porosità

Dato che, come è stato notato nel precedente paragrafo, la densità più elevata si è riscontrata nel campione ottenuto con una velocità di riscaldamento di 40°C e tempo di trattamento di un'ora a 1080°C, si è determinata la porosità che tale campione presenta.

Questa analisi è stata compiuta andando ad elaborare con il *software* ImageJ le immagini ottenute a microscopio ottico della superficie lucidata del campione. In figura 3.16 viene riportato un esempio di immagine ottenuta e elaborata per ottenere un'immagine in bianco e nero.

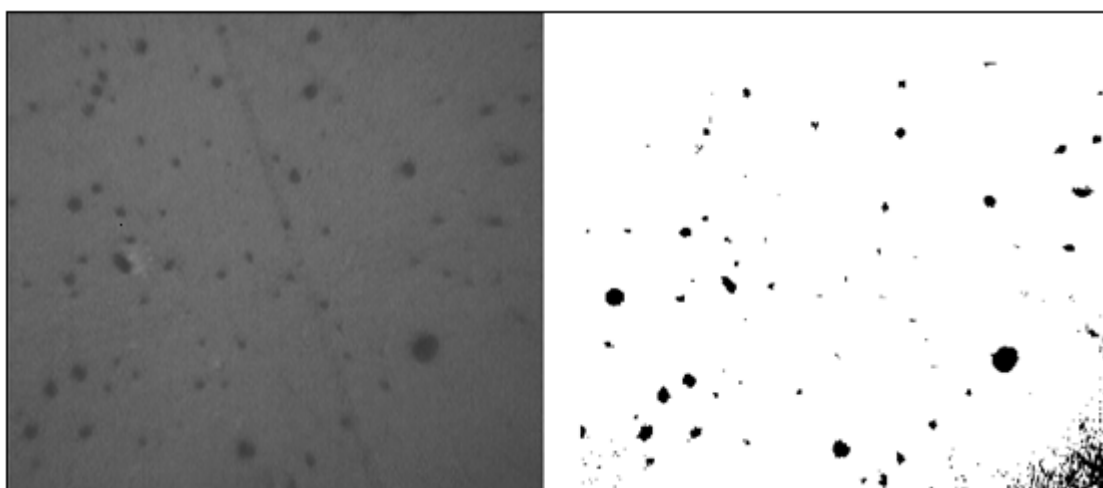


Figura 3.16: Immagine della superficie ottenute a OM (a sinistra) ed elaborate con il *software* ImageJ® (sulla destra)

Andando quindi ad analizzare le immagini ottenute in bianco e nero si ha una stima della porosità residua presente nel campione. Per avere un dato statisticamente valido si è fatta una media su dieci immagini ottenute a microscopio, ed ottenendo una porosità media di $2,3 \pm 0,5$ %.

Anche per quanto riguarda la porosità, l'introduzione nella miscela di una frazione di vetro silico-sodico-calcico non ha portato gli effetti desiderati. Il valore della porosità residua infatti è del tutto simile a quello ricavato per il provino N3.

3.4.3 Determinazione delle fasi cristalline presenti

L'ulteriore passo nel processo di caratterizzazione della vetroceramica è stato quello di andare ad indagare quali fasi cristalline si sono formate a seguito del trattamento termico. Ricordiamo che lo scopo è quello di ottenere una nefelina potassica, in modo tale che il reticolo cristallino potesse supportare il successivo trattamento di tempra. La composizione del vetro di partenza però, data l'ulteriore introduzione di ossido di sodio tramite in vetro soda lime, faceva supporre la cristallizzazione di una nefelina sodica, nonostante la velocità di riscaldamento più lenta eseguita per il trattamento.

In figura 3.17 è riportata l'analisi effettuata con il software Match 1.5[®].

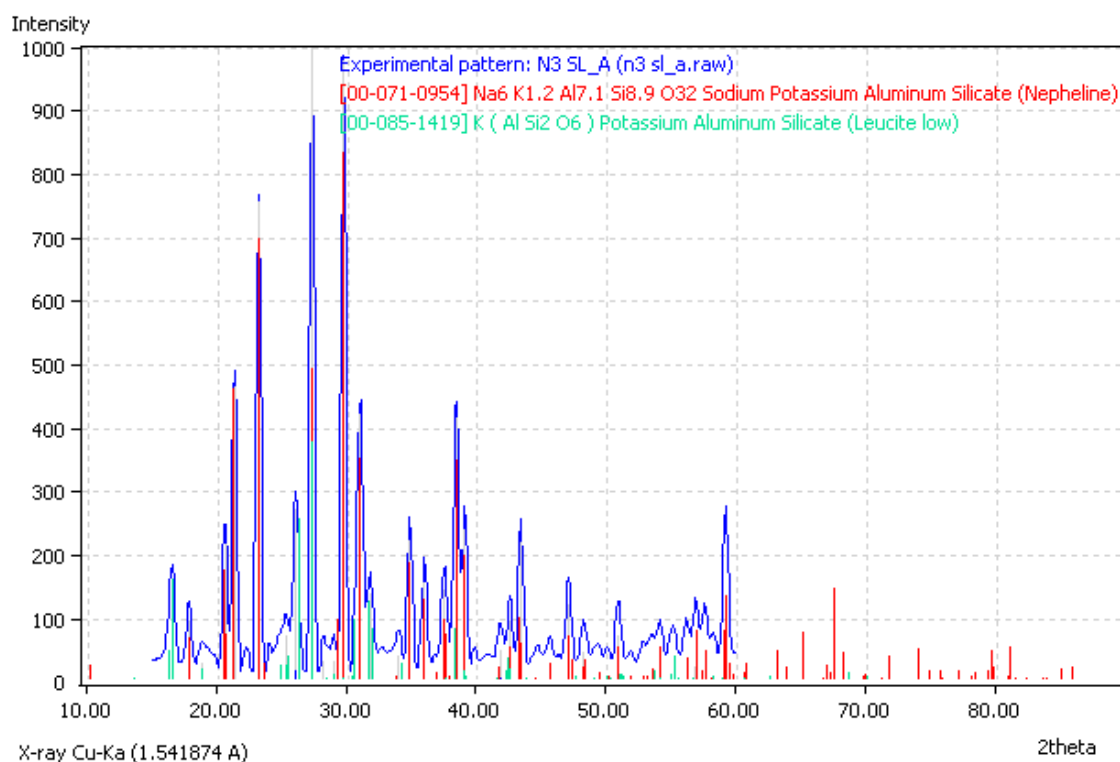


Figura 3.17: Grafico ottenuto dall'analisi delle fasi cristalline presenti nel campione con il *software* Match. Come si vede i picchi presenti nel campione sono perfettamente coincidenti sovrapponibili a quelli della nefelina sodico potassica e della leucite.

L'aggiunta del 10% in peso di vetro soda lime crea un aumento della cristallizzazione del materiale e i cristalli che si formano sono più grossolani, data la maggiore ampiezza dei picchi rispetto a quanto ottenuto con il campione costituito solamente dalla miscela N3. Questo confronto è sottolineato del grafico di figura 3.18. In figura è possibile notare inoltre come il campione costituito dalla miscela N3 e SL sia presente un numero

maggiore di picchi dati dalla presenza della fase cristallina leucite, come evidenziato in figura 3.17.

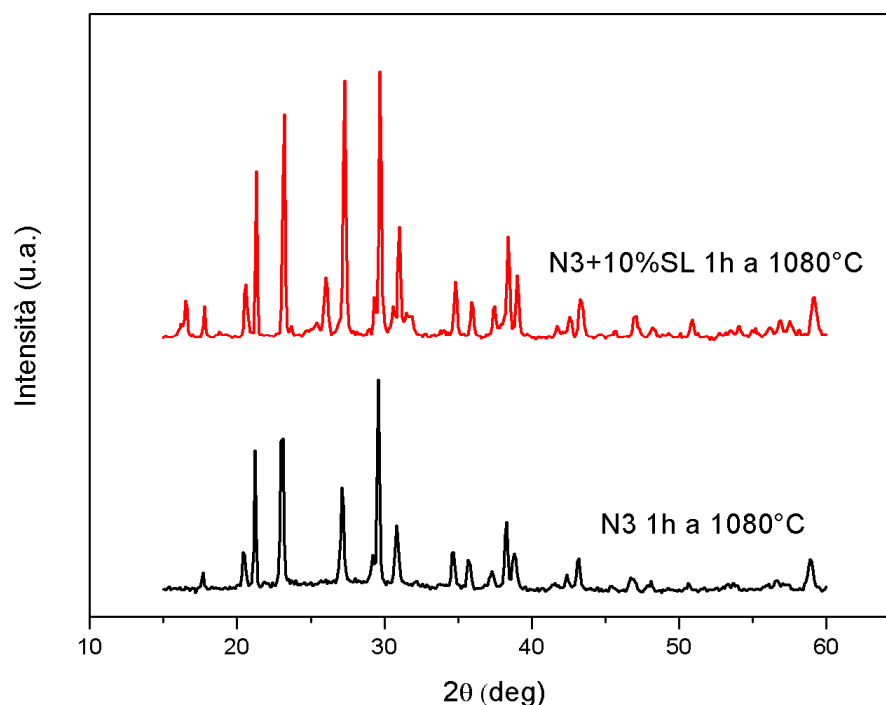


Figura 3.18: Confronto fra i diffrattogrammi ottenuti per la vetroceramica ottenuta da N3 come precursore (nera) e da N3+10% SL come precursore (rossa).

3.4.4 Trattamento tempra chimica

Il campione, ottenuto dalla miscela di partenza N3 con l'aggiunta de 10% in peso di vetro soda lime, dopo aver subito il trattamento termico di un ora a 1080°C con velocità di riscaldamento di 40°C/min è stato sottoposto a tempra chimica. Come facilmente prevedibile, il campione è stato completamente polverizzato nel giro di un paio d'ore. Infatti, come era stato rilevato dall'analisi XRD, parte della frazione cristallina presente è costituita da nefelina sodica, poco adatta quindi a dare luogo allo scambio ionico fra Na^+ e K^+ per la ristrettezza degli spazi interstiziali. Il potassio, presente nella miscela di polveri iniziale, v' per la maggior parte a costituire la fase cristallina leucite e non è quindi disponibile per allargare le maglie del reticolo cristallino della nefelina. L'allargamento del reticolo cristallino di nefelina da parte dello ione K^+ , favorirebbe infatti il successivo ingresso di tale ione proveniente dal bagno di sali fusi.

3.5 Vetroc ceramiche ottenute dal vetro N4

Grazie alle precedenti prove realizzate si è giunti alla conclusione che è necessario ottenere una vetroceramica a base di nefelina potassica e con una minima porosità residua affinché questa riesca a tenere il trattamento di tempra chimica.

Si è così passati ad una nuova formulazione del vetro precursore. Alla formulazione del vetro N3, riportata in tabella 3.1, è stata aumentata, del 10% in termini molari, la frazione degli ossidi alcalini, ottenendo così una miscela costituita dalle seguenti frazioni ponderali, riassunte nella tabella 3.9.

<i>VETRO N3</i>		<i>VETRO N4</i>	
SiO ₂	44,4	SiO ₂	43,455
Al ₂ O ₃	33,9	Al ₂ O ₃	33,230
Na ₂ O	11,3	Na ₂ O	12,184
K ₂ O	10,4	K ₂ O	11,130

Tabella 3.9: Fazioni ponderali delle diverse composizioni di vetro N3 e N4, ottenuto quest'ultimo aggiungendo il 10% della frazione molare di ossidi alcalini.

Ottenuta questa nuova formulazione si è quindi realizzata la frittta del vetro N4, avendo prima fuso le materie prime ponendole in forno a 1600°C per un'ora.

La frittta ottenuta, con raffreddamento per *shock* termico in acqua, è stata quindi macinata in mulino e setacciata. Con la frazione più fina ottenuta, di dimensioni inferiori ai 38 μm, si sono quindi realizzati i provini necessari per la successiva fase di caratterizzazione fisica e meccanica.

3.5.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione

Per avere informazioni circa la temperatura di cristallizzazione del vetro N4 è stata eseguita una DTA su una frazione più fine di polvere ottenuta dalla setacciatura. Nel grafico in figura 3.19 è stata riportata la curva ottenuta. Come si vede dalla figura, è chiaramente distinguibile e molto accentuato il picco esotermico che indica la temperatura di cristallizzazione del materiale, che è di 1000°C. Il vetro in esame ha quindi una notevole facilità a cristallizzare e tale aspetto deve essere tenuto in considerazione nella fase di realizzazione del compatto tramite la sintercristallizzazione delle polveri.

Inoltre è stato individuato il punto di flesso della curva che indica la temperatura di transizione vetrosa del vetro N3.

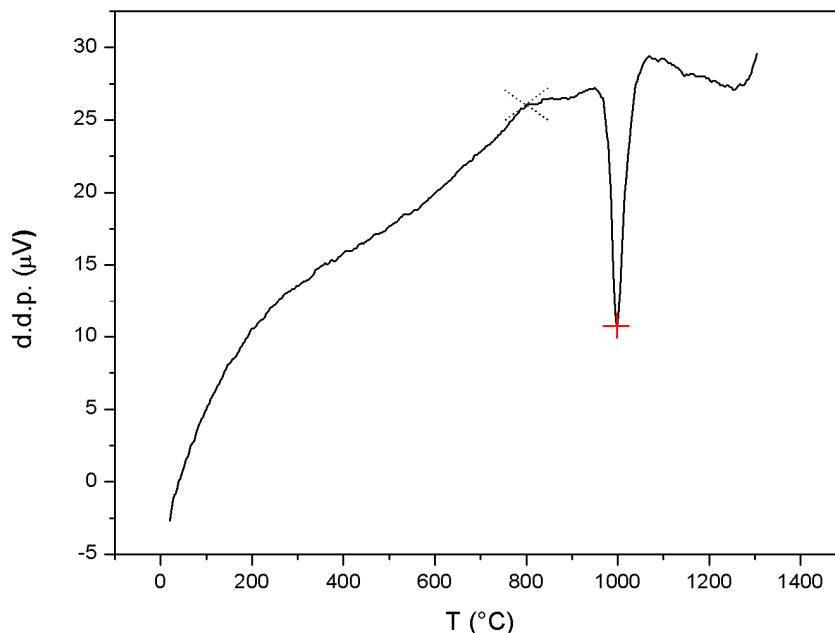


Figura 3.19: Curva DTA ottenuta per il vetro di miscela N4. Si nota il picco esotermico a 1000°C ed il punto di flesso che indica la temperatura di transizione vetrosa del vetro

Per individuare in modo più preciso il valore della temperatura di transizione vetrosa è stato fatto uno studio delle derivate, di primo e secondo ordine della curva (figura 3.20). Il punto di flesso, in cui si annulla la derivata seconda, è a 800°C. L'intervallo di temperature in cui è possibile realizzare una sinterizzazione per flusso viscoso è quindi:

$$\Delta T = T_c - T_g = 1000 - 800 = 200^\circ\text{C} \quad 3.6$$

Questo intervallo è minore, di oltre cento gradi, rispetto a quello calcolato in precedenza per il vetro N3. Un intervallo così ristretto di temperature in cui avviene lo scorrimento viscoso senza che il materiale cristallizzi, può causare la mancata chiusura della porosità residua da parte del fuso.

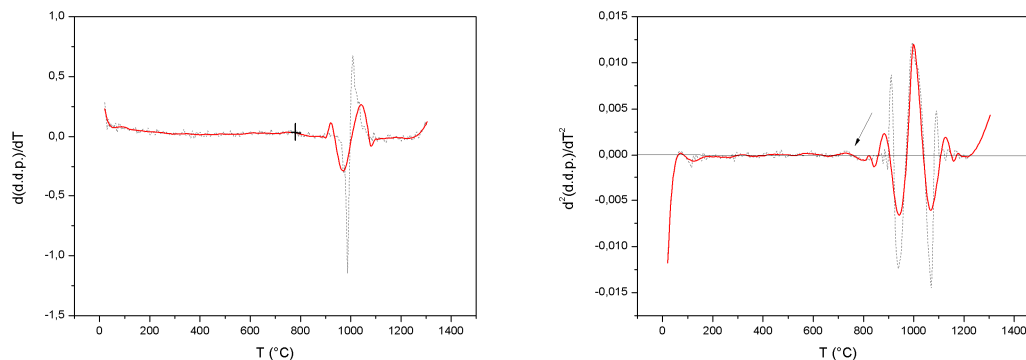


Figura 3.20: Derivata prima (a sinistra) e seconda (a destra) della curva ottenuta per la DTA della composizione di vetro N4. È stato evidenziato in figura il punto corrispondente alla T_g del vetro.

3.5.2 Determinazione della densità

Dai test svolti in precedenza su altre formulazioni, si è visto che il bilanciamento ottimale fra sinterizzazione e cristallizzazione avveniva svolgendo il trattamento termico alla temperatura di cristallizzazione del vetro in esame. I provini realizzati con la miscela N4 sono stati così sintercristallizzati alla temperatura di 1000°C, raggiunta con una velocità di 40°C/min e con un tempo di mantenimento sia di una che di due ore. In tabella 3.10 vengono riportati i risultati delle densità ottenute.

CAMPIONE	TEMPERATURA TRATTAMENTO (°C)	TEMPO (h)	VELOCITA' RISCALDAMENTO (°C/min)	DENSITA' (g/cm ³)
1	1000	1	40	2,47 ± 0,06
2	1000	2	40	2,51 ± 0,09

Tabella 3.10: Valori delle densità, con relative deviazioni standard in funzione delle temperatura di trattamento e del tempo di mantenimento e della velocità di riscaldamento.

I valori di densità ottenuti, non molto elevati, fanno supporre la presenza di una notevole porosità residua all'interno del materiale. Tale porosità è da imputare alla crescita, termodinamicamente favorita, dei nuclei cristallini che ostacola così il flusso viscoso del materiale che non riesce così ad eliminare le porosità interparticellari.

Per le successive analisi verrà utilizzato il campione ottenuto dal trattamento termico alla temperatura di 1000°C con un tempo di mantenimento di due ore dato che con questo trattamento si sono ottenuti i valori più elevati di densità.

3.5.3 Determinazione della porosità

Per determinare la porosità residua presente nel materiale sono state prese immagini relative alla superficie lucidata di questo ed in seguito analizzate grazie al *software* ImageJ. Sono state analizzate una decina di immagini, di cui un esempio è in figura 3.21, arrivando così a determinare una porosità residua pari al $3,8 \pm 0,9$ % per il campione che ha subito il trattamento di due ore.

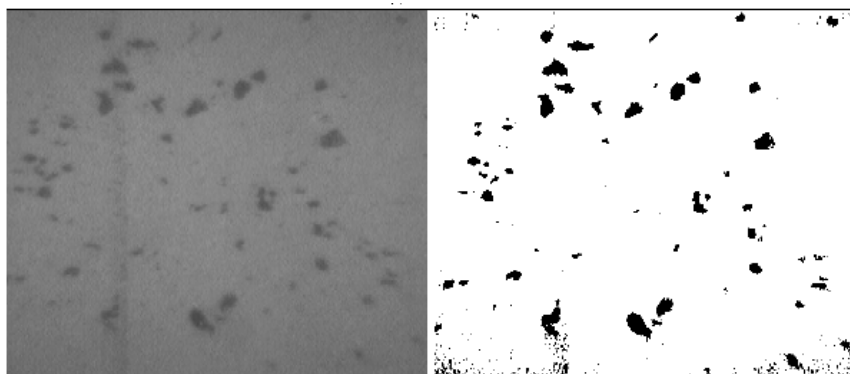


Figura 3.21: Immagini della superficie ottenute a OM (a sinistra) ed elaborate con il *software* ImageJ® (sulla destra).

Come si vede dall'immagine 3.21 sono rimasti nel sinterizzato un numero elevato di pori anche di grandi dimensioni. Probabilmente tali pori sono dovuti al piccolo intervallo di temperature disponibili fra la T_c e la T_g del vetro N4, che non consente la chiusura dei pori da parte del flusso viscoso. Questa notevole porosità residua del sinterizzato si nota ancor più chiaramente dalle immagini ottenute con l'ESEM e riportate in figura 3.22.

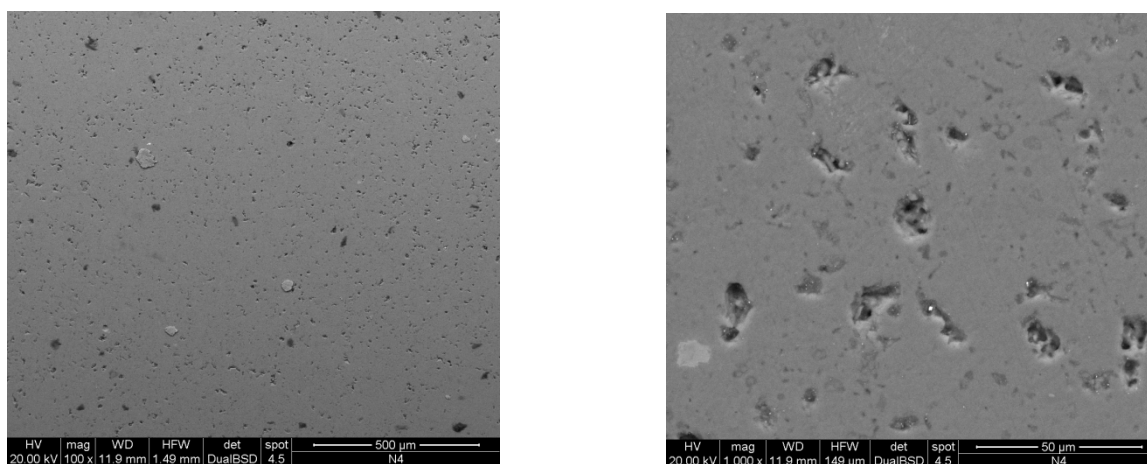


Figura 3.22: Immagini a diversi ingrandimenti (100x a sinistra e 1000x a destra) della superficie del campione in vetroceramica con precursore la miscela di vetro N4 ottenuto con un trattamento di 2h a 1000°C .

Il campione che ha subito il trattamento termico di un'ora, come ci si poteva aspettare vista la bassa densità misurata, manifesta una porosità residua ancor più marcata, pari a $5,6 \pm 0,9\%$.

3.5.4 Determinazione delle fasi cristalline presenti

L'ulteriore passo nel processo di caratterizzazione della vetroceramica è stato quello di andare ad indagare quali fasi cristalline si fossero formate a seguito del trattamento termico. In figura 3.23 è riportata l'analisi effettuata con il *software* Match 1.5[®].

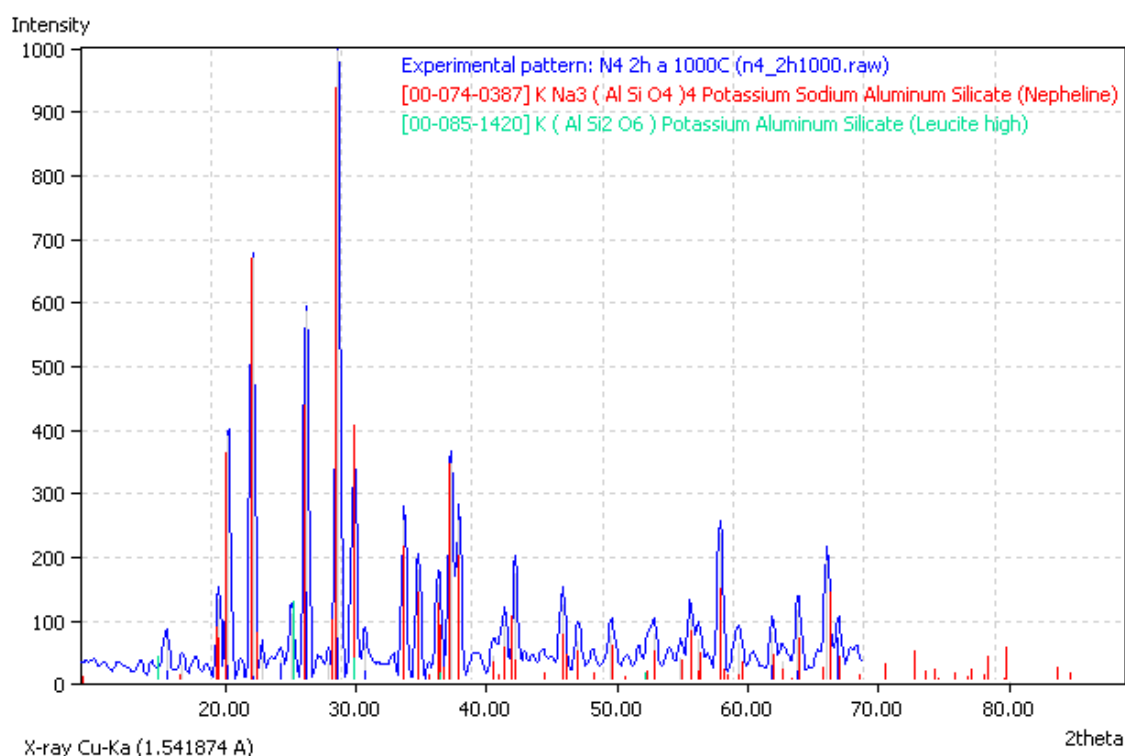


Figura 3.23: Grafico ottenuto dall'analisi delle fasi cristalline presenti nel campione con il *software* Match. Come si vede i picchi presenti nel campione sono perfettamente coincidenti sovrapponibili a quelli della nefelina potassica e della leucite.

Come si vede dalla figura le fasi che hanno cristallizzato durante il trattamento termico sono costituite da nefelina a carattere potassico e leucite. Dall'analisi quantitativa realizzata sempre grazie al *software* Match 1.5[®] si stima che la frazione di nefelina rappresenta circa il 95,7% della fase cristallizzata.

In figura 3.24 vengono messi a confronto gli spettri ottenuti con il trattamento termico di una e di due ore. Dando maggior tempo al flusso viscoso per andare a chiudere le porosità ed aumentare quindi la densità del compatto, si ottiene contemporaneamente una minore cristallizzazione, con picchi meno intensi.

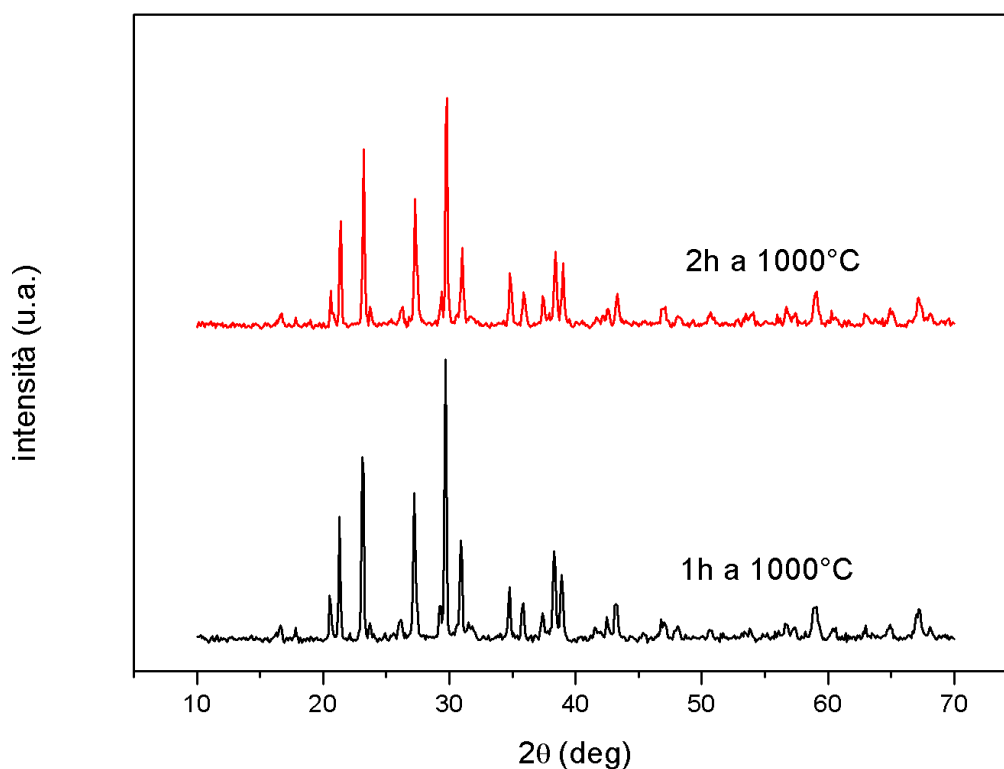


Figura 3.24: Confronto fra i diffrattogrammi ottenuti per la vetroceramica ottenuta da N4 come precursore a seguito del trattamento termico di un'ora (nero) e di due ore (rosso) a 1000°C.

3.5.5 Caratterizzazione meccanica

Nonostante l'elevata porosità residua del materiale, ottenuto con un trattamento termico di due ore alla temperatura di 1000°C, si è passati ad una sua caratterizzazione meccanica realizzando provini adeguati a tale scopo. Le caratteristiche meccaniche delle vetroceramiche infatti, essendo materiali fragili, vengono notevolmente peggiorate qualora vi sia una elevata porosità interna nel materiale.

Vengono riportati in tabella 3.11 i valori ottenuti sui vari provini testati.

CAMPIONE: N4 vsalita=40°C/min per 2h a 1000°C								
N	massa (gr)	volume (mm ³)			freq risonanza (Hz)	E (GPa)	F (N)	σ_f (Mpa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)				
1-1'	0,545	43,610	1,867	2,653	9100	104,503	29,500	67,006
2-2'	0,453	39,570	2,150	2,490	11900	135,85	36,600	66,777
3-3'	0,504	26,180	2,740	2,860	20200	61,5045	55,200	53,987
4-4'	0,320	30,930	1,497	2,750	15700	125,702	19,800	67,500
5-5'	0,256	23,050	1,985	2,290	20400	72,067	27,900	64,933
6-6'	0,502	39,690	2,237	2,267	8810	90,068	28,300	52,410
7-7'	0,416	22,590	2,443	3,243	25400	65,069	-	-
8-8'	0,305	17,410	2,247	3,287	-	-	-	-
9-9'	0,335	16,240	2,755	3,280	-	-	-	-
10-10'	0,352	21,300	2,205	3,235	30500	92,186	-	-
$E_{\text{medio}} = 93,4 \pm 29,4$								
$\sigma_{f,\text{medio}} = 61,2 \pm 24,3$								

Tabella 3.11: Tabella riassuntiva dei valori ottenuti per il modulo elastico e la resistenza flessionale sui diversi campioni realizzati dalla miscela di vetro N4 con trattamento di un 2h a 1000°C.

Il valore del modulo elastico medio ottenuto, sfruttando la frequenza di risonanza, è di $93,4 \pm 29,4$ GPa, mentre il valore del carico di rottura $\sigma_{f,\text{medio}}$ è di $61,2 \pm 24,4$ MPa. Come si vede dai risultati, il valore della deviazione standard delle prove effettuate, identificativo dell'errore commesso, è molto grande e questo proprio perché il comportamento fragile dei materiali vetroceramici è notevolmente influenzato da difetti e porosità presenti nel pezzo.

Dato che l'approccio più usato, per descrivere la resistenza di un materiale ceramico, è la distribuzione di Weibull si è voluto calcolare anche in questo caso il valore del modulo di Weibull m per la serie di provini testati. Per calcolarlo si sono quindi ordinati i valori di resistenza ottenuti dalla prova di flessione dei N campioni ($N = 6$ nel nostro caso), si è quindi calcolata la probabilità di sopravvivenza del j -esimo campione S_j attraverso la formula 3.1 e quindi tutti i valori necessari riportati in tabella 3.12.

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln (1/S_j)]$
1	0,891	52,410	3,959	-2,156
2	0,734	53,987	3,989	-1,175
3	0,578	64,933	4,173	-0,602
4	0,422	66,777	4,201	-0,147
5	0,266	67,006	4,205	0,282
6	0,109	67,500	4,212	0,794

Tabella 3.12: Valori calcolati per la statistica di Weibull relativi alla prova di flessione in quattro punti dei provini N4.

Inserendo in un grafico in ordinata il $\ln[\ln(1/S_j)]$ ed in ascissa il $\ln(\sigma_j)$ e interpolando linearmente i punti ottenuti, si può ricavare la pendenza della curva che corrisponde al modulo di Weibull m pari a 8,27 in questo caso, come mostrato in figura 3.25.

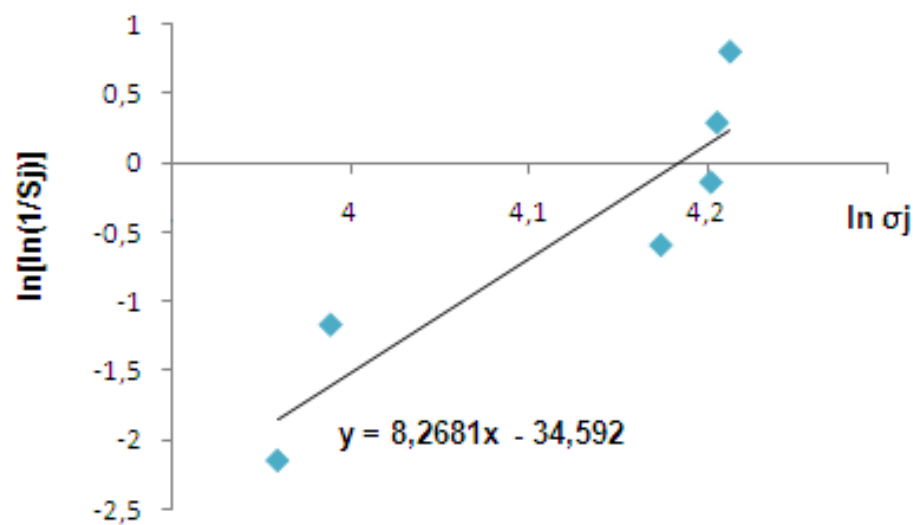


Figura 3.25: Grafico in cui vengono visualizzati i punti ottenuti dai dati in tabella 3.12 e la retta viene tracciata interpolando linearmente questi. La pendenza di tale retta corrisponde al modulo di Weibull m .

3.5.6 Trattamento tempra chimica

Terminata la caratterizzazione fisica e meccanica della vetroceramica realizzata, si è provato a testarla a tempra chimica. Come prevedibile il materiale, a causa della notevole porosità residua presente, non riesce a sostenere lo scambio ionico in sali fusi. Questo perché l'ingresso del potassio crea sforzi, superiori alla resistenza intrinseca del materiale, in corrispondenza dei vuoti. I pori infatti, essendo luogo di concentrazione degli sforzi, sono punti predisposti per innesco della frattura.

Capitolo 4

Vetroceramiche a base di nefelina da vetro da rifiuti

In questo capitolo verranno illustrati gli studi eseguiti per ottenere materiali vetroceramici a base di nefelina, partendo dal vetro recuperato dagli schermi degli apparecchi elettronici dismessi, aventi il tubo a raggi catodici.

4.1 Introduzione

Il problema dello smaltimento dei rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) è emerso timidamente, a partire dall'inizio degli anni '90, quando una accresciuta coscienza ambientale ha imposto una maggior attenzione verso i principali flussi di rifiuti, ed è andato mano a mano crescendo con lo sviluppo delle tecnologie informatiche e con la ricchezza del Paese. Oggi questo problema ha acquisito maggior spessore, diventando oggetto di una specifica direttiva comunitaria, 2002/96/CE, che è intervenuta a fissare norme e responsabilità sulla gestione del fine vita delle apparecchiature elettriche ed elettroniche.

La maggior percentuale dei RAEE, circa l'80%, è rappresentata da televisori e computer, la cui operatività funzionale è stimata attorno a 10 e 4 anni rispettivamente, contenenti il tubo a raggi catodici o cinescopio, in figura 4.1, che rappresenta i due terzi dell'intero peso di un televisore o di un monitor ed è costituito per l' 85% da vetro ⁽¹¹⁾.

A fronte di un incremento annuo dei materiali hi-tech dismessi tre volte superiore a quello del rifiuto urbano, e grazie ai materiali pregiati che li costituiscono (metallo, plastica, vetro e cavi), diventa consigliabile il recupero di tali rifiuti per motivi di convenienza economica.

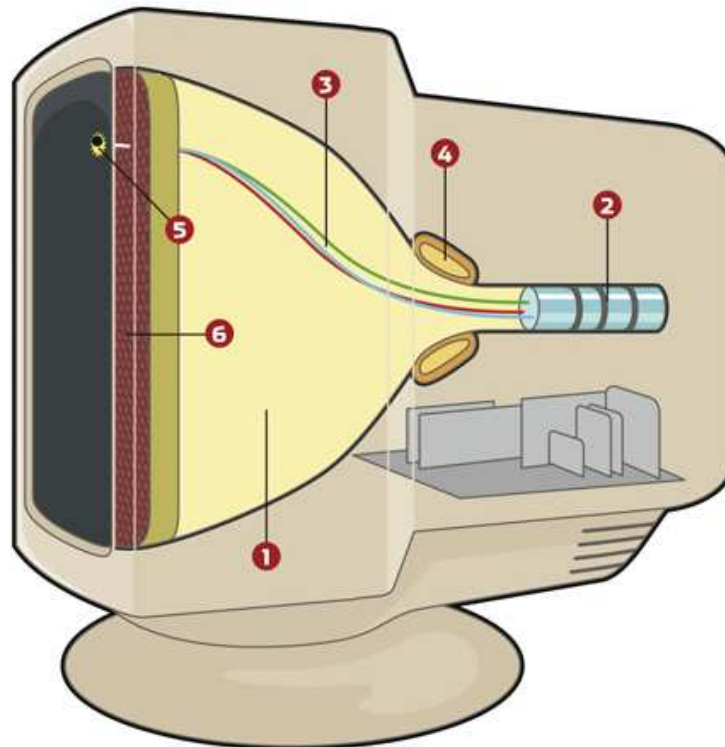


Figura 4.1: Schema illustrativo monitor con tubo a raggi catodici. In figura vengono indicati con i seguenti numeri: 1-tubo di vetro 2-cannone elettronico 3-fascio elettronico 4-elettromagneti 5-schermo 6-shadow mask

A differenza del riciclo di plastiche, metalli ed altri componenti, il riciclo del vetro del tubo catodico (vetro CRT) è alquanto problematico poiché si tratta di vetri contenenti anche elementi pericolosi, come piombo ed altri metalli pesanti, tali da impedire un loro riciclo come rottame. Nell'industria ceramica però, la limitazione sul contenuto di metalli pesanti non è così restrittiva come per l'industria del vetro, pertanto sono potenzialmente utilizzabili i vetri CRT per la produzione di vetroceramiche.

4.2 Vetroceramiche ottenute dal vetro N5

Vista la sempre più incombente necessità di un corretto smaltimento e riciclo dei apparecchiature RAEE, si è pensato di utilizzare il vetro degli schermi per produrre vetroceramiche a base di nefelina. La composizione, data in percentuali ponderali, del vetro che costituisce i pannelli delle apparecchiature a tubo catodico è riportata in tabella 4.1.

VETRO PANNELLI CRT	
SiO ₂	62,0
Al ₂ O ₃	3,2
Na ₂ O	8,4
K ₂ O	6,3
MgO	1,1
CaO	1,8
BaO	12,6
SrO	4,7

Tabella 4.1: Frazioni ponderali relative alla composizione del vetro che costituisce gli schermi delle apparecchiature con CRT

Come vetro di riferimento, per la produzione del vetro di partenza, è stata presa la composizione della vetroceramica commerciale a base di nefelina Centura^{® (6)}, riportata in tabella 4.2, privata però dell'ossido di titanio TiO₂ e di arsenico As₂O₃. Questa correzione nella formulazione è stata fatta perché il processo di sintecristallizzazione che si andrà a realizzare non necessita né si un agente che favorisce la nucleazione, qual è TiO₂ né dell'azione affinante svolta dall'ossido di arsenico As₂O₃.

CENTURA[®]		VETRO OBIETTIVO	
SiO ₂	43,3	SiO ₂	46,8
Al ₂ O ₃	29,8	Al ₂ O ₃	32,2
Na ₂ O	14,0	Na ₂ O	15,1
BaO	5,5	BaO	5,9
TiO ₂	6,5	TiO ₂	-
As ₂ O ₃	0,9	As ₂ O ₃	-

Tabella 4.2: Frazioni ponderali relative alla composizione della vetroceramica commerciale Centura[®] ed del vetro obiettivo, una sua normalizzazione eliminate le frazioni di TiO₂ e di As₂O₃.

Per ottenere una composizione che fosse quanto più vicina possibile a quella del vetro obiettivo, indicata in tabella 4.2, si è partiti da materie prime quali vetro dei pannelli CRT, quarzo, allumina e carbonati di sodio e potassio.

Si è così impostato il sistema 4.2 per ottenere le frazioni ottimali di tali materie prime per avvicinarsi, quanto più possibile, alla composizione molare del vetro obiettivo. Il

sistema è stato risolto imponendo inoltre, come vincolo, che il rapporto molare fra soda Na_2O e potassa K_2O pari a:

$$\frac{x_{\text{Na}_2\text{O}}}{x_{\text{K}_2\text{O}}} = \frac{14,41}{8,66} = 1,664 \quad 4.1$$

Il valore di questo rapporto molare lo si vuole pari a quello presente del vetro di composizione N4 (§ 3.4). Questo perché la presenza di tale rapporto fra gli ossidi alcalini, come visto dagli esperimenti condotti, ha dato origine ad una nefelina a carattere potassico in seguito al trattamento di sintercristallizzazione.

Si è quindi impostato il seguente sistema, cercando la soluzione che meglio approssimasse la composizione di vetro voluta.

$$\left\{ \begin{array}{l} 46,76 = x_{\text{CRT}} \cdot 61,9 + x_{\text{SiO}_2} \cdot 100 \\ 32,18 = x_{\text{CRT}} \cdot 3,15 + x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 100 \\ 17,72 = x_{\text{CRT}} \cdot 3,15 + x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 100 \\ x_{\text{CRT}} \cdot 8,4 + x_{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 100 = 1,663 (x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot 100) \\ x_{\text{CRT}} + x_{\text{SiO}_2} + x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + x_{\text{Na}_2\text{O}} + x_{\text{K}_2\text{O}} = 1 \end{array} \right. \quad 4.2$$

Dove:

- x_{CRT} è la frazione derivante dai pannelli delle apparecchiature CRT
- x_{SiO_2} è la frazione ottenuta da quarzo
- $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ è la frazione ottenuta da allumina in polvere
- $x_{\text{Na}_2\text{O}}$ $x_{\text{K}_2\text{O}}$ sono le frazioni ottenute rispettivamente dal carbonato di sodio e di potassio.

Dal sistema 4.2 si ottengono le seguenti frazioni che ottimizzano la miscela del vetro di partenza, riportate in tabella 4.3:

x_{CRT}	0,6
x_{SiO_2}	0,1
$x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,2
$x_{\text{Na}_2\text{O}}$	0,048
$x_{\text{K}_2\text{O}}$	0,052

Tabella 4.3: Vengono riportate le frazioni ottimali calcolate dal sistema 4.2.

Una volta ottenute le frazioni di materie prime da utilizzare, si è quindi passati alla realizzazione del vetro N5, la cui composizione, in frazioni ponderali è riportata in tabella 4.4.

<i>VETRO N5</i>	
SiO ₂	47,185
Al ₂ O ₃	21,891
Na ₂ O	9,842
K ₂ O	8,982
MgO	0,630
CaO	1,071
BaO	7,563
SrO	2,836

Tabella 4.4: Frazioni ponderali relative alla composizione del vetro di miscela N5

Le miscela ottenuta è stata sottoposta ad un trattamento di calcinazione a 1500°C per un ora, in modo tale da eliminare le sostanze volatili come la CO₂. La polvere calcinata è stata fusa portando il forno a 1600°C per un paio d'ore. Si è quindi ottenuta la fritta raffreddando il fuso per shock termico in acqua. La fritta di vetro N5 è stata poi macinata e setacciata per ottenere la frazione fine di polveri, di dimensioni inferiori ai 38 µm, necessarie per la successiva realizzazione dei campioni da sinterizzare.

4.2.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione

Per poter individuare la temperatura di cristallizzazione del vetro N5, è stata eseguita un'analisi DTA sulla frazione più fine di polvere ottenuta. La curva ottenuta è riportata in figura 4.2.

Come si vede dalla curva in figura 4.2 sono presenti qui due picchi esotermici, che indicano la cristallizzazione di due diverse fasi cristalline.

Per un'analisi più approfondita è stato realizzato uno studio della derivata prima e seconda della curva, in modo da individuare più chiaramente la temperatura di transizione vetrosa del vetro N5. Tale temperatura infatti coincide con il punto di flesso della curva.

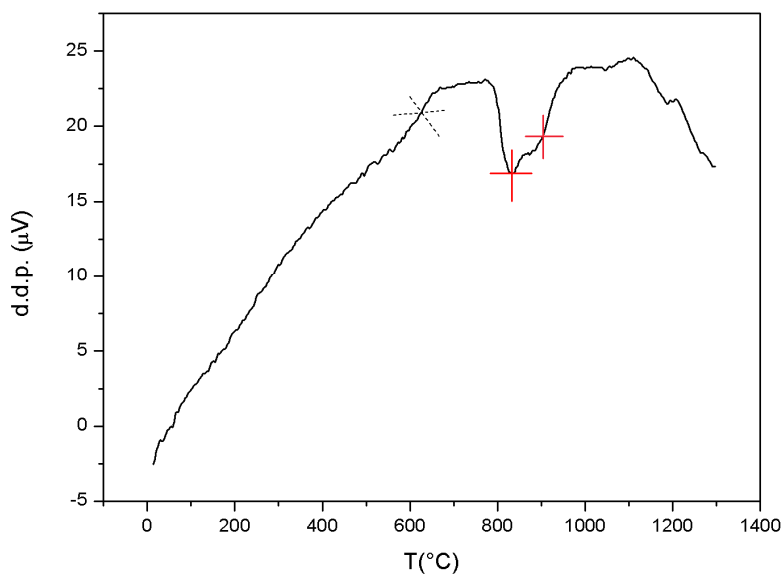


Figura 4.2: Curva DTA ottenuta per il vetro di composizione N5. Sono presenti due picchi esotermici di cristallizzazione a 840°C e 900°C ed la T_g si attesta intorno ai 620°C.

I grafici ottenuti dallo studio delle derivate, di primo e secondo ordine, sono riportati in figura 4.3.

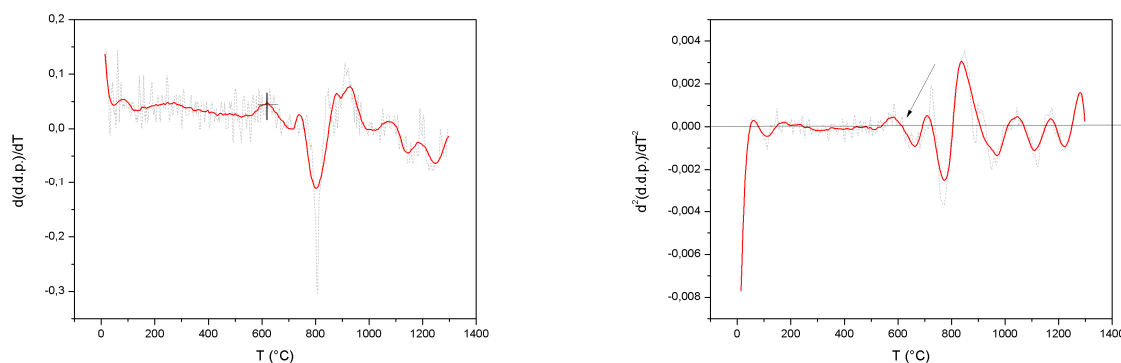


Figura 4.3: Studio della derivata prima (a sinistra) e seconda (a destra) della curva DTA in figura 4.2 per individuare il punto flesso corrispondente alla T_g del vetro N5.

I picchi relativi alle temperature di cristallizzazione sono collocati rispettivamente a 840°C e 900°C. La temperatura di transizione vetrosa, punto in cui la curva ha un flesso, è a 620°C. L'intervallo in cui avviene la sinterizzazione per flusso viscoso è quindi di:

$$\Delta T = 840 - 620 = 220^\circ C$$

Questo ristretto intervallo di temperature potrebbe rivelarsi non sufficiente per realizzare una buona sinterizzazione, portando ad avere molta porosità residua finale.

4.2.2 Determinazione della densità

Per la realizzazione del compatto si è scelto di svolgere dei trattamenti termici ad entrambe le temperature di cristallizzazione individuate dalla DTA. I trattamenti sono stati svolti imponendo al forno una velocità di salita di 40°C al minuto, in modo tale da dare maggior tempo per la sinterizzazione con la chiusura dei pori residui. In tabella 4.5 sono state riportate le densità ottenute a seguito dei trattamenti termici svolti.

CAMPIONE	TEMPERATURA TRATTAMENTO (°C)	TEMPO (h)	VELOCITA' RISCALDAMENTO (°C/min)	DENSITA' (g/cm ³)
1	840	1	40	2,75 ± 0,02
2	840	2	40	2,76 ± 0,09
3	900	1	40	2,79 ± 0,07
4	900	2	40	2,78 ± 0,04

Tabella 4.5: Valori della densità ottenute a seguito dei trattamenti termici realizzati.

Dai risultati riportati in tabella 4.4 si nota come la densità comunque non subisce grandi variazioni a seguito del trattamento di una o due ore. Si nota, invece, un incremento dell'8% della densità rispetto ai campioni realizzati precedentemente con i vetri precursori N3 e N4.

4.2.3 Determinazione della porosità

Una volta determinata la densità ottenuta con i diversi trattamenti termici, si è passati a stimare la porosità residua presente nel compatto grazie alle immagini ottenute a microscopio ottico. Sono state analizzate, grazie al *software ImageJ* le immagini ottenute dai campioni che hanno subito il trattamento di un'ora. Tale scelta è stata compiuta dato che trattamenti con un tempo di mantenimento più lungo non portano ad incrementi di densità tali da giustificare un maggior dispendio energetico. Un esempio di immagine ottenuta a microscopio ottico ed elaborata grazie al *software* è presente in figura 4.4.

La stima eseguita su una diecina di immagini analizzate ha dato un valore medio di porosità residua pari a $3,3 \pm 0,9$ % per il campione ottenuto a 840°C mentre una porosità media di $2,2 \pm 0,6$ % per il campione sintercristallizzato a 900°C.

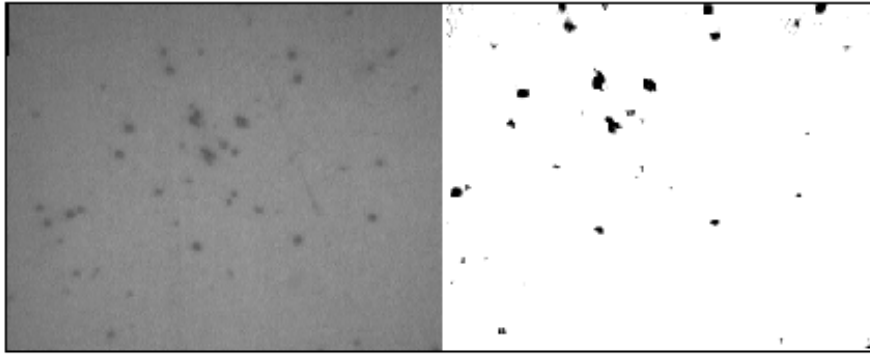


Figura 4.4: Immagine ottenuta a microscopio ottico (a sinistra) ed elaborata grazie al *software ImageJ* per determinare la porosità residua presente.

La presenza della porosità residua è evidenziata anche dalle immagini ottenute all'ESEM, figura 4.5, in cui si nota anche la distribuzione dei cristalli nella fase vetrosa.

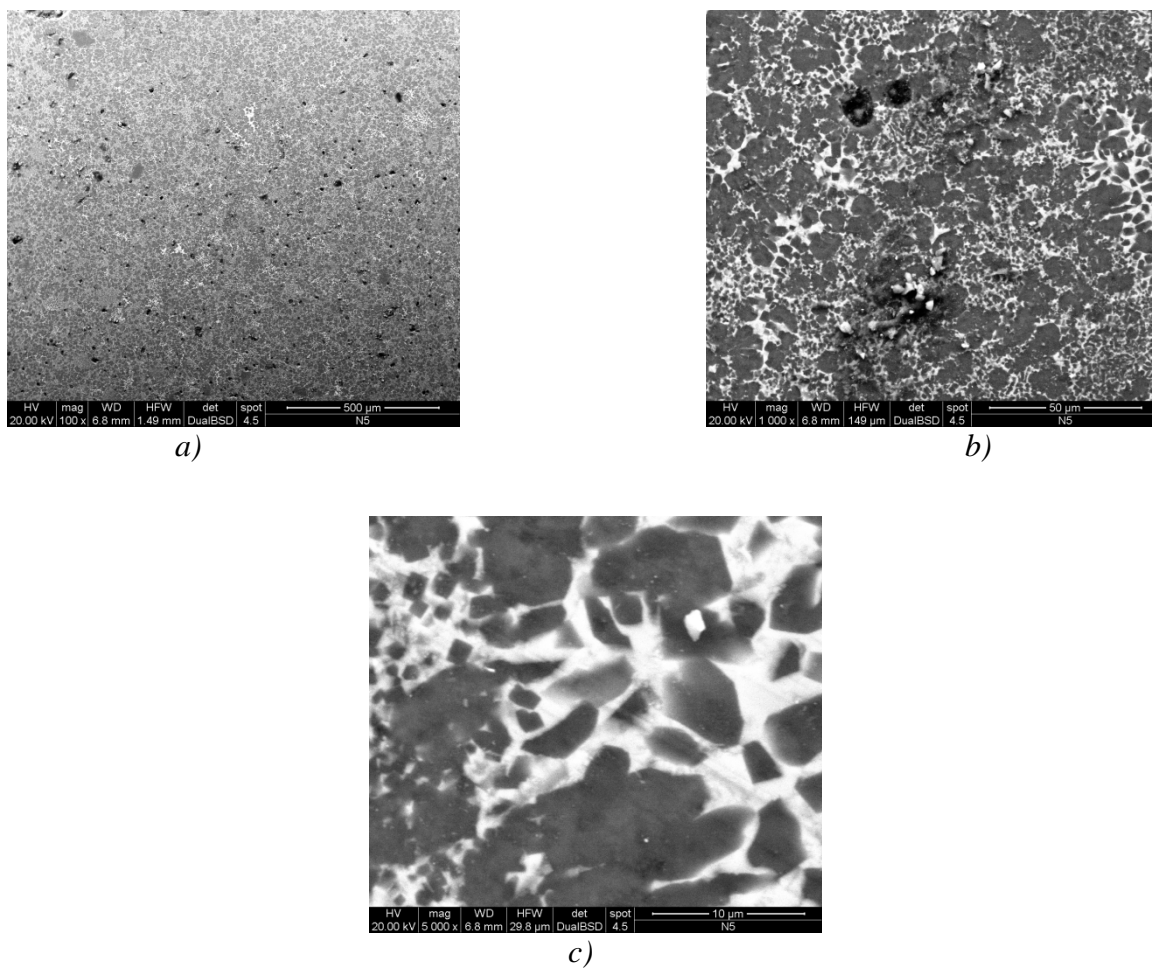


Figura 4.5: Immagini a diversi ingrandimenti (*a*) 100x *b*) 500x e *c*) 5000x) della superficie della vetroceramica ottenuta da N5.

Molti dei cristalli presenti hanno dimensioni grossolane e la loro distribuzione non è uniforme nel pezzo. Si nota inoltre la presenza di una vasta percentuale di fase vetrosa presente nel materiale a seguito del trattamento termico.

4.2.4 Determinazione delle fasi cristalline presenti

Per avere informazioni circa la presenza di una fase cristallina nel materiale, si è compiuta un'analisi XRD sul compatto ottenuto dal un trattamento termico di un'ora a 900°C. Dalla analisi della curva DTA (in figura 4.2), data la presenza di due picchi esotermici, era prevedibile la presenza di più fasi cristalline, come poi rilevato dall'analisi diffrattometrica riportata in figura 4.6.

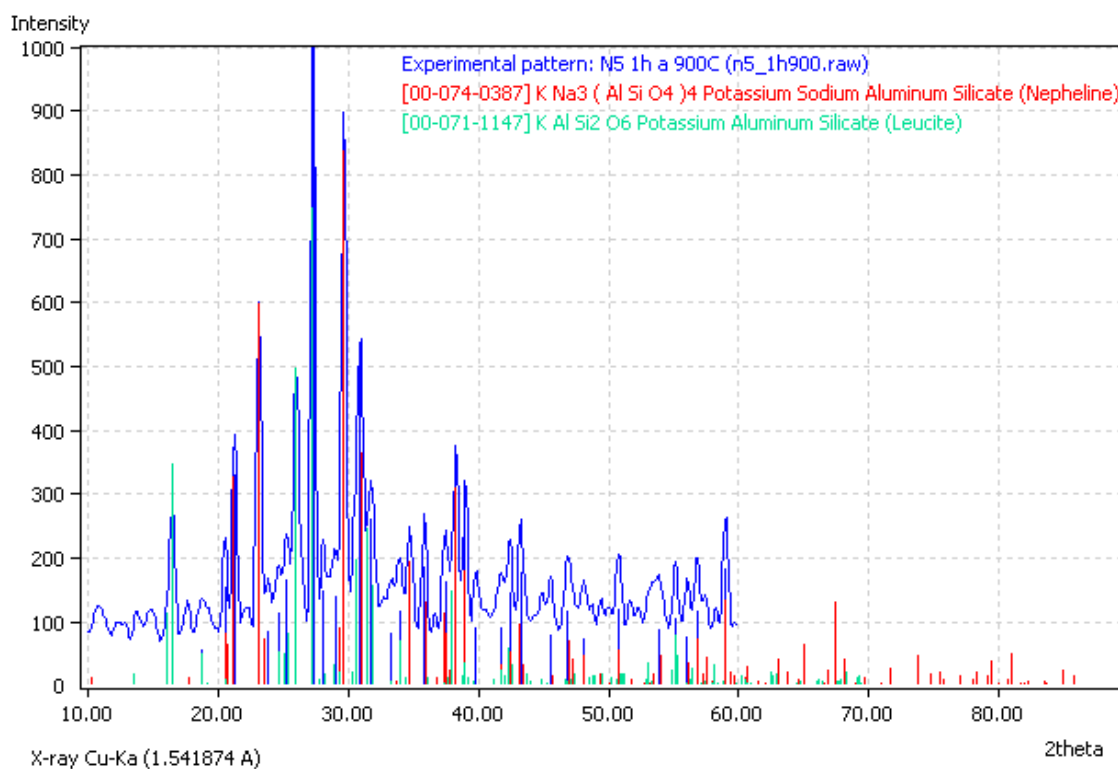


Figura 4.6: Diffrattogramma ottenuto dall'indagine XRD svolta sul campione trattato a 900°C per 1h. Come si nota vi è stata la cristallizzazione di due fasi cristalline, la nefelina potassica e la leucite.

Come si nota dalla figura 4.6 infatti, durante la fase di sintercristallizzazione vi è stata la nucleazioni di due fasi cristalline. Di queste, una è costituita da nefelina a carattere potassico, adatta quindi a subire il trattamento di scambio ionico. La seconda fase presente è costituita da leucite, feldspatoide molto simile per struttura alla nefelina, in cui però non è presente sodio.

Vengono riportati nel grafico in figura 4.7 il confronto fra i diversi diffrattogrammi ottenuti per i vari trattamenti termici realizzati.

Come si vede dall'altezza ed intensità dei picchi, i diversi trattamenti realizzati non portano a grosse differenze per quanto riguarda la cristallizzazione. L'aumento di temperatura, a cui si realizza il trattamento termico, invece va ad incidere soprattutto sulla fase vetrosa, diminuendone la viscosità. Questa diminuzione della viscosità favorisce il flusso viscoso del fuso che va così ad ostruire le porosità interparticellari presenti ed aumentare così la densità del compatto.

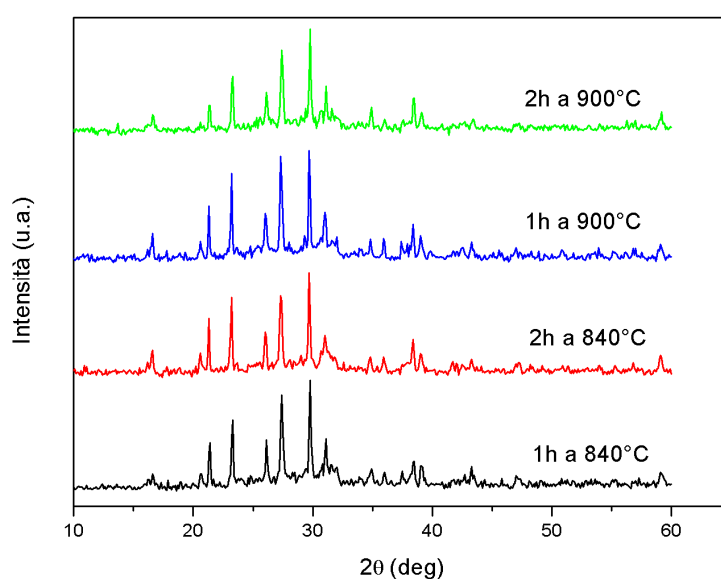


Figura 4.7: Confronto fra i diffrattogrammi ottenuti per i diversi campioni realizzati con diversi trattamenti termici.

4.2.5 Caratterizzazione meccanica

Visti i buoni risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisica del materiale realizzato con la miscela di vetro N5, a seguito del trattamento termico di un'ora a 900°C, si è passati ad una sua caratterizzazione meccanica, realizzando provini adeguati a tale scopo. Il materiale scelto, presentando infatti una elevata densità con limitata porosità residua, avrà prestazioni meccaniche migliori rispetto alle vetroceramiche ottenute con gli altri trattamenti testati.

Vengono riportati in tabella 4.5 i valori ottenuti sui vari provini testati con flessione a quattro punti. Il valore del modulo elastico medio, ottenuto sfruttando la frequenza di risonanza, è di $70,5 \pm 5,8$ GPa, mentre il valore del carico di rottura $\sigma_{f,medio}$ è di $41,8 \pm 8,1$ MPa.

I valori ottenuti, soprattutto per quanto riguarda la resistenza a flessione non sono molto elevati, soprattutto se confrontati con i $95,2 \pm 11,6$ MPa ottenuti dal campione N3 (§ 3.3.5). Tale valore non particolarmente elevato è probabilmente dovuto sia alla presenza di una notevole percentuale di fase amorfa sia alla fase ordinata che presenta cristalli grossolani e non omogeneamente dispersi all'interno del materiale, come evidenziato in figura 4.5. Tale situazione è dovuta, presumibilmente, alla scarsa tendenza del vetro N5 a cristallizzare, come si vede dalla curva DTA in figura 4.2. Anche la porosità residua presente va inoltre ad influenzare negativamente le caratteristiche meccaniche di questo materiale.

CAMPIONE: N5 1h a 900°C								
N	m (g)	volume (mm ³)			frequenza risonanza (Hz)	E (GPa)	F (N)	σ_f (Mpa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)				
1-1'	0,3208	22,65	2,05	2,570	19600	64,791	-	-
2-2'	0,8860	44,00	2,65	2,733	6910	68,885	33,800	36,979
3-3'	0,5569	29,89	2,39	2,797	16500	77,605	27,300	35,988
4-4'	0,3120	21,34	2,02	2,740	22200	66,621	-	-
5-5'	0,6082	25,66	2,82	3,220	24200	67,218	-	-
6-6'	0,6647	30,21	2,79	2,905	17200	77,986	57,400	53,498
7-7'	0,6140	30,43	2,33	3,040	17300	80,181	32,000	40,718
$E_{\text{medio}} \text{ (Gpa)} = 70,5 \pm 5,8$								
$\sigma_{f,\text{medio}} \text{ (Mpa)} = 41,8 \pm 8,1$								

Tabella 4.6: Valori ottenuti per E e σ_f dai campioni ottenuti a partire dalla polvere di vetro N5 a seguito di un trattamento di 1h a 900°C

Anche in questo caso si è voluto calcolare il valore del modulo di Weibull m per la serie di provini testati, anche se, in questo caso, il numero dei provini testati è troppo limitato per avere un valore affidabile. Per calcolarlo si sono ordinati i valori di resistenza ottenuti dalla prova di flessione dei N campioni ($N = 4$ nel nostro caso), si è quindi calcolata la probabilità di sopravvivenza del j -esimo campione S_j attraverso la formula 3.1 e quindi tutti i valori necessari riportati in tabella 4.7.

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln (1/S_j)]$
1	0,841	35,988	3,583	-1,753
2	0,614	36,979	3,610	-0,717
3	0,386	40,718	3,707	-0,050
4	0,159	53,498	3,980	0,609

Tabella 4.7: Valori calcolati per la statistica di Weibull relativi alla prova di flessione in quattro punti dei provini N4.

Al fine di linearizzare la relazione che intercorre fra S_j e σ_j si sono riportati in un grafico doppio logaritmico il $\ln[\ln(1/S_j)]$ ed il $\ln(\sigma_j)$. Interpolando linearmente i punti ottenuti, si può ricavare la pendenza della retta che corrisponde al modulo di Weibull m pari a 4,85 in questo caso, come mostrato in figura 4.8.

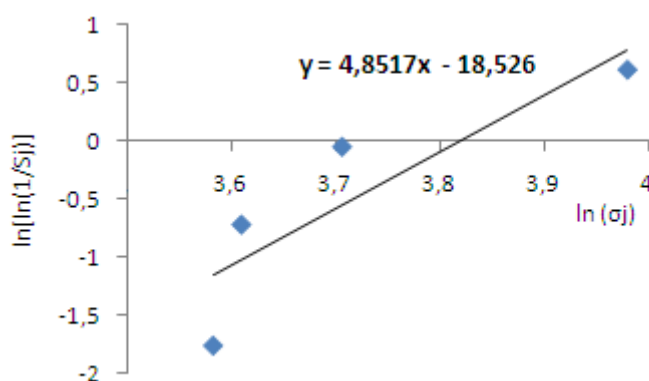


Figura 4.8: Grafico in cui vengono visualizzati i punti ottenuti dai dati in tabella 3.4 e la retta viene tracciata interpolando linearmente questi. La pendenza di tale retta corrisponde al modulo di Weibull m .

4.2.6 Trattamento di tempra chimica

Per migliorare il comportamento meccanico della vetroceramica ottenuta si è andati a compiere un trattamento di tempra chimica. Il trattamento di tempra in sali fusi, infatti, promuove un'azione di scambio ionico tra il sodio presente nel materiale e il potassio del bagno. Questo scambio ionico porta sia ad un tensionamento del reticolo con uno strato di compressione superficiale, sia ad una trasformazione di fase. La nefelina infatti, con l'introduzione di maggiori quantitativi di potassio, subisce la trasformazione in kalsilite, struttura tridimitica simile alla nefelina, ma in cui non è presente sodio.

Il campione, prima di subire in trattamento in sali fusi, è stato sottoposto ad un processo di pulitura a 900°C per un'ora. Il trattamento di pulitura è stato svolto al fine di eliminare tutte le tensioni che possono essersi generate nel pezzo a seguito dei processi di taglio e lucidatura. Il trattamento in sali fusi di nitrato di potassio KNO_3 , è stato condotto a 590 °C per un tempo sia di tre che di otto ore. Il campione, una volta ripulito delle incrostazioni saline, si mostrava integro anche se i bordi erano stati leggermente erosi dall'introduzione di K^+ .

Il provino, è stato quindi nuovamente analizzato all'XRD per verificare se la nefelina potassica avesse dato origine alla trasformazione di fase in kalsilite. In figura 4.9 viene riportato lo spettro, ottenuto con il *software* Match1.5[®], utilizzando la tecnica dell'incidenza radente per poter andare ad indagare solamente il *layer* superficiale del campione, dove si dovrebbero verificare le trasformazioni dovute alla tempra chimica.

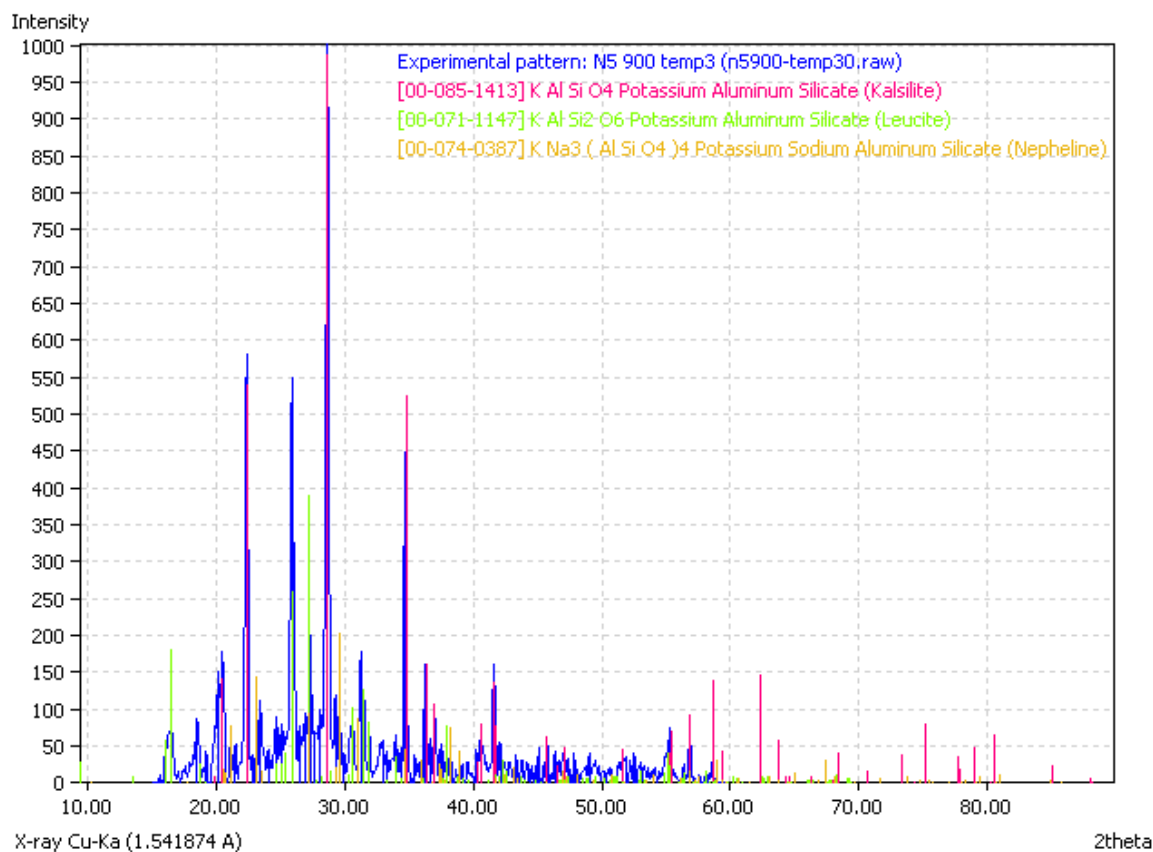


Figura 4.9: Analisi del diffrattogramma ottenuto con il metodo dell'incidenza radente con un angolo di 3° sul campione di vetroceramica N5 ottenuto con trattamento di un ora a 900°C e temprato in KNO_3 per 8 ore a 590°C.

Come si vede dal diffrattogramma in figura 4.9, si è verificata in superficie la trasformazione di fase della nefelina in kalsilite. Inoltre è ancora presente la fase di leucite di composizione KAlSi_2O_6 .

Si riportano nel grafico di figura 4.10 i diversi spettri ottenuti per i diversi angoli di incidenza φ .

Già a partire da bassi angoli di incidenza radente, pari a 1° , si iniziano a scorgere dal diffrattogramma i picchi caratteristici della kalsilite, mostrati in figura 4.10, che dimostrano così l'avvenuta trasformazione di fase data dall'ingresso del potassio nel reticolo cristallino.

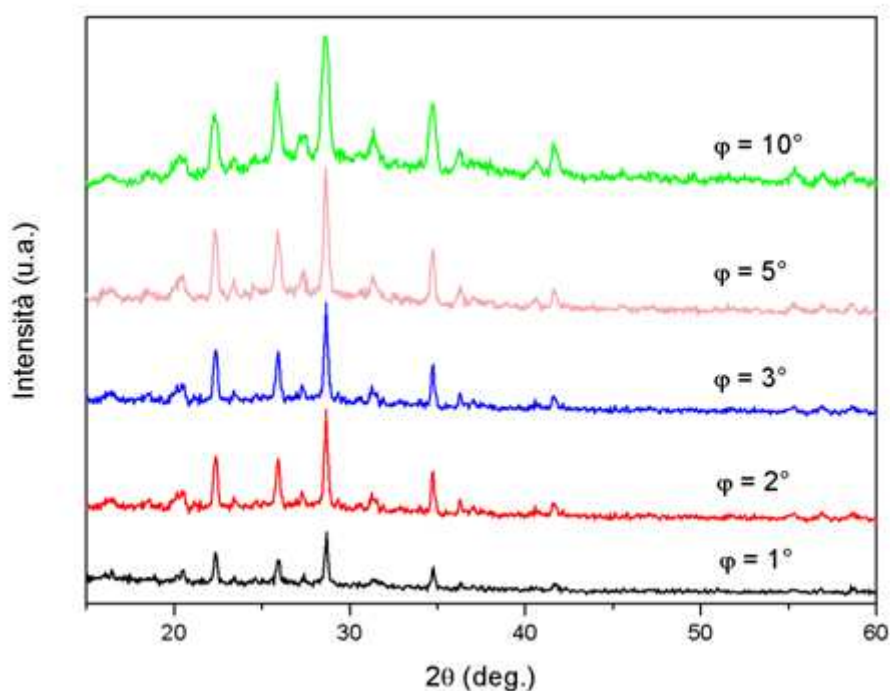


Figura 4.10: : Diffrattogrammi ottenuti con diversi angoli di incidenza φ sulla superficie del campione N5 sottoposto al trattamento di tempra in sali fusi per 8 ore.

Grazie al *software* Match 1.5[®] è possibile, oltre all'analisi qualitativa, compierne anche quella quantitativa. È possibile ricavare la percentuale in peso delle diverse fasi cristalline all'aumentare dell'angolo di incidenza e quindi dello spessore indagato del campione. I valori ottenuti sono riportati in tabella 4.8.

	$\varphi = 10^\circ$	$\varphi = 5^\circ$	$\varphi = 3^\circ$	$\varphi = 2^\circ$	$\varphi = 1^\circ$
Kalsilite	33,6	35,7	49	45,4	56,9
Nefelina	25,5	21	21,2	26,7	28,2
Leucite	41	43,4	29,8	27,9	14,9

Tabella 4.8: Tabella riassuntiva delle frazioni cristalline in peso presenti nella superficie del materiale N3 dopo tempra e calcolate grazie al *software* Match 1.5[®].

Dai valori riportati in tabella 4.8, la percentuale di nefelina diminuisce al diminuire dell'angolo di incidenza. Infatti, un minor angolo di incidenza del raggio riduce lo spessore del *layer* superficiale indagato dall'analisi XRD. Essendo la tempra chimica un trattamento che porta a modificazioni soprattutto a livello superficiale, ecco spiegata la diminuzione della frazione ponderale di nefelina al diminuire dell'angolo di incidenza del raggio. D'altra parte, si nota dai valori in tabella 4.8, come la percentuale di kalsilite presente invece è maggiore negli strati superficiali, e diminuisce all'aumentare dell'angolo φ .

Per indagare l'effetto di rafforzamento svolto dal trattamento di tempra si sono inoltre realizzate delle prove di durezza Vickers sulla superficie del campione.

Il valore di durezza ottenuto sul campione temprato aumenta del 27% rispetto al provino tal quale, ottenendo una durezza di 622,1 HV rispetto ai 491,7 HV iniziali.

Compite queste analisi, si è passati ad indagare la superficie del pezzo temprato attraverso l'ESEM. In figura 4.11 sono riportati particolari, a diversi ingrandimenti, della superficie in cui si nota l'erosione causata dal trattamento di tempra anche se, in questo caso, è molto meno marcato l'effetto dell'erosione sulla superficie del provino vista nel caso delle vetroceramiche da N3. Si nota comunque la presenza di una elevata porosità residua, che influirà negativamente sulla resistenza del pezzo. Dalle immagini ottenute a microscopio elettronico, è possibile notare inoltre come la trasformazione di fase abbia dato origine ad una fase cristallina fine ed omogeneamente dispersa nella matrice vetrosa. Tale microstruttura andrà ad incidere favorevolmente sulle caratteristiche meccaniche, ostacolando il propagarsi delle cricche all'interno del materiale.

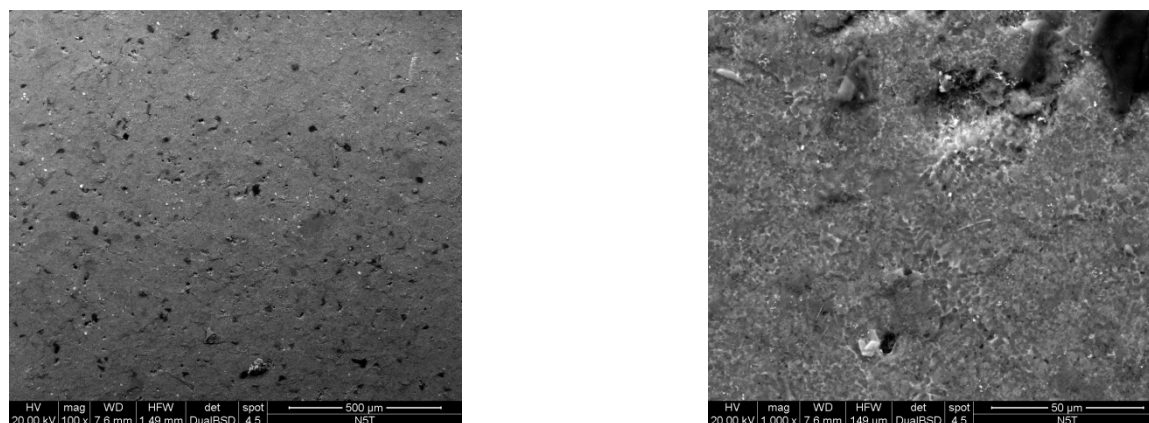


Figura 4.11: Immagine della superficie del campione dopo aver subito il trattamento di tempra per 8h in sali fusi di nitrato di potassio.

I provini temprati sono stati quindi testati a flessione, in modo tale da verificare l'effetto di rafforzamento meccanico prodotto dalla tempra. Si sono eseguite delle prove di flessione a quattro punti sui campioni temprati sia per 3 che per 8 ore. I risultati sono riassunti in tabella 4.9 e 4.10.

CAMPIONE: N5 1h a 900°C Temprato 3h in KNO₃

N	m (g)	L (mm)	t (mm)	b (mm)	F (N)	σ_f (Mpa)
1-1'	1,3780	44,22	2,50	4,87	70,2	48,678
2-2'	0,7446	33,6	2,28	3,70	43,6	47,812
3-3'	0,9462	39,84	2,56	3,97	55,9	45,119
4-4'	1,0199	43,62	2,41	3,705	70,5	68,800

$\sigma_{f,medio}$ (Mpa) = 52,5 ± 10,9

Tabella 4.9: Tabella riassuntiva dei valori ottenuti della resistenza flessionale a 4 punti sui diversi campioni realizzati dalla miscela di vetro N5 con trattamento di un ora a 900°C e con un trattamento di tempra di 3 ore a 590°C.

CAMPIONE: N5 1h a 900°C Temprato 8h in KNO ₃						
N	m (g)	L (mm)	t (mm)	b (mm)	F (N)	σ_f (Mpa)
1-1'	0,3208	22,65	3,15	2,950	143,9	95,591
2-2'	0,8860	44,00	2,80	2,750	112,5	96,747
3-3'	0,5569	29,89	2,90	2,330	90,8	105,023
4-4'	0,3120	21,34	3,16	2,750	179,7	91,814
5-5'	0,6082	25,66	3,05	2,540	185,7	115,229
6-6'	0,6647	30,00	3,04	2,950	200,8	92,675
$\sigma_{f,medio}(Mpa) = 99,5 \pm 9$						

Tabella 4.10: Tabella riassuntiva dei valori ottenuti della resistenza flessionale a 4 punti sui diversi campioni realizzati dalla miscela di vetro N5 con trattamento di un ora a 900°C e con un trattamento di tempra di 8 ore a 590°C.

Dai valori ottenuti si nota come vi sia stato un netto incremento della resistenza flessionale a seguito del trattamento di tempra. Ponendo per tre ore il campione in un bagno di sali fusi di nitrato di potassio infatti si ottiene un incremento di σ_f maggiore del 20% rispetto alla resistenza del provino tal quale. Tale incremento di resistenza è ancor più rilevante per il trattamento di tempra di otto ore. Favorendo lo scambio ionico, con un tempo maggiore di mantenimento nel bagno, la resistenza passa a 99,5 MPa rispetto ai 41,8 MPa iniziali, portando così ad un aumento quasi del 140%. Tale risultato è molto soddisfacente anche se rimane comunque elevato il valore dell'errore, calcolato tramite deviazione standard. L'elevata dispersione dei valori ottenuti è da attribuire probabilmente alla presenza di porosità e difetti derivanti dal processo di sintercristallizzazione ed accentuati dal trattamento di tempra.

Viene riportato di seguito, in figura 4.12, il grafico ottenuto per il calcolo del modulo di Weibull m , pari a 10,6 per la vetroceramica temprata per 8 ore.

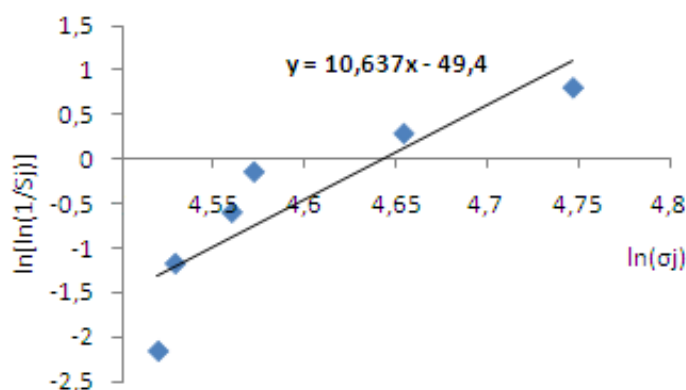


Figura 4.12: Grafico in cui vengono visualizzati i punti ottenuti dai dati ottenuti per il calcolo del modulo di Weibull e la retta tracciata interpolando linearmente questi. La pendenza di tale retta corrisponde al modulo di Weibull m .

Nel grafico sono stati impiegati i valori, necessari per tale calcolo statistico, ottenuti riportati in tabella 4.11.

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln (1/S_j)]$
1	0,891	91,814	4,520	-2,156
2	0,734	92,675	4,529	-1,175
3	0,578	95,591	4,560	-0,602
4	0,422	96,747	4,572	-0,147
5	0,266	105,023	4,654	0,282
6	0,109	115,229	4,747	0,794

Tabella 4.11: Valori calcolati per la statistica di Weibull relativi alla prova di flessione in quattro punti dei provini N5 temprati per 8h in sali fusi .

4.3 Vetroceramiche dal vetro N6

Visti i buoni risultati ottenuti con la vetroceramica ottenuta dal vetro di partenza N5 si è quindi realizzato un'altra composizione, del vetro di partenza, in modo tale da aumentare la frazione derivante dal vetro delle apparecchiature CRT. La frazione derivante dal rottame di vetro CRT è stata aumentata del 10% in peso, giungendo così alle frazioni, illustrate in tabella 4.12, da utilizzare come materie prime per la realizzazione della miscela di vetro. Ricordiamo che la composizione del vetro, derivante dal rottame CRT, viene corretta con l'aggiunta di quarzo, allumina e carbonati, di sodio e potassio, per ottenere una composizione più simile a quella della vetroceramica Centura[®], illustrata in tabella 4.2.

x_{CRT}	0,64
x_{SiO_2}	0,09
$x_{Al_2O_3}$	0,18
x_{Na_2O}	0,04
x_{K_2O}	0,05

Tabella 4.12: frazione della miscela derivanti dal vetro pannelli CRT, da quarzo, allumina e carbonati di sodio e potassio

In tabella 4.11 sono invece riportate le frazioni ponderali che si ottengono per la nuova formulazione del vetro di partenza N6.

VETRO N6	
SiO ₂	48,664
Al ₂ O ₃	20,017
Na ₂ O	9,378
K ₂ O	9,034
MgO	0,672
CaO	1,143
BaO	8,067
SrO	3,025

Tabella 4.13: Frazioni ponderali della composizione relativa al vetro N6

Le miscela, costituita dalle materie prime di partenza, è stata sottoposta ad un trattamento di calcinazione a 1500°C per un ora, in modo tale da eliminare le sostanze volatili come la CO₂ presente nei carbonati. La polvere calcinata è stata quindi fusa, portando il forno a 1600°C per un paio d'ore. Si è ottenuta la fritta raffreddando il fuso per shock termico in acqua. La fritta di vetro N6 è stata poi macinata e setacciata per ottenere la frazione fine di polveri, di dimensioni inferiori ai 38 µm, necessaria per la successiva fase di realizzazione dei campioni da sinterizzare.

4.3.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione

Per poter conoscere a quale temperatura avvenga la cristallizzazione del vetro N6, è stata eseguita un'analisi DTA sulla frazione più fine di polvere ottenuta. La curva ottenuta è riportata in figura 4.13.

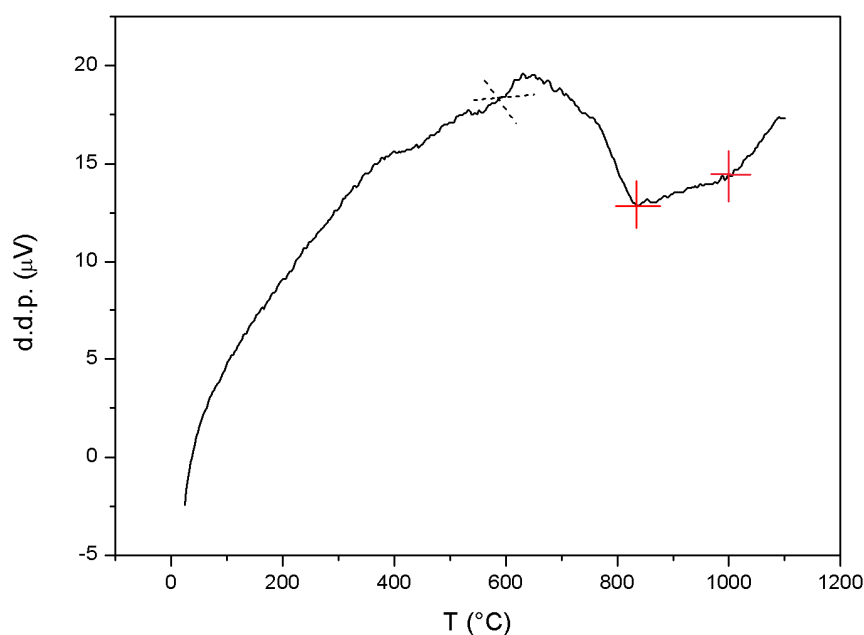


Figura 4.13: Curva DTA ottenuta per il vetro N6. Sono stati evidenziati in figura i due picchi esotermici presenti e il punto di flesso che indica la T_g del vetro.

Come si vede dalla curva in figura, sono presenti, anche in questo caso, due picchi esotermici che indicano la cristallizzazione delle due fasi cristalline, nefelina e leucite, rispettivamente a 840°C e 1000°C .

Per uno studio più approfondito, volto a determinare con maggior precisione la temperatura di transizione vetrosa, è stato realizzato uno studio della derivata prima e seconda della curva, rappresentati in figura 4.14. La T_g infatti coincide con il punto di flesso della curva, in cui si annulla quindi la derivata seconda, a 600°C .

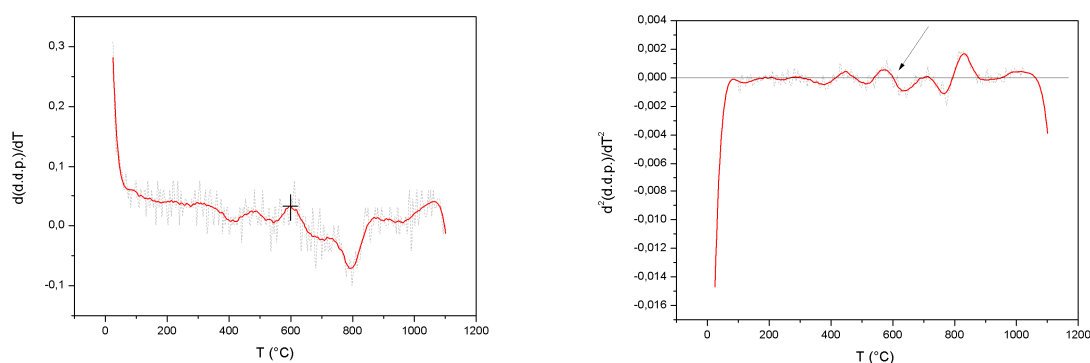


Figura 4.14: Studio della derivata prima (a sinistra) e seconda (a destra) per individuare il punto di flesso della curva, corrispondente alla T_g .

L'intervallo di temperature in cui è possibile realizzare la sinterizzazione per flusso viscoso è quindi pari a:

$$\Delta T = T_c - T_g = 840 - 600 = 240^\circ\text{C}$$

Non essendo un intervallo particolarmente ampio, verranno realizzati trattamenti termici con una velocità di salita, della temperatura del forno, più lenta, pari a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Operando in questo modo si vuole favorire la chiusura della porosità residua interparticellare concedendo più tempo alla migrazione del flusso viscoso.

4.3.2 Determinazione della densità

Anche per questa formulazione di polveri, si sono compiuti dei trattamenti termici alle temperature di cristallizzazione individuate dall'analisi termica. In questo caso però è stata imposta al forno una minore velocità di salita per favorire, quanto più possibile, la chiusura dei pori interparticellari. Mutuando quindi le conoscenze ottenute, dalle precedenti prove sperimentali, sono stati realizzati trattamenti con un tempo di mantenimento di un'ora alle temperature cui corrispondono i due picchi esotermici. In tabella 4.14 vengono riportati i valori di densità ottenuti del compatto.

CAMPIONE	TEMPERATURA TRATTAMENTO ($^\circ\text{C}$)	TEMPO (h)	VELOCITA' RISCALDAMENTO ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	DENSITA' (g/cm^3)
1	840	1	20	$2,77 \pm 0,02$
2	1000	1	20	$2,71 \pm 0,01$

Tabella 4.14: Valori delle densità ottenute sul compatto a seguito dei trattamenti termici svolti.

Come si vede dai dati riportati in tabella 4.14, la densità migliore è stata ottenuta a seguito del trattamento svolto alla T_c di 840°C . Questo risultato probabilmente deriva dal fatto che il trattamento a 1000°C provoca un'eccessiva cristallizzazione nella vetroceramica. La creazione tale fase ordinata però, porta con se anche una intrinseca diminuzione di volume, creando così porosità, non saturate dal fuso, che incidono negativamente sulla densità e proprietà del materiale.

4.3.3 Determinazione della porosità

Per determinare e quantificare la porosità residua presente nel compatto, è stata svolta un'indagine sia a microscopio ottico che elettronico della superficie, una volta che questa è stata lucidata. Le immagini ottenute all'O.M. sono state quindi analizzate grazie al *software* ImageJ, figura 4.15, arrivando così a stimare una porosità del $1,7 \pm 0,9$ % per il campione trattato a 840°C .

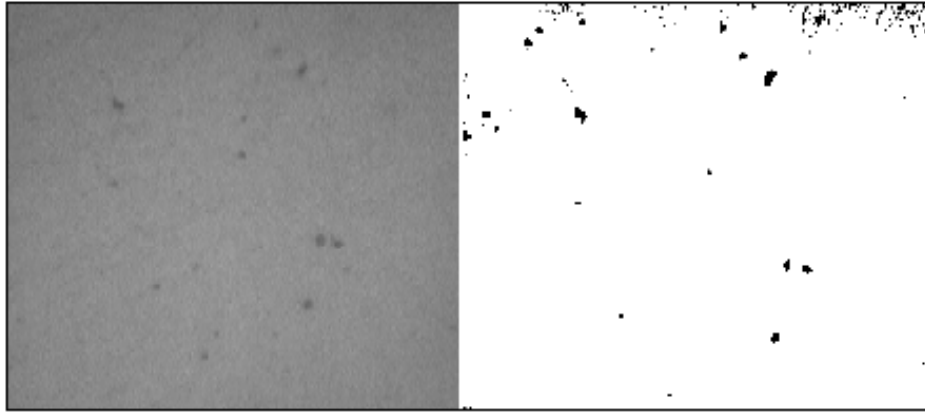


Figura 4.15: Immagine della superficie ottenuta all'O.M. ed elaborata per stimare la porosità residua del campione trattato termicamente a 840°C

Il campione trattato a 1000°C , come previsto dal dato ottenuto per la densità, presenta una maggiore porosità residua, pari allo $3,4 \pm 0,7$ %.

Per ottenere informazioni più dettagliate della superficie del campione, che ha presentato le migliori prestazioni in termini di densità, si è analizzata la superficie grazie all'ESEM. In figura 4.16 sono state riportate le immagini ottenute a diversi ingrandimenti.

Confrontando tali immagini con quelle riportate in figura 4.5, relative al campione N5, si nota come la distribuzione dei cristalli sia più omogenea all'interno della matrice vetrosa. Quest'ultima inoltre ricopre una minor percentuale rispetto al campione di N5 e la fase cristallina, dispersa al suo interno, risulta essere molto più fine, senza la presenza di tanti cristalli grossolani.

Da sottolineare inoltre la presenza di una porosità residua davvero limitata, come precedentemente rivelato dalle analisi svolte a microscopio ottico.

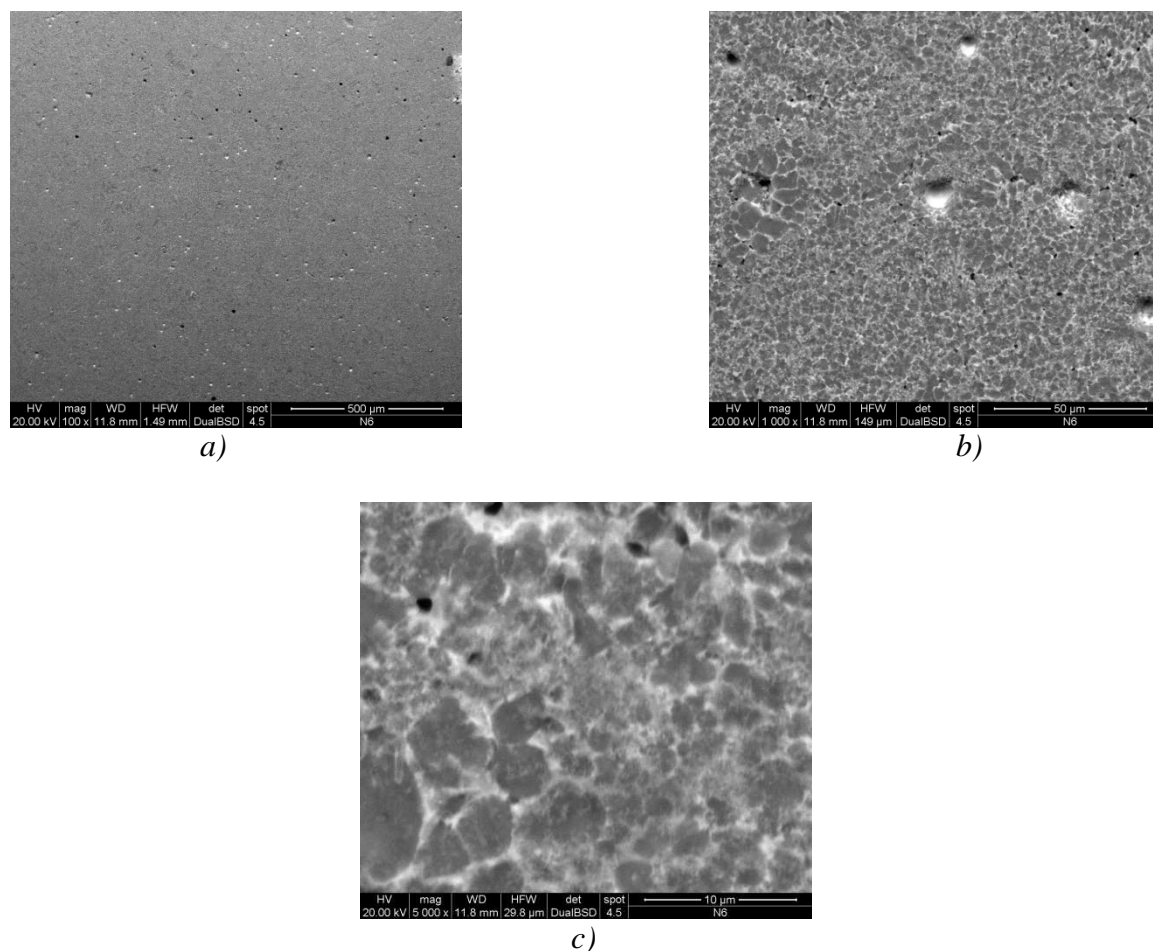


Figura 4.16: Immagini a diversi ingrandimenti (*a*) 100x *b*) 500x e *c*) 5000x) della superficie del campione di N6 ottenuto dopo un trattamento termico di un'ora a 840°C.

4.3.4 Determinazione delle fasi cristalline presenti

Per avere informazioni qualitative della fase cristallina presente nel materiale, si è compiuta un'analisi XRD sul polveri del campione ottenuto a seguito di un trattamento termico di un'ora a 840°C. Dalla analisi della curva DTA (in figura 4.2), data la presenza di due picchi esotermici, era prevedibile la presenza di più fasi cristalline, come poi rilevato dall'analisi diffrattometrica riportata in figura 4.17.

Come si nota dalla figura 4.17 infatti, durante la fase di sintercristallizzazione vi è stata la nucleazioni di due fasi cristalline diverse. I picchi generati corrispondono infatti a quelli della nefelina a carattere potassico, adatta quindi a subire il trattamento di scambio ionico, e della leucite.

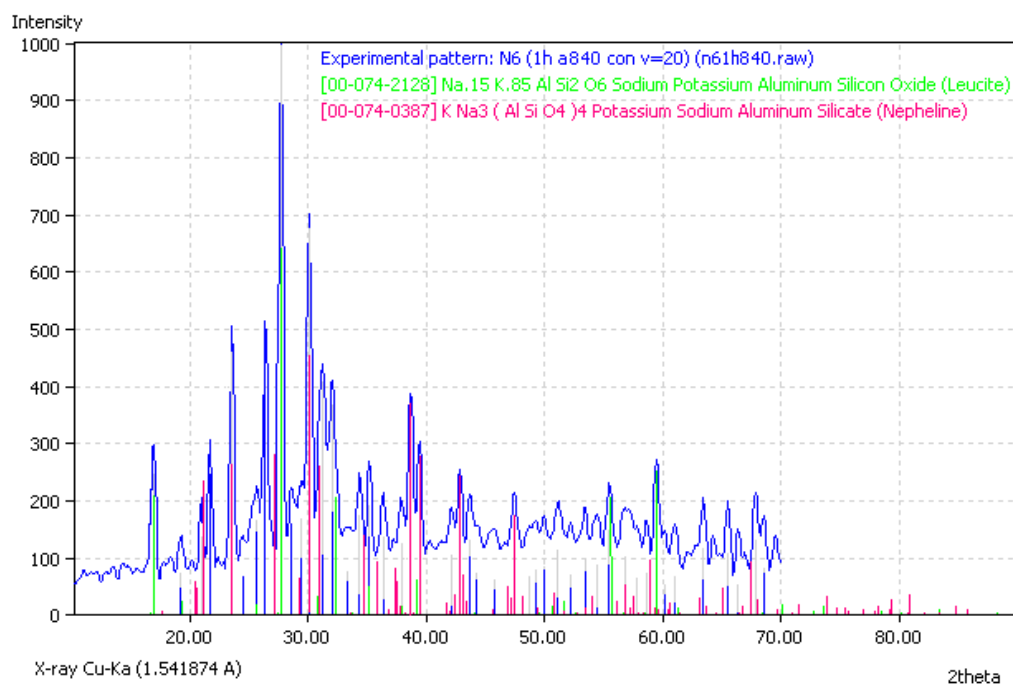


Figura 4.17: Difrattogramma ottenuto dall'indagine XRD svolta sul campione trattato a 840°C per 1h. Come si nota vi è stata la cristallizzazione di due fasi cristalline, la nefelina potassica e la leucite.

Per corroborare l'ipotesi fatta, di una cristallizzazione eccessiva nel campione ottenuto con il trattamento termico a 1000°C, si sono confrontati gli spettri ottenuti per i due trattamenti, rappresentati in figura 4.18.

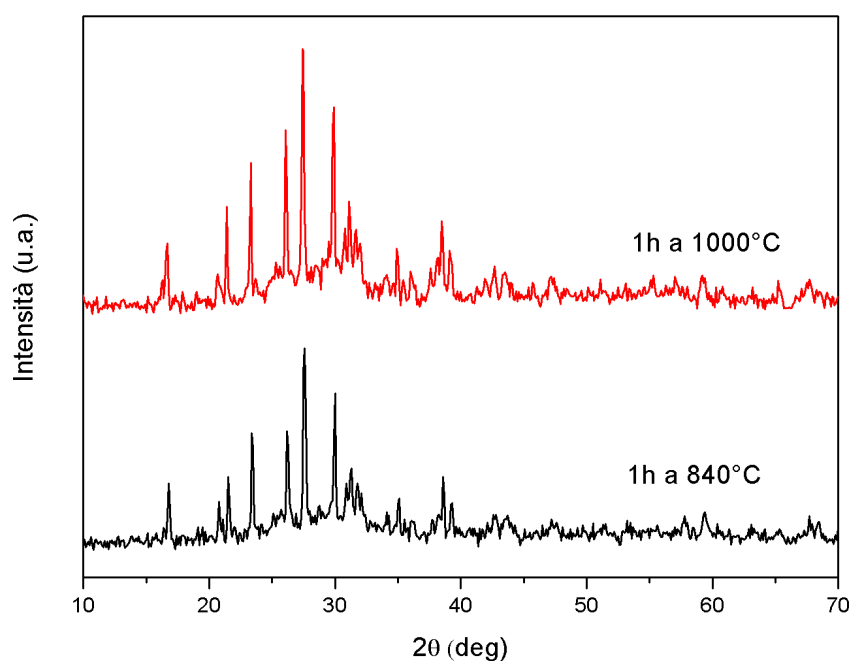


Figura 4.18: Confronto fra i diffrattogrammi ottenuti dai campioni sinterizzati a diverse temperature

Come si vede dall'intensità dei picchi, presenti nei diffrattogrammi di figura 4.18, il campione sinterizzato a 1000°C presenta una fase cristallina molto più sviluppata rispetto a quello ottenuto a 840°C. Proprio questo marcato sviluppo della fase cristallina, che porta, con la riorganizzazione microstrutturale, ad una diminuzione di volume, causa la presenza di porosità non saturate la fusio. La crescita repentina dei cristalli, che si verifica ad alte temperature, crea dei vuoti che il flusso viscoso non riesce a riempire, generando così una maggiore porosità nel compatto ed una diminuzione quindi della densità.

4.3.5 Caratterizzazione meccanica

Visti i buoni risultati ottenuti dalla caratterizzazione fisica del materiale realizzato con la miscela di vetro N6, a seguito del trattamento termico di un'ora a 840°C con una velocità di salita di 20°C/min, si è passati ad una sua caratterizzazione meccanica. Il materiale scelto, presentando infatti una elevata densità e limitata porosità residua, avrà prestazioni meccaniche migliori rispetto alla vetroceramica sintercristallizzata alla T_c di 1000°C. Vengono riportati in tabella 4.15 i valori ottenuti sui vari provini testati con flessione a quattro punti.

CAMPIONE: N6 1h a 840°C con v=20°C/min								
N	m (g)	volume (mm ³)			freq risonanza (Hz)	E (GPa)	F (N)	σ_f (Mpa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)				
1-1'	0,8526	42,060	2,540	3,000	8800	97,058	60,000	56,451
2-2'	0,6921	31,280	2,690	2,970	16300	97,002	77,200	65,413
3-3'	0,7876	42,620	2,280	3,140	13700	139,415	62,900	70,172
4-4'	0,669	24,730	3,150	3,190	32000	109,602	168,800	97,111
5-5'	0,6648	34,290	2,520	2,950	12800	91,448	75,700	73,584
6-6'	1,0321	39,580	2,590	3,710	12100	141,806	100,600	73,610
7-7'	0,5605	26,440	2,750	3,020	23200	90,487	79,500	63,388
8-8'	0,7876	42,62	2,28	3,14	13700	139,415	101	100,61
9-9'	1,0321	39,58	2,59	3,71	12100	141,806	124	57,268
$E_{\text{medio}} \text{ (Gpa)} = 116,4 \pm 23,5$								
$\sigma_{f,\text{medio}} \text{ (Mpa)} = 73,0 \pm 15,9$								

Tabella 4.15: Valori ottenuti per E e σ_f dai campioni ottenuti a partire dalla polvere di vetro N6 a seguito di un trattamento di 1h a 840°C

Il valore del modulo elastico medio, ottenuto sfruttando la frequenza di risonanza, è di $116,4 \pm 23,5$ GPa, mentre il valore del carico di rottura $\sigma_{f,medio}$ è di $73,0 \pm 15,9$ MPa.

I valori ottenuti sono da considerarsi buoni se confrontati con i valori ottenuti precedentemente con altre formulazioni. Inoltre sono ottimo punto di partenza per avere un soddisfacente incremento di prestazioni attraverso il trattamento di tempra chimica. Dai dati ottenuti, si nota inoltre, che è sempre particolarmente elevato il valore dell'errore, associato alla deviazione standard dei vari test realizzati. Tale dato è da imputarsi al comportamento fragile dei materiali vetroceramici i quali risentono della presenza di difetti al loro interno. L'esistenza di difetti di varie dimensioni, derivanti dal processo di sinterizzazione o causati in seguito, dalla fase di taglio e lucidatura dei campioni, provoca una elevata dispersione dei valori di resistenza flessionale.

Anche in questo caso è stato trovato il valore del modulo di Weibull m pari a 4,9, interpolando linearmente, in figura 4.19, i valori calcolati in tabella 4.16.

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln (1/S_j)]$
1	0,926	56,451	4,033	-2,559
2	0,819	57,268	4,048	-1,612
3	0,713	63,388	4,149	-1,083
4	0,606	65,413	4,181	-0,693
5	0,500	70,172	4,251	-0,367
6	0,394	73,584	4,298	-0,070
7	0,287	73,610	4,299	0,221
8	0,181	97,111	4,576	0,537
9	0,074	100,610	4,611	0,955

Tabella 4.16: Valori calcolati per la statistica di Weibull relativi alla prova di flessione in quattro punti dei provini N6.

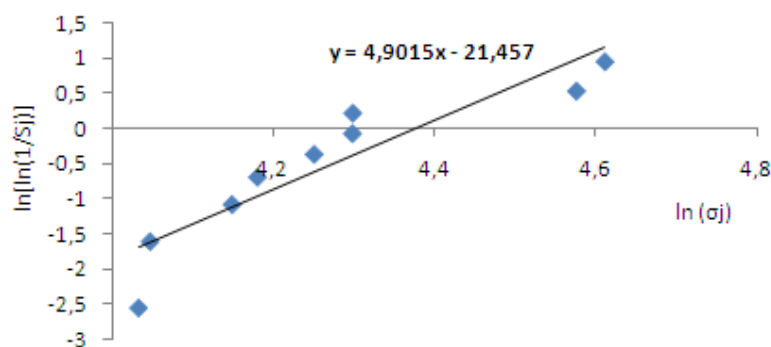


Figura 4.19: Grafico in cui vengono visualizzati i punti ottenuti dai dati in tabella 4.16 e la retta viene tracciata interpolando linearmente questi. La pendenza di tale retta corrisponde al modulo di Weibull m .

4.3.6 Trattamento tempra chimica

Per migliorare il comportamento meccanico della vetroceramica ottenuta si è andati a compiere, anche in questo caso, un trattamento di tempra chimica. Il trattamento di tempra in sali fusi, infatti, porta sia ad un tensionamento del reticolo con uno strato di compressione superficiale, sia ad una trasformazione di fase. La nefelina, con l'introduzione di maggiori quantitativi di potassio, subisce la trasformazione in kalsilite. Il campione, prima di subire in trattamento in sali fusi, è stato sottoposto ad un processo di pulitura a 840°C per un'ora. Il trattamento di pulitura è stato svolto al fine di eliminare tutte le tensioni che possono essersi generate nel pezzo a seguito dei processi di taglio e lucidatura.

Tempra in sali fusi di nitrato di potassio KNO_3

Il trattamento in sali fusi di nitrato di potassio KNO_3 , è stato condotto a 590 °C per un tempo di otto ore. Il campione, una volta ripulito delle incrostazioni saline, si mostrava integro. Rispetto agli altri casi, precedentemente esaminati infatti, non mostrava alcun segno di avvenuta erosione superficiale.

Il provino, è stato quindi nuovamente analizzato all'XRD per verificare se la nefelina potassica avesse dato origine alla trasformazione di fase in kalsilite. In figura 4.20 viene riportato lo spettro, ottenuto con il *software* Match1.5[®], utilizzando la tecnica dell'incidenza radente per poter andare ad indagare solamente il *layer* superficiale del pezzo, dove si dovrebbero verificare le trasformazioni dovute alla tempra chimica. I picchi presenti in figura 4.20 e ottenuti con un angolo di incidenza del raggio di 1°, identificabili con quelli degli spettri caratteristici di kalsilite, leucite e nefelina.

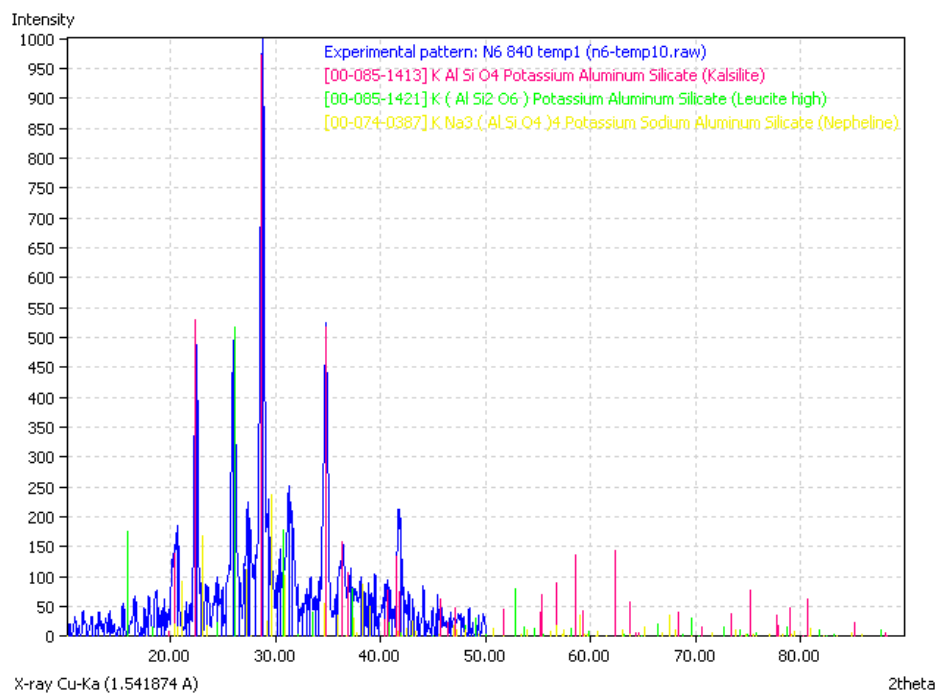


Figura 4.20: Analisi del diffrattogramma ottenuto con il metodo dell'incidenza radente con un angolo di 1° sul campione di vetroceramica N6 ottenuto con trattamento di un ora a 840°C e temprato in KNO_3 per 8 ore a 590°C .

Si riportano, nel grafico di figura 4.21, i diversi spettri ottenuti per i diversi angoli di incidenza φ , dove si notano i picchi caratteristici delle fasi cristalline sopra elencate.

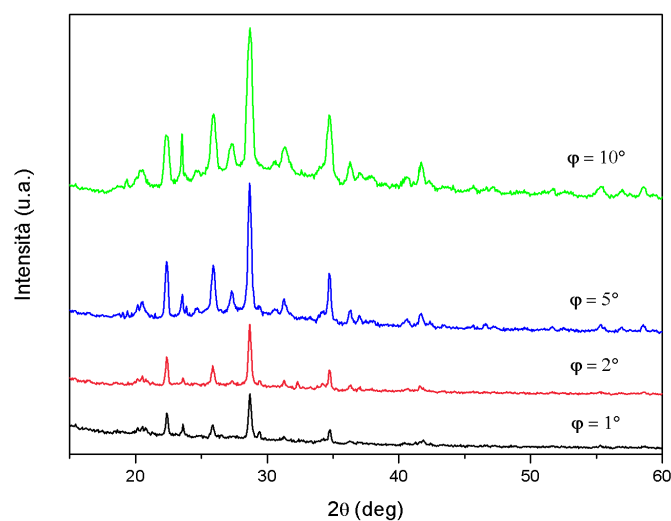


Figura 4.21: Diffrattogrammi ottenuti con diversi angoli di incidenza φ sulla superficie del campione N6 sottoposto al trattamento di tempra in sali fusi per 8 ore.

La superficie analizzata a microscopio elettronico si manifesta integra, senza alcuna erosione provocata dal processo di scambio ionico. Dalle immagini ottenute all'ESEM e riportate in figura 4.22, si nota inoltre la modificazione a livello microstrutturale prodotta dalla tempra chimica. Vi è stata infatti la trasformazione di fase da nefelina in kalsilite che ha generato una fase cristallina costituita da germi di maggiori dimensioni e ben definiti, rispetto al campione tal quale in figura 4.16, dispersi nella matrice amorfa.

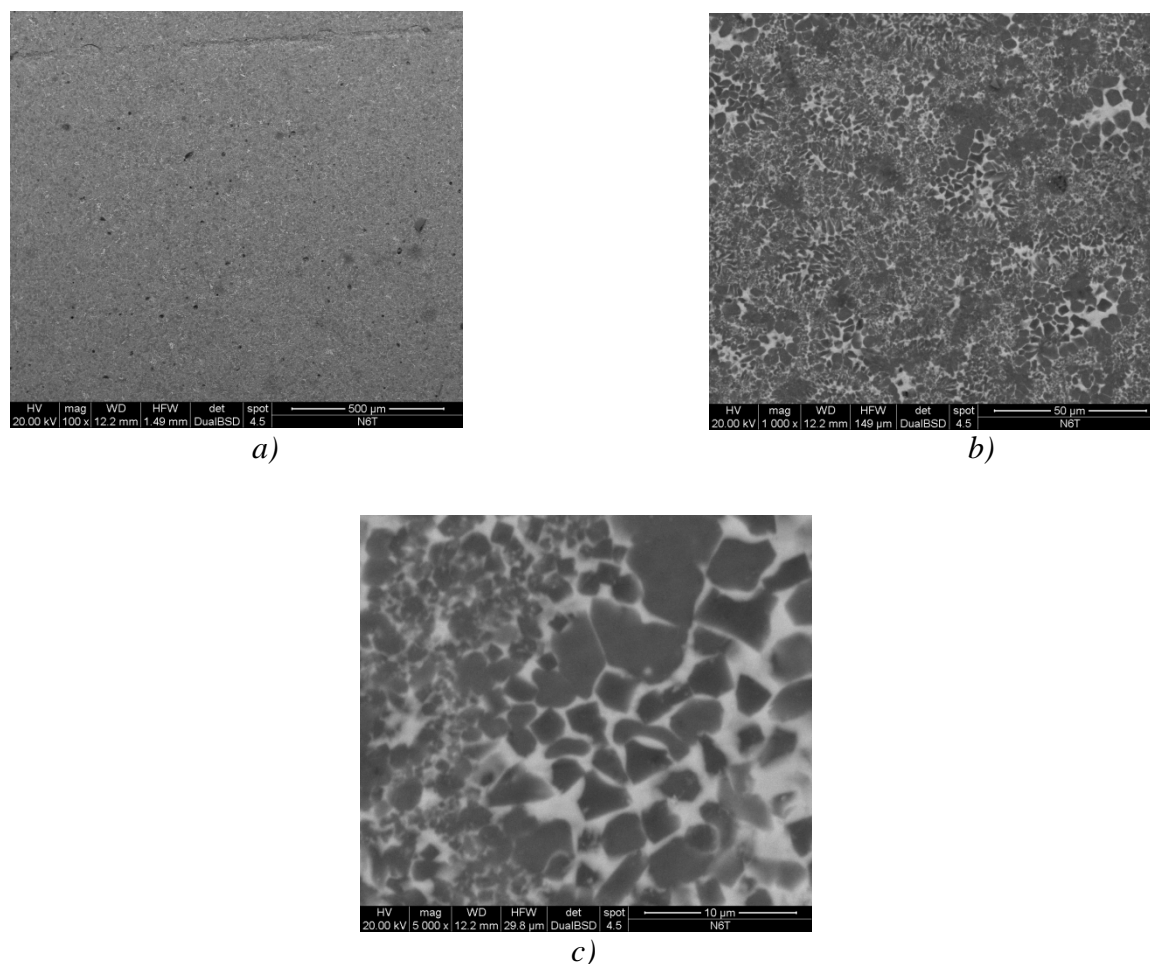


Figura 4.22: Immagini ottenute all'ESEM della superficie temprata del campione a diversi ingrandimenti (a) 100x b) 500x e c) 5000x).

Per andare ad indagare se effettivamente è avvenuto lo scambio ionico alla superficie del materiale si sono ottenute informazioni quantitative riguardanti la composizione, rilevando, al microscopio elettronico, i raggi X emessi dal campione.

L'indagine effettuata, sia su materiale tal quale che su quello temprato ha fornito i seguenti risultati, illustrati in tabella 4.17.

	<i>N6</i>		<i>N6 TEMPRATO</i>	
	Na	K	Na	K
sezione superficiale	4,47	37,43	1,93	43,16
sezione intermedia	3,71	36,63	4,99	38,5
sezione centrale	4,05	35,54	5,51	38,8

Tabella 4.17: In tabella vengono riportati i valori della frazione ponderale di Na e K rilevati dall'analisi ESDX.

Come si vede dai dati riportati in tabella 4.17, nel campione formato da N6 tal quale, la concentrazione di sodio e potassio rimane praticamente costante in tutto lo spessore del provino. Una volta analizzato il campione sottoposto ad una tempra di otto ore in sali di nitrato di potassio, si nota al contrario una variazione di tali percentuali in funzione della profondità. Come ci si aspettava infatti la concentrazione in potassio aumenta nel *layer* superficiale, mentre, contemporaneamente, diminuisce quella del sodio.

In figura 4.23 sono riportati due spettri ESDX relativi all'analisi del *layer* superficiale e del centro del campione N6 temprato. Si nota l'abbassamento del picco relativo al potassio passando dalla superficie al centro. Il potassio passa infatti da una concentrazione del 43,16 % in peso a una concentrazione del 38,8 % nella zona centrale del provino. Opposto andamento ha il sodio ed il suo relativo picco. La presenza di tale atomo nello strato superficiale è infatti pari al 1,93 % mentre nella zona centrale sale al 5,51 % in peso.

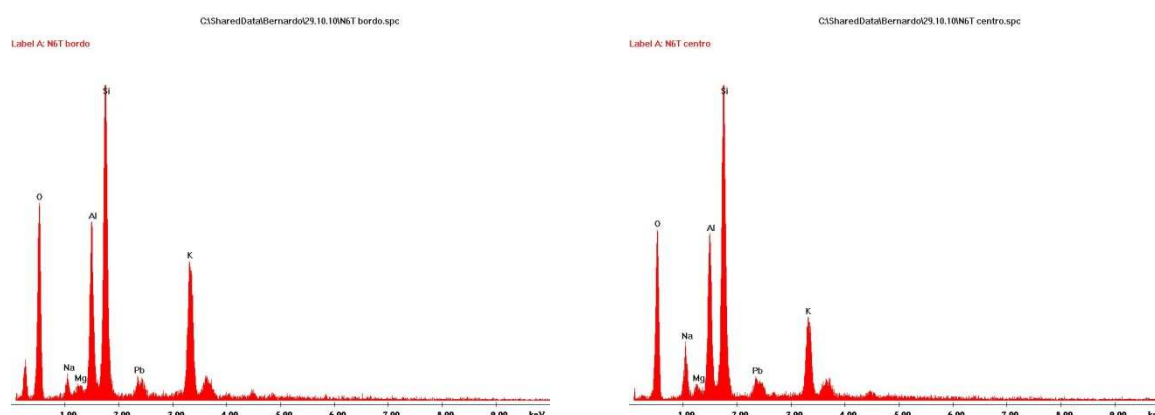


Figura 4.23: Spettri ESDX ottenuti dal layer superficiale e nel centro del campione. Si nota come cambia la percentuale di Na e K spostandosi dalle zone superficiali a quelle centrali del pezzo.

Gli effetti provocati dalla tempra chimica sono rilevabili anche attraverso un'analisi di durezza. Effettuando delle prove Vickers di microindentazione sulla superficie del provino si rileva come la durezza passa dai 420 ± 10 HV del campione tal quale, ai 580 ± 15 HV del campione temprato.

Infine i campioni temprati in bagno di KNO_3 per 8h a 590°C sono stati testati meccanicamente ad una prova di flessione in quattro punti in modo da individuarne la resistenza a flessione. In tabella 4.18 vengono riportati i risultati ottenuti.

CAMPIONE: N6 1h a 840°C Temprato 8h in KNO_3						
N	m (g)	volume (mm^3)			F (N)	σ_f (Mpa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)		
1-1'	0,8526	42,06	2,54	3,00	387	142,654
2-2'	0,6921	31,28	2,69	2,97	353,3	160,306
3-3'	0,7876	42,62	2,28	3,14	390,7	141,514
4-4'	0,6690	24,73	3,15	3,19	244,3	141,583
5-5'	0,6648	34,29	2,52	2,95	380,2	156,365
6-6'	1,0321	39,58	2,59	3,71	219,6	137,98
7-7'	1,1910	41,98	2,98	3,73	206,5	113,524
8-8'	0,6893	23,82	3,38	3,63	295,8	129,888
9-9'	1,0114	41,34	2,99	3,01	183,3	124,041
10-10'	1,2816	42,37	2,94	3,90	253,7	137,048
11-11'	0,9045	41,11	2,55	3,24	170,1	147,024
12-12'	1,1150	42,72	3,07	3,15	235	144,142
13-13'	0,8734	42,83	2,52	3,06	156,1	146,282

$\sigma_{f, \text{medio}}(\text{Mpa}) = 140,2 \pm 12,4$

Tabella 4.18: Tabella riassuntiva dei valori di resistenza ottenuti sui provini temprati e testati a flessione in quattro punti.

Come si vede dai dati riportati, il valore della resistenza a flessione è quasi raddoppiato a seguito del trattamento di tempra effettuato. Il valore di σ_f è infatti passato dai 73MPa iniziali al soddisfacente valore di 140,2 MPa attuale. Elevata, rimane comunque, la dispersione dei risultati a causa del comportamento fragile di tale materiale.

Anche in questo caso si è calcolato il modulo di Weibull m , dato dalla pendenza della retta interpolante (figura 4.24) i valori calcolati in tabella 4.19.

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln (1/S_j)]$
1	0,948	113,524	4,732	-2,925
2	0,873	124,041	4,821	-1,998
3	0,799	129,888	4,867	-1,492
4	0,724	137,048	4,920	-1,130
5	0,649	137,983	4,927	-0,839
6	0,575	141,514	4,952	-0,591
7	0,500	141,584	4,953	-0,367
8	0,425	142,654	4,960	-0,157
9	0,351	144,142	4,971	0,047
10	0,276	146,282	4,986	0,252
11	0,201	147,024	4,991	0,471
12	0,127	156,365	5,052	0,725
13	0,052	160,306	5,077	1,082

Tabella 4.19: Valori calcolati per il calcolo del modulo di Weibull m

In questo caso il valore del modulo di Weibull m calcolato è di 12,2, come si vede dal grafico in figura 4.24.

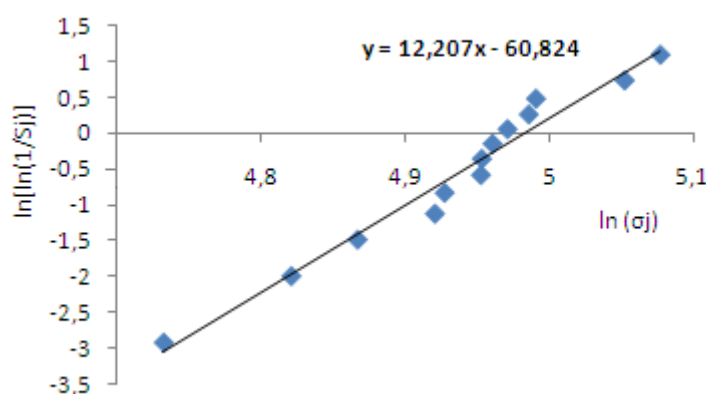


Figura 4.24: Grafico con i dati di tabella 4.19 e con retta interpolante.

Tempra in sali fusi di cloruro di potassio KCl e solfato di potasi K_2SO_4

Visti i buoni risultati ottenuti con i campioni di N6 temprati per 8h con nitrato di potassio, si è voluto provare a temprare lo stesso materiale anche in un altro bagno di sali di potassio. Come indicato nell'articolo di Duke del 1966 ⁽⁷⁾ si è scelto di realizzare la tempra in un bagno di sali la cui composizione è 52% KCl e 48% K_2SO_4 ed ad una temperatura di 730°C. Tale trattamento termo-chimico ha generato un eccessivo

tensionamento nel campione che ne ha modificato la struttura. I campioni infatti, non sono stati erosi come altri in precedenza. La loro struttura cristallina ha invece sopportando lo scambio di ioni Na^+ con ioni K^+ , ma ne è stata eccessivamente tensionata andando a “curvare” la regolare forma geometrica dei provini. Tale modificazione macroscopica, generata dall’eccessivo scambio ionico, favorito dalla composizione del bagno e dalla temperatura più elevata, è mostrata in figura 4.25.



Figura 4.25: Foto relativa ai campioni in vetroceramica N6 temprati per otto ore in bagno di sali di KCl e K_2SO_4 .

In questo caso il trattamento di tempra chimica, basato sulla diffusione di ioni all’interno della struttura, è stato favorito sia dall’aumento di temperatura che dalla presenza nel bagno degli anioni Cl^- e SO_4^{2-} .

4.4 Vetroceramiche affidabili

Nonostante i buoni risultati ottenuti dal trattamento di tempra, realizzato sulla vetroceramica derivante dalla composizione di vetro N6, rimane il problema dell’ampia distribuzione dei valori di resistenza ottenuti. Anche le vetroceramiche infatti, come tutti i materiali a comportamento fragile, hanno un impiego limitato, come componenti strutturali, a causa della loro scarsa affidabilità. La possibilità di utilizzare un materiale in impieghi strutturali risiede nel rispetto di tre condizioni fondamentali:

- deve presentare una relativamente elevata resistenza meccanica;
- il dato di resistenza deve essere ripetitivo entro un limitato intervallo di variabilità;
- la rottura deve essere preceduta da fenomeni che ne segnalino il collasso imminente.

Le vetroceramiche, materiali dal comportamento tipicamente fragile, soddisfano solamente la prima condizione. Dato che non è possibile intervenire sulla natura del legame chimico presente, modificando il comportamento elastico del materiale, si è valutata la possibilità di rendere più affidabile il materiale, rendendo la resistenza meno dipendente dalla distribuzione dei difetti presenti.

La resistenza delle vetroceramiche è inficiata soprattutto dai difetti presenti nella zona superficiale del materiale. L'idea base, per realizzare un materiale con caratteristiche strutturali, è quella di promuovere una crescita stabile dei difetti superficiali, prima che essi raggiungano la dimensione critica ⁽¹²⁾. Questo, in teoria, consente di ottenere una resistenza a frattura fissa, indipendente dalla dimensione iniziale del difetto e , quindi, dal singolo componente.

Una crescita stabile dei difetti superficiali può essere ottenuta generando negli strati superficiali un determinato profilo di sforzo residuo. Il sistema tensionale indotto deve essere di compressione e presentare un massimo ad una certa profondità dalla superficie, così come mostrato in figura 4.26.

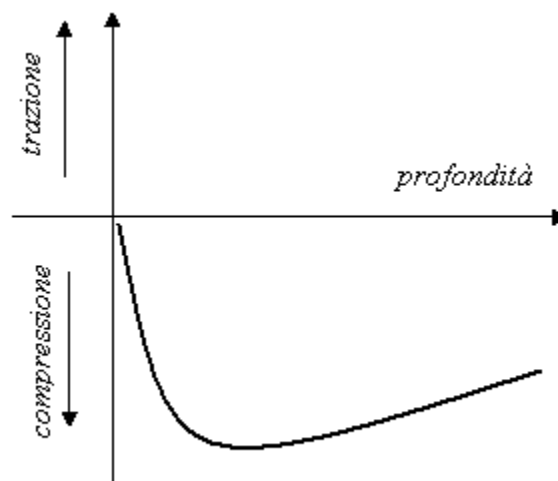


Figura 4.26: Profilo di sforzo teorico che permette la crescita stabile dei difetti superficiali sotto l'azione di un carico esterno di trazione.

La tecnica più versatile per produrre un tale andamento dello sforzo residuo risulta essere quello della tempra chimica. In questo caso si andrà a realizzare un doppio trattamento di tempra prima in sali fusi ad una temperatura inferiore rispetto a quella di transizione vetrosa.

4.4.1 Trattamento di doppia tempra chimica

Per limitare la dispersione dei comunque buoni valori di resistenza, ottenuti dalla vetroceramica N6, si è realizzato un doppio trattamento di tempra. Con tale metodo, generando uno sforzo residuo nel materiale simile a quello indicato in figura 4.27, si vogliono omogeneizzare i valori di resistenza per i diversi campioni, promuovendo una crescita stabile dei difetti presenti in superficie, prima che questi giungano a dimensioni critiche. Introducendo nuovamente ioni sodio, dopo un primo trattamento di tempra in bagno di sali di potassio, viene diminuita la concentrazione di ioni potassio in superficie e quindi lo sforzo di compressione presente in questa zona, come evidenziato in figura 4.30. Grazie alla creazione di tale gradiente composizionale, lo sforzo presenta il valore massimo ad una certa profondità dalla superficie, e riesce a controllare così la crescita delle cricche superficiali sub critiche presenti in tale layer.

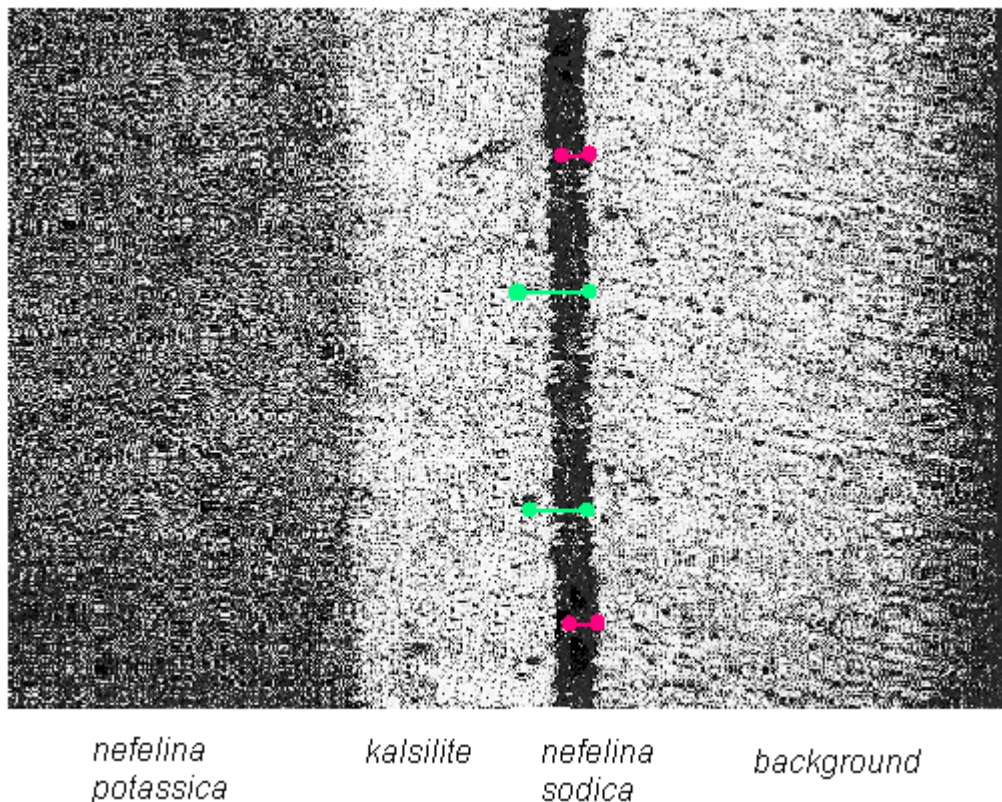


Figura 4.27: Gradiente composizionale indotto dal doppio trattamento di tempra. La cricche subcritiche superficiali (rosse), vengono controllate, nella loro crescita, dallo stato tensionale indotto dal trattamento termochimico. Non risentono di tale effetto le cricche (verdi) aventi dimensioni maggiori del *layer* in cui è stato indotto lo sforzo di compressione.

Per realizzare tale effetto i campione sono stati sottoposti ad un doppio trattamento di scambio ionico, ponendoli prima in un bagno di sali di potassio e successivamente in un bagno di sali di sodio. Nel caso specifico il trattamento realizzato consiste in una tempra di 8h a 590°C in un bagno di nitrato di potassio KNO_3 per poi passare ad un trattamento in solfato di sodio Na_2SO_4 protratto per 4h sempre alla temperatura di 590°C. Lo scopo di questo secondo trattamento di tempra è quello di risostituire parte degli ioni K^+ on ioni Na^+ in modo da ridurre lo sforzo di compressione nel *layer* superficiale.

I valori di resistenza ottenuti a seguito dei tale trattamento termo-chimico sono riportati in tabella 4.20.

CAMPIONE: N6 1h a 840°C Doppio Temprato: 8h in KNO₃ e 4h in Na₂SO₄

N	m (g)	volume (mm ³)			F (N)	σ_f (Mpa)
		L (mm)	t (mm)	b (mm)		
1-1'	1,0114	43,36	2,69	2,87	87,4	101,887
2-2'	0,9045	20,68	2,95	3,83	154,8	93,3217
3-3'	0,9045	43,3	2,63	2,67	75,6	99,104
4-4'	1,1150	42,98	2,9	3,00	112,4	107,855
5-5'	1,0114	20,68	2,95	3,83	113,8	93,723
6-6'	1,2816	41,34	2,99	3,01	122	100,476

$\sigma_{f,medio}$ (Mpa) = 99,4 ± 5,4

Tabella 4.20: Valori della resistenza flessionale ottenuti con una prova di flessione a 4 punti su campioni di N6 doppio temprati.

Come si vede dal valore medio di resistenza flessionale calcolato, si registra una diminuzione del 30% rispetto al valore ottenuto a seguito del trattamento di tempra (§ 4.3.6 tabella 4.18); la resistenza passa infatti da $140,2 \pm 12,4$ MPa a $99,4 \pm 5,4$. Tale valore inferiore di $\sigma_{f,medio}$ è da imputarsi alla minore compressione superficiale prodotta dal re-inserimento di ioni sodio nel reticolo, in sostituzione degli ioni potassio che, avendo dimensioni maggiori, creavano un maggiore stato di compressione superficiale.

Di notevole importanza risulta invece essere la limitata dispersione dei dati di resistenza, scopo effettivo del trattamento. Tale dato è da collegarsi al fatto che, il sistema tensionale indotto, genera la crescita controllata delle cricche più piccole, presenti alla superficie del pezzo. Durante la prova di flessione infatti, la crescita dei piccoli difetti presenti sulla zona in trazione viene “annullata” dal particolare stato di compressione superficiale indotto dal trattamento di doppia tempra. Come si vede dai risultati riportati in tabella 4.20 infatti, non sono più presenti campioni con elevati picchi di resistenza, ma i valori sono stati tutti “livellati” a valori più omogenei fra loro.

Anche in questo caso è stata utilizzata la statistica di Weibull per analizzare i risultati ottenuti. I valori ricavati sono stati riportati nella tabella 4.21

j	S_j	σ_j	$\ln \sigma_j$	$\ln [\ln(1/S_j)]$
1	0,891	93,320	4,536	-2,156
2	0,734	93,720	4,540	-1,175
3	0,578	99,104	4,596	-0,602
4	0,422	100,470	4,610	-0,147
5	0,266	101,880	4,624	0,282
6	0,109	107,850	4,681	0,794

Tabella 4.21: Valori calcolati per il calcolo del modulo di Weibull m .

I dati ottenuti sono stati quindi inseriti in un grafico in figura 4.28 e dalla pendenza della retta interpolante si è ricavato il modulo di Weibull m .

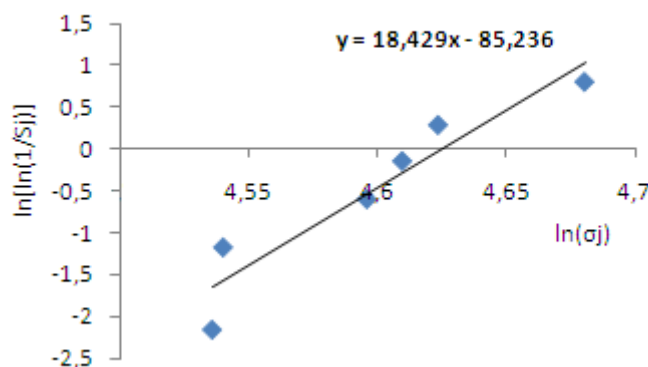


Figura 4.28: Grafico ottenuto dai dati di tabella 4.21. La retta è stata ottenuta interpolando linearmente i punti ottenuti.

In questo caso il valore di m è pari a 18,4, valore più alto incontrato finora per il modulo di Weibull. Tale valore, particolarmente elevato, sottolinea ulteriormente la ristretta dispersione dei valori di resistenza ottenuti dai campioni doppiamente temprati.

Per verificare l'effettiva avvenuta del secondo trattamento di scambio ionico, è stata indagata la superficie del campione tramite XRD utilizzando la tecnica dell'incidenza radente. La sorgente radiogena in questo caso è fissa, e forma un piccolo angolo di incidenza con la superficie. In questo modo il rivelatore mobile ottiene informazioni provenienti dagli strati più superficiali del campione. In figura 4.29 viene riportato il diffrattogramma ottenuto con un angolo di incidenza di 3° .

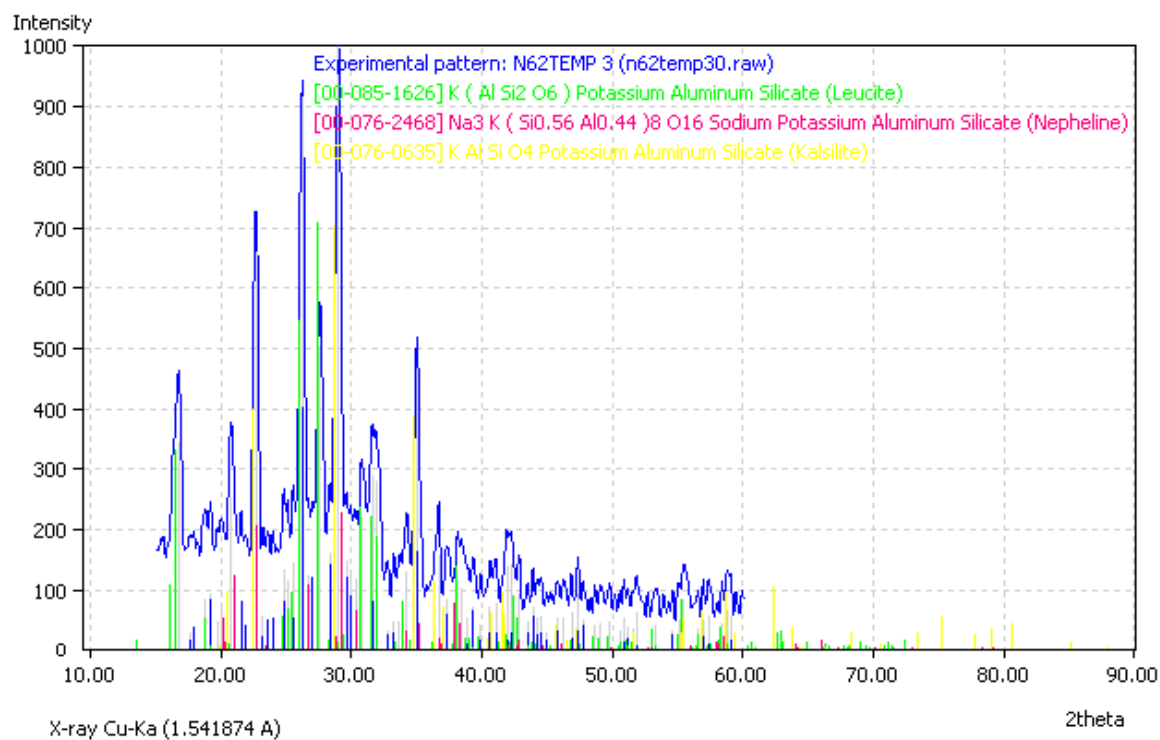


Figura 4.29: Difrattogramma ottenuto con incidenza radente di 3° ed analizzato con il *software* Match 1.5®.

Come si vede dal diffrattogramma presente in figura 4.29 le fasi presenti sono ancora kalsilite, leucite e nefelina. In questo caso la nefelina presente, contrariamente a quanto trovato in precedenza, è a carattere sodico e dimostra così l'effettiva sostituzione di cationi K^+ con ioni Na^+ , provenienti dal bagno di sali fusi.

In figura 4.30 si riportano gli spettri ottenuti per diversi angoli di incidenza. A partire da angolo di incidenza maggiori o uguali a 2°C si iniziano a vedere i picchi caratteristici delle fasi precedentemente elencate.

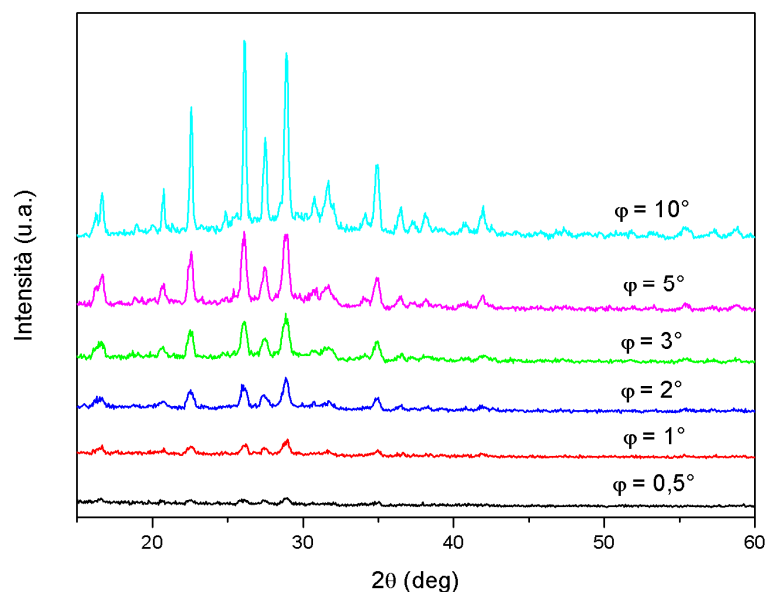


Figura 4.30: Spettri ottenuti per diversi angoli di incidenza del fascio sulla superficie del campione di N6 doppio temprato.

Grazie al *software* Match 1.5[®] è inoltre possibile effettuare un'analisi quantitativa i cui risultati sono riportati in tabella 4.21.

	$\varphi = 0,5^\circ$	$\varphi = 1^\circ$	$\varphi = 2^\circ$	$\varphi = 3^\circ$	$\varphi = 5^\circ$	$\varphi = 10^\circ$
Nefelina sodica	47	40,8	43,6	22,3	12,2	8,7
Leucite	33,6	39,2	39,6	49,3	47	49,2
Kalsilite	19,4	20	16,8	28,4	40,8	42,1

Tabella 4.21: Percentuali delle fasi presenti per i diversi spessori indagati.

Come si vede, dai dati riportati in tabella, la percentuale di nefelina sodica decresce all'aumentare dello spessore indagato del campione. L'effetto della doppia tempra è però da circoscrivere ad un *layer* superficiale molto sottile, tanto che, l'analisi degli spettri ESDX, non ha rivelato una differenza di composizione in sodio in uno spessore tanto sottile.

La superficie, indagata tramite microscopio elettronico non manifesta grosse differenze rispetto alla superficie del campione che ha subito un uno ciclo di tempra chimica e rappresentata in figura 4.31.

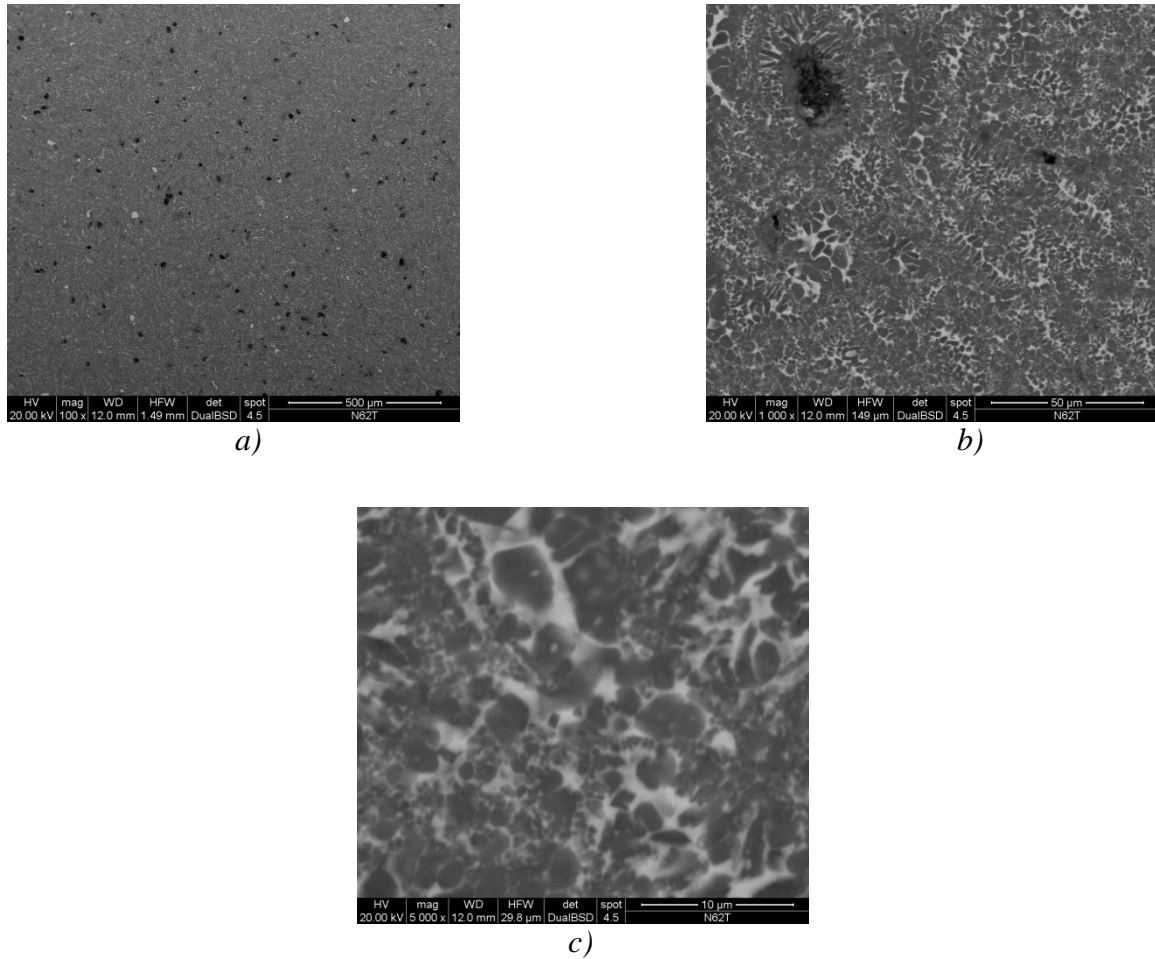


Figura 4.31: Immagini ottenute a diversi ingrandimenti (*a*) 100*x* *b*) 500*x* e *c*) 5000*x*) della superficie del campione di N6 sottoposto ad un trattamento di doppia tempra.

Capitolo 5

Realizzazione di materiali cellulari in vetroceramica

In questo capitolo ci si propone di individuare e superare problematiche legate alla produzione di spugne in vetroceramica utilizzando come materiale di partenza la vetroceramica temprabile ottenuta dalla miscela di vetro N6.

5.1 I materiali cellulari

I materiali cellulari, comunemente indicati col nome di schiume, sono generalmente definiti come materiali bifasici, in cui una fase solida coesiste con una fase gassosa. In particolare, il termine cellulare indica aggregati di celle adiacenti, che hanno spigoli e eventualmente facce in comune, assemblate in maniera tale da riempire uno spazio tridimensionale. Si tratta, in pratica, di strutture come ne esistono diverse in natura quali il legno, il sughero, le spugne, il tufo, i coralli, gli alveari, le ossa.

L'accoppiamento di una fase solida ad una fase gassosa dà origine a strutture con elevate prestazioni specifiche in termini di rapporto tra proprietà e peso. La struttura cellulare conferisce proprietà uniche quali leggerezza, isolamento termico, assorbimento acustico, ed assorbimento di energia a impatto.

In definitiva, quindi, l'attenzione dell'ingegneria è stata a lungo rivolta verso queste strutture espanse reticolate, costituite cioè da materiale interconnesso ad elevate prestazioni, per le applicazioni più svariate che spaziano dall'edilizia d'avanguardia, ai processi chimici, al controllo delle emissioni, al riscaldamento industriale ed alle applicazioni biomedicali.

⁽¹³⁾ Generalmente le schiume sono distinte in base alla morfologia e possono essere suddivise in due classi:

- schiume a celle chiuse
- schiume a celle aperte

Le schiume a celle chiuse sono costituite da sfere chiuse adiacenti contenenti gas. La matrice è confinata principalmente negli spazi tra tre o più vuoti adiacenti. Le pareti di due sfere adiacenti sono separate da una sottilissima membrana.

Nelle schiume a celle aperte, di cui un esempio è presente in figura 5.1, le sfere sono interconnesse.

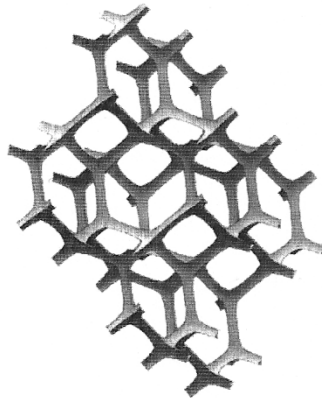


Figura 5.1: Esempio di composito cellulare con struttura a celle aperte

In realtà, la maggior parte delle schiume ha una morfologia intermedia e si parla quindi di percentuale di inter-connessione.

Naturalmente, al variare della struttura variano le caratteristiche fisiche e meccaniche dell'espanso finale indipendentemente dalle proprietà intrinseche del materiale con cui sono realizzate.

Le schiume a celle chiuse presentano proprietà meccaniche superiori, in quanto le pareti cellulari, seppur sottilissime, forniscono un contributo aggiuntivo alla rigidità. La morfologia della schiuma influenza notevolmente anche le proprietà di isolamento termico e acustico: le schiume a celle aperte hanno ottime proprietà fonoassorbenti mentre quelle a celle chiuse sono utilizzate per l'isolamento termico.

Le proprietà macroscopiche di una schiuma dipendono fortemente dalla sua densità e dalle caratteristiche morfologiche della struttura cellulare: dalla dimensione media delle celle, dalla loro distribuzione dimensionale, dallo spessore delle pareti e dall'eventuale grado di interconnessione tra le celle. Attraverso una opportuna combinazione tra il materiale che costituisce il *bulk* e l'architettura cellulare è possibile ingegnerizzare sia le proprietà strutturali come rigidità, resistenza e capacità di assorbire elevate energie da impatto, che quelle funzionali come l'isolamento termico e l'assorbimento acustico.

I materiali cellulari di nostro interesse sono costituiti da travicelle unite nei nodi e la loro caratteristica è la bassa connettività delle giunzioni, ovvero il basso numero di travicelle che va a connettersi in un singolo nodo. Schematicamente la cella può essere ben rappresentata dalla struttura in figura 5.2.

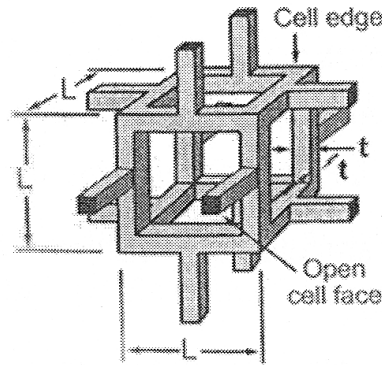


Figura 5.2: Idealizzazione della struttura di una singola cella costituente una schiuma

Come si può vedere dall'immagine, ogni cella consiste in travicelle solide attorno ad uno spazio vuoto contenente gas o liquido.

⁽¹⁴⁾ Si ricava che, se $t \ll L$, allora

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad 5.1$$

Dove ρ_f è la densità apparente della schiuma e ρ_s è la densità del solido. Questo tipo di strutture mostrano un comportamento alle sollecitazioni che genera una flessione sulle travicelle come mostrato in figura 5.3.

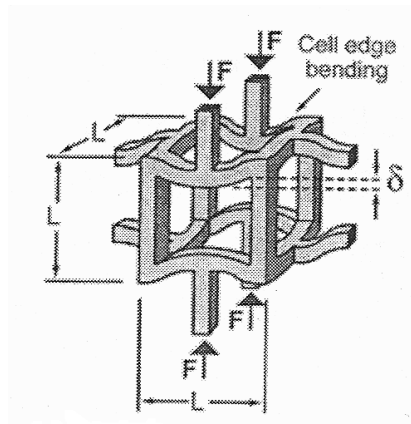


Figura 5.3: Esempio della deformazione indotta nella cella da uno sforzo di compressione

Si ricava che vale la relazione

$$\delta \propto \frac{F \cdot L^3}{E_s \cdot I} \quad 5.2$$

Dove:

- I è il momento d'inerzia di una singola travicella
- E_s è il modulo di Young del materiale solido, componente la schiuma

La deformazione ε_f che subisce la cella sarà:

$$\varepsilon_f = \frac{2\delta}{L} \quad 5.3$$

Da cui si ricava

$$\frac{E_f}{E_s} \propto \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^2 \quad 5.4$$

Indicando con E_f e E_s rispettivamente il modulo elastico della schiuma e del solido che la costituisce.

È necessario però distinguere tre diversi comportamenti dei materiali cellulari a seconda del tipo di materiale solido di cui sono costituiti. Sono infatti diverse le reazioni alle sollecitazioni, come si vede dalla figura 5.4.

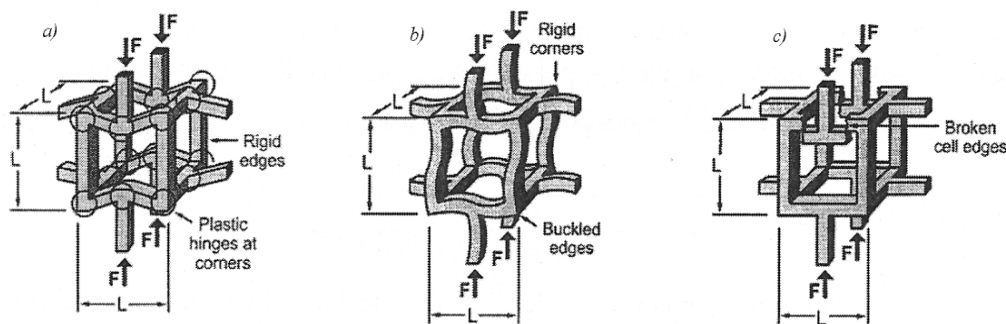


Figura 5.4: Vengono illustrati i comportamenti tipici di una cella soggetta ad uno sforzo, per tre diverse tipologie di materiale: a) materiale che si deforma, mantenendo rigidi i nodi; b) materiale elastomerico; c) materiale fragile.

Trattandosi di materiali cellulari di vetroceramica, la tipologia di rottura è illustrata dal caso *c* in figura 5.4.

Una travicella infatti arriverà a rottura quando il momento flettente è tale da superare la resistenza del materiale

$$\frac{\sigma_{cr,f}}{\sigma_{cr,s}} \propto \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)^{3/2} \quad 5.5$$

Dove $\sigma_{cr,f}$ e $\sigma_{cr,s}$ sono rispettivamente i valori di tensione che provocano rottura nella spugna e nel materiale solido che la costituisce. Man mano che la deformazione procede, si assiste ad un avvicinamento delle travicelle e quando arrivano al contatto si parla di deformazione di densificazione, indicata dal simbolo $\varepsilon_{f,d}$ che è valutabile dalla formula:

$$\varepsilon_{f,d} = 1 - \left(\frac{\rho_f / \rho_s}{\rho_{crit} / \rho_s} \right) \quad 5.6$$

Dove il rapporto ρ_{crit}/ρ_s è la densità relativa alla quale la struttura è compattata, in cui le pareti vengono a contatto.

Spesso i materiali cellulari vengono impiegati come materiali per assorbire e proteggere dagli urti. Si può approssimare l'energia massima utilizzabile U_f per unità di volume da una schiuma attraverso la formula 5.7

$$U_f \cong \sigma_{cr,f} \cdot \varepsilon_{d,f} \quad 5.7$$

5.2 Schiume in vetroceramica

Visti i buoni risultati, ottenuti dalla vetroceramica derivante dal vetro di miscela N6, si è voluto impiegare tale materiale per la realizzazione di un materiale cellulare. Come già accennato nel capitolo precedente, le schiume, data la loro particolare struttura, hanno la capacità di assorbire notevole energia durante un impatto. Una struttura trabecolare in vetroceramica, che presenti la possibilità di essere impregnata nelle sue celle da un polimero come il poliuretano, realizza il compromesso fra una struttura leggera, dotata di elevata resistenza e con una elevata capacità di assorbimento di energia.

5.2.1 Ottenimento delle schiume in vetroceramica

Per la realizzazione del composto cellulare si è partiti dalla vetroceramica ottenuta, dal vetro di miscela N6, con un trattamento termico di un'ora compiuto alla temperatura di 840°C, con una velocità di salita di 20°C/min. Sono stati quindi ottenuti i listelli, dello spessore desiderato, attraverso una fase di taglio e lucidatura. Per eliminare le tensioni indotte nei pezzi, in seguito a queste fasi di preparazione, sono stati sottoposti ad un trattamento di pulitura, ponendoli in forno per un'ora a 840°C.

Si è quindi passati alla fase vera e propria di ottenimento della schiuma, sovrapponendo regolarmente i listelli ottenuti, in modo tale da ottenere un reticolo regolarmente spaziato.

Il composto realizzato è stato quindi posto in forno, avendo cura nell'appoggiare sopra di esso un peso, con lo scopo di favorire la sinterizzazione nei nodi dei listelli. Dopo diversi tentativi sperimentali, si è trovato che il trattamento, che permette una buona compenetrazione nei nodi dei diversi listelli, prevede un trattamento a 950°C con un tempo di mantenimento di 3h.

In figura 5.5 viene riportata l'immagine del composto ottenuto.



Figura 5.5: Immagine relativa al materiale cellulare realizzato con vetroceramica N6 con un trattamento di sinterizzazione di 3h a 950°C.

Come si vede dalla foto scattata, il campione ha perso la regolarità strutturale richiesta, a causa dei spostamenti avvenuti nella fase di realizzazione. Per ovviare a questi inconvenienti è stato realizzato un secondo campione, con lo stesso trattamento termico ma, in questo caso, per favorire il mantenimento delle regolarità strutturale, in corrispondenza dei nodi è stato posto del silicone. Il campione ottenuto con questa

seconda modalità è rappresentato in figura 5.6, dove si notano i residui generati dal deposito di silicone. Grazie all'introduzione del collante la struttura finale ha mantenuto la regolarità strutturale originaria.



Figura 5.6: Immagine relativa al materiale cellulare realizzato con vetroceramica N6 con un trattamento di sinterizzazione di 3h a 950°C, in cui è stato utilizzato del silicone per mantenere la regolarità nella struttura.

I campioni ottenuti sono stati quindi sottoposti al trattamento di tempra chimica in modo da migliorare le prestazioni. Lo scambio ionico che avviene nel bagno di sali fusi agisce in modo tale da sostituire gli ioni Na^+ presenti nel materiale, con ioni K^+ aventi dimensioni maggiori. Tale sostituzione genera sia uno stato di compressione superficiale, sia una trasformazione di fase nel materiale, andando così ad incrementare le prestazioni del materiale vetroceramico, come dimostrato in § 4.3.6.

Il trattamento termochimico è stato effettuato in un bagno di sali fusi di nitrato di potassio, ad una temperatura di 590°C e protratto per un tempo di 8 ore ⁽⁷⁾.

Il trattamento di tempra ha però generato nel campione sforzi di tensione che hanno causato la rottura nei punti in cui la compenetrazione fra i listelli non era completamente avvenuta. Come si vede, ad esempio dall'immagine ottenuta a microscopio elettronico e riportata in figura 5.6, nella giuntura fra due diversi listelli è rimasto un vuoto residuo dal trattamento di sinterizzazione. Tale difettosità residua porta ad una concentrazione degli sforzi al suo apice tale da superare la resistenza intrinseca del materiale, quando questo è soggetto al trattamento di scambio ionico.

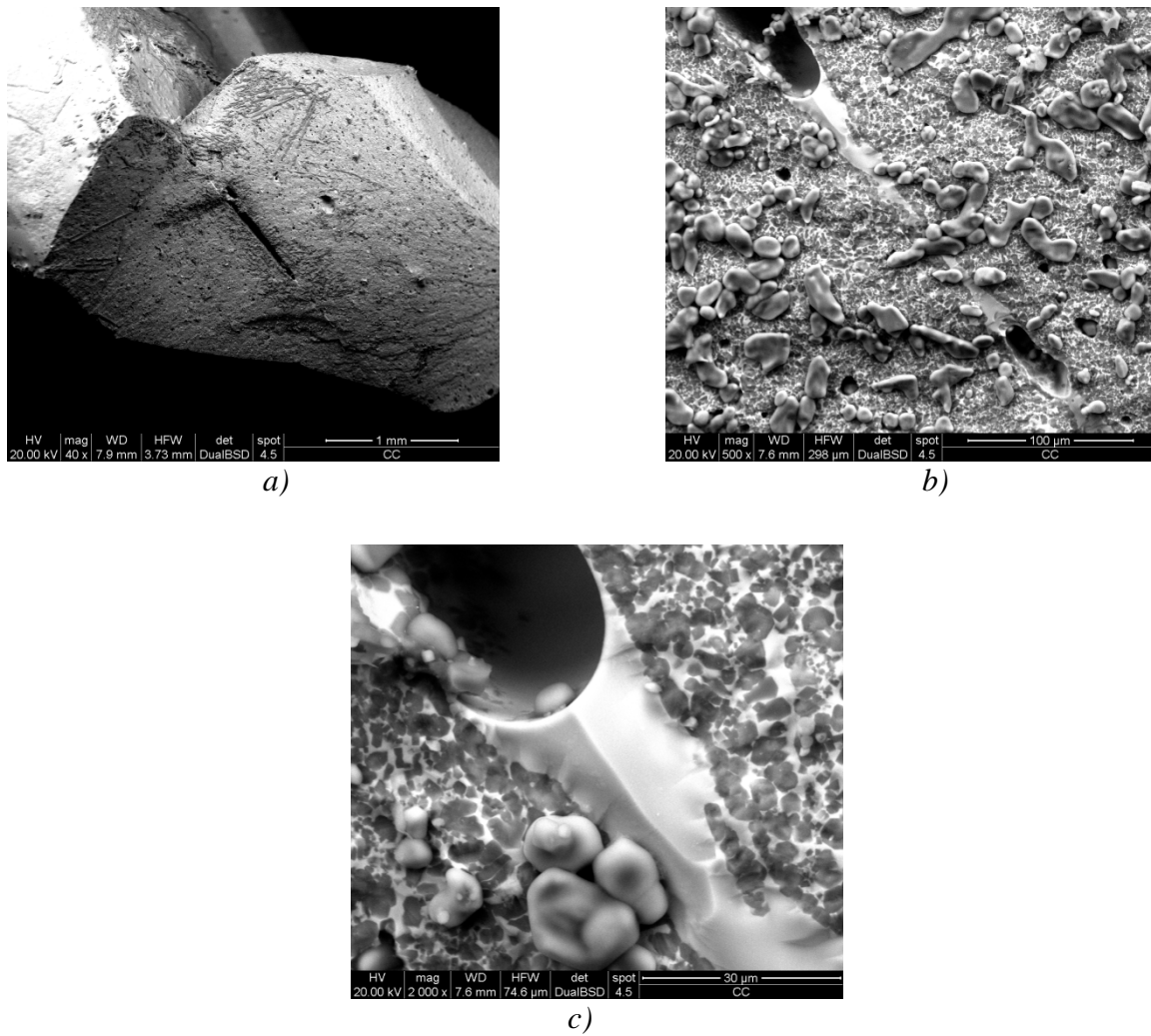


Figura 5.6: Immagini al SEM della superficie di frattura in corrispondenza della giunzione fra due listelli. Come si vede vi è la presenza di una porosità residua derivante dalla mancata sinterizzazione completa del pezzo.

Il pezzo temprato ha così perso parte della sua regolarità geometrica pur mantenendo comunque la struttura cellulare a seguito del trattamento termochimico, come si vede in figura 5.7.



Figura 5.7: immagine del provino ottenuto una volta che è stato realizzato il trattamento di tempra chimica in bagno di sali fusi.

Anche se non perfettamente regolare, è stata comunque eseguita una prova di compressione, per ottenere informazioni circa la resistenza della struttura realizzata. In figura 5.8 viene riportato il grafico ottenuto dalla prova di compressione.

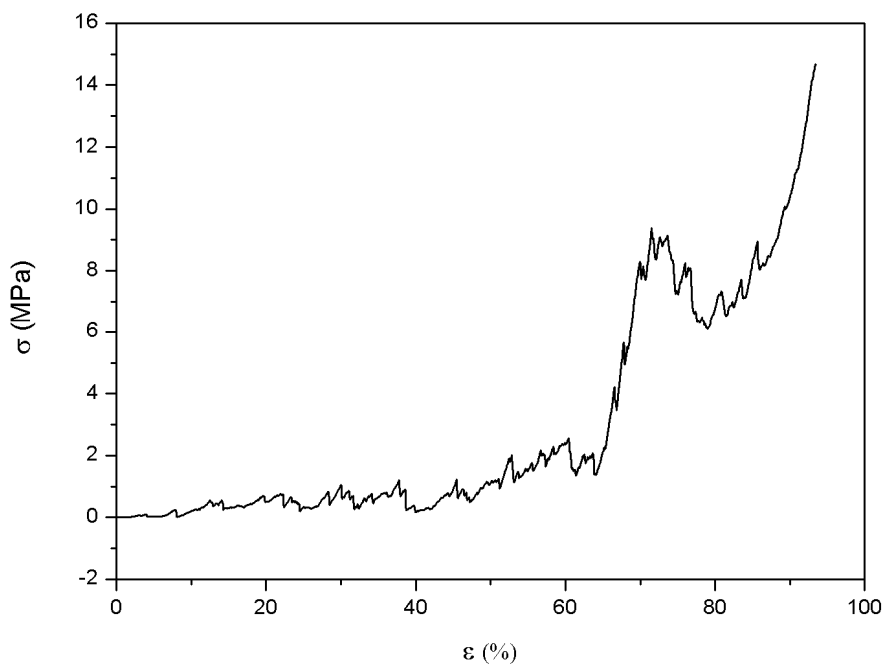


Figura 5.8: Grafico ottenuto dalla prova di compressione eseguita sul materiale cellulare in vetroceramica sottoposto ad un trattamento di tempra chimica in sali fusi di potassio.

Se si confronta tale grafico, con quello rappresentante il comportamento ideale di una schiuma a carattere fragile, rappresentato in figura 5.9, si nota un andamento molto simile. Nel caso reale però, data l'irregolarità che il campione presentava a seguito del trattamento di tempra chimica, il tratto lineare elastico si presenta una volta che il campione si è assestato sotto il carico imposto dal dinamometro. Una volta esaurito il comportamento lineare elastico del materiale, vi è la presenza di un *plateau* con i picchi caratteristici del “carico e scarico” del materiale. In questa fase infatti, avviene la rottura fragile delle varie celle della schiuma, giungendo così alla densificazione del materiale, che elimina la fase gassosa presente, una volta che la struttura cellulare è completamente collassata.

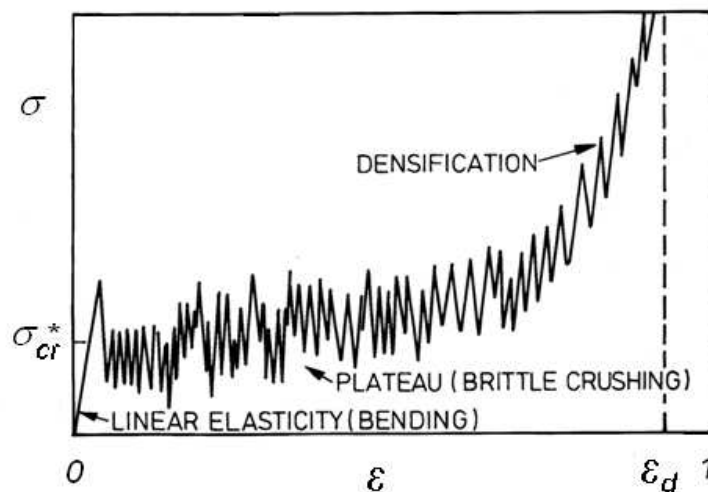


Figura 5.9: Comportamento ideale di una schiuma costituita da un materiale fragile, come la vetroceramica

Per realizzare una stima dell'energia assorbita per unità di volume dal materiale, è stata impiegata la formula 5,7 in cui σ_{cr} è stato ottenuto facendo una media dei picchi presenti nel *plateau* della curva. Per il valore di ϵ_d si è utilizzato il valore stimato in letteratura e pari a 0,6⁽¹⁴⁾.

Facendo quindi una media fra i picchi presenti si ottiene un valore di σ_{cr} pari a 8,14 MPa ed una energia assorbita per unità di volume pari quindi a 4,88 MJ.

Capitolo 6

Vetroceramiche a base di wollastonite

Lo scopo di questo capitolo è la realizzazione di vetroceramiche in cui la fase cristallina, derivante dal processo di sintercristallizzazione, è costituita da wollastonite. In questo caso sarà la fase vetrosa a presentare una frazione costituita da ossidi alcalini. Il processo di tempra chimica, che prevede lo scambio ionico fra gli ioni Na^+ e K^+ , interesserà quindi la frazione amorfa del materiale.

6.1 Vetroceramiche ottenute dal vetro N8

Lo scopo di questa fase sperimentale vede la realizzazione di una vetroceramica nella cui fase cristallina non siano presenti metalli alcalini. In questo modo, gli ossidi alcalini di sodio e potassio, derivanti dal vetro di partenza, andranno a costituire solamente la fase amorfa della vetroceramica. La presenza di tali ossidi consente di compiere, anche in questo caso, un trattamento di tempra chimica in bagno di sali fuso. Il trattamento termochimico tuttavia, non va ad agire, come nei casi precedentemente analizzati sulla frazione cristallina, in cui generava una trasformazione di fase. Lo scambio ionico, che consente il rafforzamento del materiale, va ad interessare unicamente la fase amorfa, in cui sono presenti sodio e potassio. L'aumento delle prestazioni meccaniche del materiale, in questo caso, sarà quindi da imputare solamente allo stato di compressione indotto in superficie, e non ad una trasformazione di fase nella frazione cristallina della vetroceramica.

Per ottenere una vetroceramica, nella cui fase cristallina non siano presenti metalli alcalini, si è partiti dalla composizione del vetro di miscela indicata nell'articolo del 2008 di Bernardo *et al.*⁽¹⁵⁾. Le frazioni ponderali della miscela di vetro utilizzata sono riportate in tabella 6.1. Tale vetro, attraverso il processo di sintercristallizzazione, dovrebbe dare origine ad una fase cristallina costituita da wollastonite, silicato di calcio di formula CaSiO_3 con sistema triclino.

VETRO N8	
SiO ₂	62,6
CaO	12,9
Al ₂ O ₃	12,4
Na ₂ O	5,4
K ₂ O	3,8
Fe ₂ O ₃	2,1
MgO	0,8

Tabella 6.1: Frazioni ponderali relative alla composizione del vetro N8.

Una volta ottenuta tale miscela di polveri, si è passati alla fase di ottenimento delle fritte di vetro. In crogiuolo di platino si è portata a fusione la miscela di ossidi, indicata in tabella 6.1. Dopo aver mantenuto il fuso per un paio d'ore alla temperatura di 1600°C, questo è stato raffreddato per *shock* termico in acqua. La fritta di vetro ottenuta è stata quindi macinata in mulino per ottenere la polvere da destinare alla successiva fase di setacciatura. È stata così ottenuta la frazione fine di polvere, avente dimensione inferiore ai 0,038 μm, necessaria per la realizzazione del compatto.

6.1.1 Determinazione della temperatura di cristallizzazione

Per avere informazioni circa la temperatura di cristallizzazione del vetro N8 è stata eseguita una DTA sulla frazione più fine di polvere ottenuta dalla setacciatura .

Nel grafico in figura 6.1 è stata riportata la curva ottenuta. Come si vede dalla figura, è chiaramente distinguibile il picco esotermico che indica la temperatura di cristallizzazione T_c del materiale, a 950°C.

È stato inoltre individuato il punto di flesso della curva, che indica la temperatura di transizione vetrosa T_g del vetro N8.

Per individuare in modo più preciso il valore della T_g è stato fatto uno studio delle derivate, di primo e secondo ordine, della curva (figura 6.2). Il punto di flesso, in cui si annulla la derivata seconda, è a 675°C. L'intervallo di temperature in cui è possibile realizzare una sinterizzazione per flusso viscoso è quindi:

$$\Delta T = T_c - T_g = 950 - 675 = 275 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 6.1$$

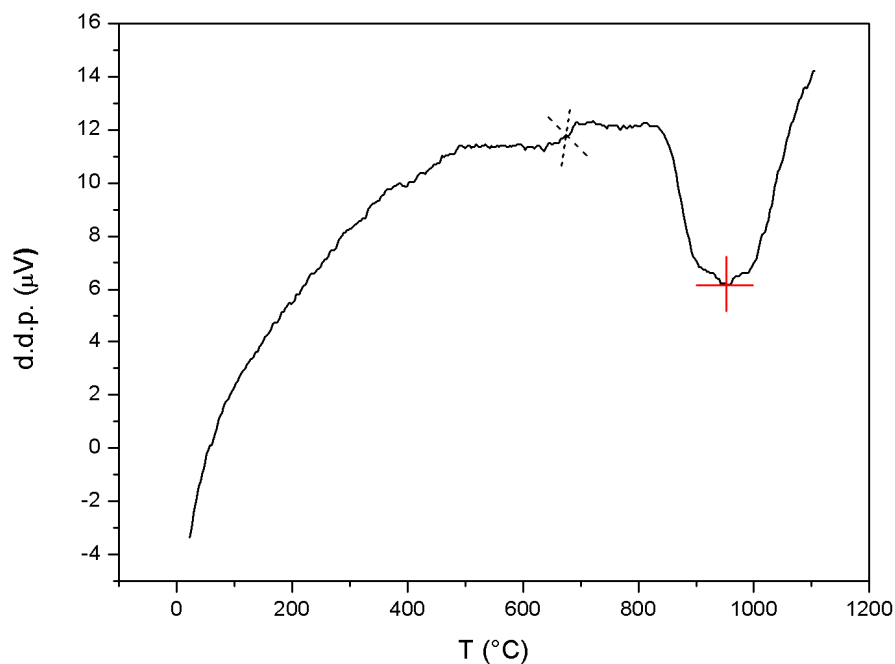


Figura 6.1: Analisi DTA realizzata sulla frazione di polvere N8 utilizzata per la realizzazione dei provini vetroceramici

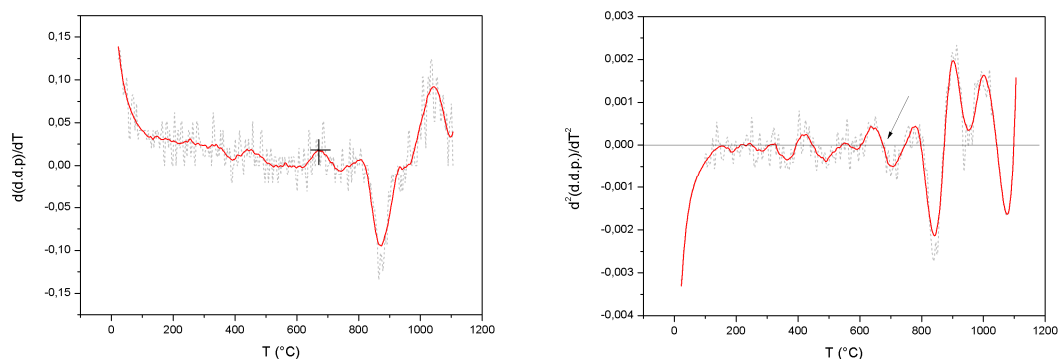


Figura 6.2: Analisi della derivata prima (a sinistra) e seconda (a destra) della curva di figura 6.1 per studiare ed individuare il punto di flesso che coincide con la T_g del vetro.

6.1.2 Determinazione della densità e porosità

Dai test svolti in precedenza, su altre formulazioni di vetro, si è visto che il bilanciamento ottimale fra sinterizzazione e cristallizzazione avveniva svolgendo il trattamento termico alla temperatura di cristallizzazione del vetro in esame. I provini realizzati con la miscela N8 sono stati così sintercristallizzati alla temperatura di 950°C con un trattamento *flash*,

con un tempo di mantenimento sia di una che di due ore. In tabella 6.2 si riportano i valori di densità ottenuti.

CAMPIONE	TEMPERATURA TRATTAMENTO (°C)	TEMPO (h)	VELOCITA' RISCALDAMENTO (°C/min)	DENSITA' (g/cm ³)
1	950	1	Flash	2,56 ± 0,07
2	950	2	Flash	2,53 ± 0,06

Tabella 6.2: Valori delle densità, con relative deviazioni standard in funzione delle temperatura di trattamento e del tempo di mantenimento e della velocità di riscaldamento.

Tali valori, non particolarmente elevati, ottenuti dalla misurazione della densità, fanno supporre la presenza di una notevole quantità di porosità residua all'interno del campione. Tale porosità è infatti stata rilevata grazie alle immagini, ottenute all'ESEM, dalla superficie lucidata del campione. Come si vede dalla figura 6.3, è notevole la presenza di vuoti, anche di grandi dimensioni, nel materiale.

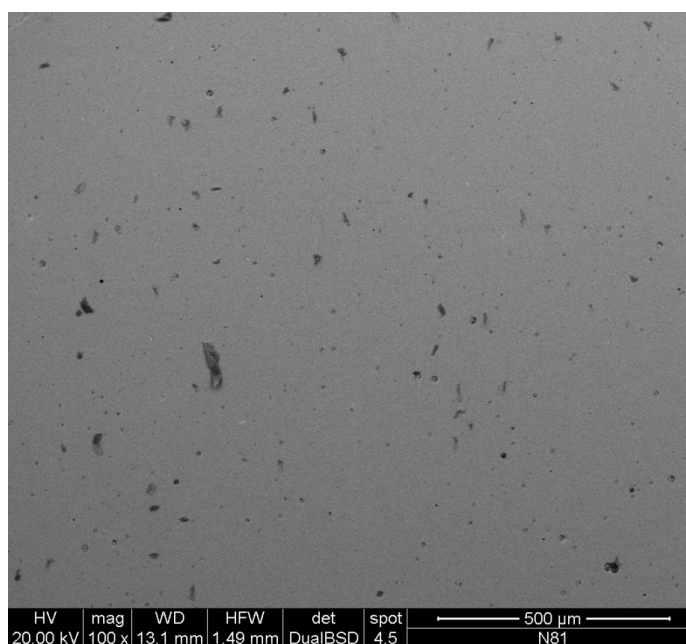


Figura 6.3: Immagine della superficie del campione in vetroceramica con precursore la miscela di vetro N8 ottenuto con un trattamento di 2h a 950°C.

La porosità residua stimata, attraverso il *software* che permette l'elaborazione delle immagini ImageJ[®], si attesta del $4,1 \pm 0,4$ %.

6.1.3 Determinazione delle fasi cristalline presenti

L'ulteriore passo nel processo di caratterizzazione della vetroceramica è stato quello di andare ad indagare quali fasi cristalline si fossero formate a seguito del trattamento termico. In figura 6.4 è riportata l'analisi effettuata con il *software* Match 1.5[®].

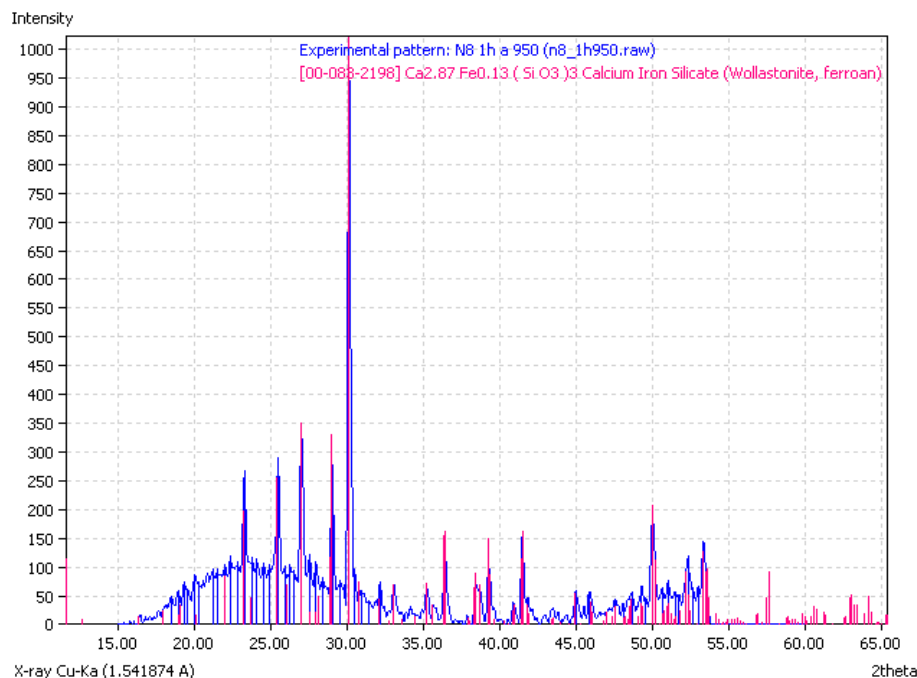


Figura 6.4: Grafico ottenuto dall'analisi delle fasi cristalline presenti nel campione con il *software* Match 1.5[®]. Come si vede i picchi presenti nel campione sono perfettamente coincidenti e sovrapponibili a quelli della fase cristallina Wollastonite contenente una piccola percentuale di ferro.

Come indicato nell'articolo pubblicato nel 2008 da Bernardo *et al.* ⁽¹⁵⁾, la fase cristallina, che si forma a seguito del processo di sintercristallizzazione, è costituita nella sua totalità, da wollastonite cui è presente anche una piccola percentuale di ferro.

In figura 6.5 vengono inoltre confrontati gli spettri ottenuti per i provini ottenuti con tempi di mantenimento di una e due ore alla T_c del vetro realizzato.

Come si deduce, dalla simile intensità dei picchi negli spettri in figura, il tempo di mantenimento non ha effetti sulla cristallizzazione della fase wollastonite.

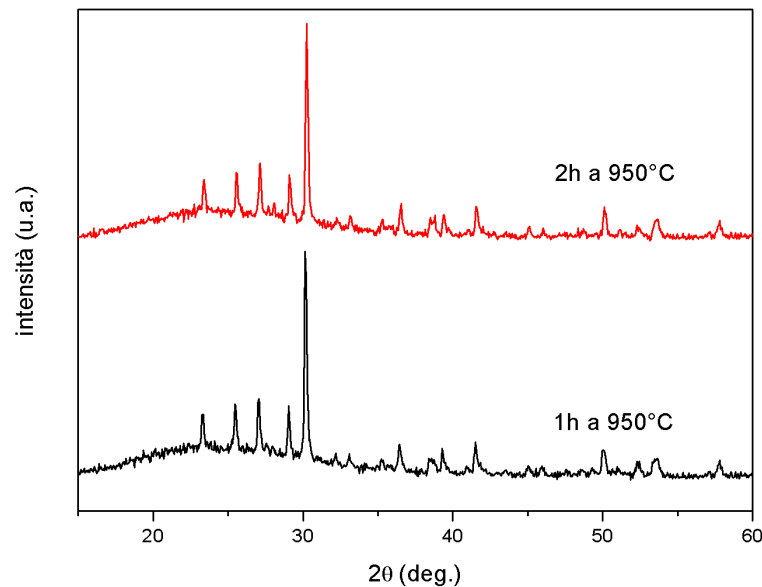


Figura 6.6: Confronto fra i diffrattogrammi ottenuti per la vetroceramica ottenuta da N8, con diversi tempi di mantenimento per il processo di sintercristallizzazione.

6.1.4 Trattamento tempra chimica

Il campione, ottenuto dalla miscela di partenza N8, dopo aver subito il trattamento termico di un'ora a 950°C è stato sottoposto a tempra chimica. Come facilmente prevedibile, il campione è stato completamente polverizzato nel giro di un paio d'ore. Infatti la bassa densità misurata e la contemporanea presenza di una notevole porosità residua nel campione, faceva presupporre la creazione di tensioni tali da provocare la rottura del pezzo. Il campione, posto in un bagno di nitrato di potassio alla temperatura di 590°C, in un paio d'ore è stato completamente polverizzato dall'azione dello ione potassio. Le maggiori dimensioni del catione K^+ vanno ad intensificare lo stato tensionale presente all'apice dei difetti, generando sforzi d'intensità superiore alla resistenza del materiale.

La porosità residua, in questo caso, si è supposto derivare da fasi gassose, generate durante il trattamento termico, e rimaste intrappolate all'interno del materiale durante la fase di sinterizzazione. Per risolvere tale problema, si è provato a realizzare un campione con un trattamento più lento, cercando di fornire il tempo necessario alla fuoriuscita delle bolle di gas dal fuso. È stato così realizzato un trattamento termico alla temperatura di 900°C, con una velocità di salita del forno di 15°C/min. Il tempo di mantenimento alla temperatura massima prevista è stato di un'ora anche in questo caso.

Anche la vetroceramica realizzata con tale trattamento termico presenta però una elevata porosità residua, come si vede dall'indagine effettuata a microscopio elettronico in figura 6.7.

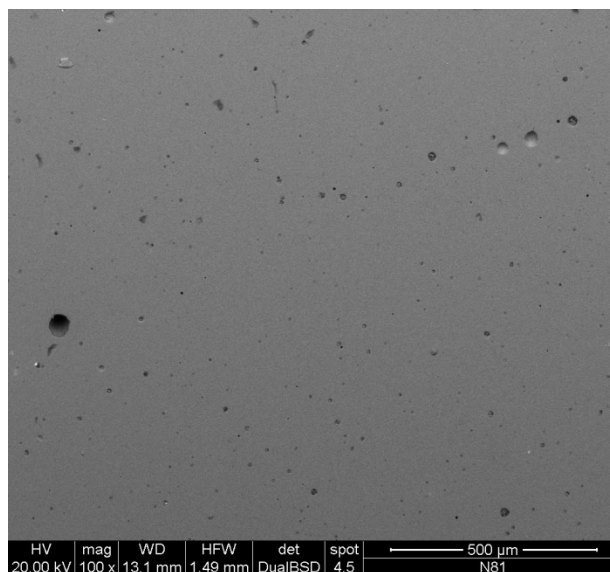


Figura 6.7: Immagine ottenuta a microscopio elettronico dal campione di vetroceramica N8 ottenuto con un trattamento di un'ora a 900°C con una velocità di salita del forno di 15°C/min.

Come prevedibile, data la notevole presenza di vuoti, anche di grandi dimensioni, nella matrice, il materiale non ha tenuto il trattamento di tempra chimica in sali di potassio.

Anche in questo caso infatti, il campione è stato sbriciolato in un paio d'ore dalle tensioni causate dall'ingresso del catione K^+ .

In futuro sarà necessario intervenire sia sulla composizione di partenza, che sulle temperature e tempi in gioco nel processo di sintercristallizzazione, per migliorare le caratteristiche di questa vetroceramica.

Conclusioni

Questo studio ha permesso di realizzare materiali vetroceramici ecocompatibili, ottenuti da vetro da rifiuti. L'obiettivo è stato quello di definire una composizione del vetro di partenza, dai cui poter ricavare, attraverso un processo di sintercristallizzazione, una vetroceramica a base di nefelina temprabile chimicamente.

I risultati hanno messo in luce come, attraverso l'utilizzo della tecnica di sintercristallizzazione, sia possibile ottenere, con tempi molto rapidi rispetto ai processi tradizionali, vetroceramiche con ottime caratteristiche prestazionali ed estetiche.

Il lavoro di Tesi ha fatto emergere quali siano le variabili fondamentali sui cui poter agire per migliorare le caratteristiche dei materiale esaminati.

In primo luogo la composizione del vetro di partenza. Come si è visto per la vetroceramica, ottenuta dalla composizione di vetro N3 (§ 3.3), il trattamento di tempra chimica necessita della presenza di nefelina a carattere potassico per poter sostenere il trattamento di scambio ionico. Infatti la presenza di un'eccessiva quantità di sodio, non consente la creazione di un reticolo cristallino tale da favorire la successiva diffusione degli ioni K^+ al suo interno. La composizione del vetro di partenza influisce ovviamente anche sulla temperatura di cristallizzazione e di transizione vetrosa. Un intervallo di temperature troppo ristretto, fra la T_c e la T_g del vetro in esame, non favorisce una buona sinterizzazione per flusso viscoso come si è osservato nel caso del vetro N4 (§ 3.5). Inoltre, l'elevata tendenza a cristallizzare, di quest'ultimo vetro, ha generato una vetroceramica in cui, la notevole porosità residua, ha inficiato le prestazioni meccaniche del pezzo e non ha consentito la realizzazione del trattamento di tempra chimica. La creazione di una fase cristallina infatti, oltre a provocare una diminuzione del volume dovuta la riorganizzazione microstrutturale, rende difficoltosa la densificazione del materiale poiché limita lo scorrimento viscoso.

Sicuramente variabili fondamentali del trattamento termico di sintercristallizzazione sono la temperatura finale e la velocità con cui questa viene raggiunta, ed il tempo di mantenimento.

Dall'esperienza sperimentale si è visto come il trattamento ottimale, per bilanciare sinterizzazione e cristallizzazione del materiale, fosse quello realizzato ad una temperatura pari a quella di cristallizzazione del vetro. Per favorire inoltre la chiusura

della porosità residua interparticellare è stato realizzato, in alcuni casi, un trattamento imponendo al forno una lenta velocità di salita. Grazie a questo accorgimento, fornendo al fuso maggior tempo per diffondere nei vuoti, prima di giungere alla temperatura di cristallizzazione, si favorisce la densificazione andando ad ottenere limitate porosità residua, come nel caso del vetro N6 (§ 4.4.3).

Il tempo di mantenimento incide soprattutto sulla cristallizzazione del materiale. Dai diffrattogrammi XRD analizzati, si è visto come, all'aumentare del tempo di trattamento, aumenta l'intensità dei picchi caratteristici delle fasi cristalline. Tale aspetto però, non ha sempre un risvolto positivo in quanto, la diminuzione di volume generata dalla creazione di una fase cristallina, porta ad un abbassamento della densità per la creazione di vuoti non saturati dal flusso viscoso.

I risultati migliori di questo studio sono stati ottenuti dal vetro di miscela N6, in cui preponderante è la frazione che deriva dal vetro degli schermi delle apparecchiature a tubo catodico. Da tale composizione di vetro è stata infatti ottenuta una vetroceramica dalla ottime caratteristiche sia estetiche che prestazionali. Tale vetroceramica è stata realizzata inoltre attraverso un trattamento di un'ora alla temperatura di 840°C, raggiunta con una velocità di salita di 20°C/min; un trattamento che presenta quindi molti vantaggi, in termini economici, rispetto ai processi tradizionali. È stato possibile inoltre rafforzare tale vetroceramica attraverso un trattamento di tempra chimica in sali fusi di nitrato di potassio, protratto per un tempo di 8h alla temperatura di 590°C. Il valore della resistenza flessionale è stato così raddoppiato passando da $73 \pm 15,9$ MPa a $140,2 \pm 12,4$ MPa, e questo grazie allo stato di compressione superficiale e alla trasformazione di fase indotta dal trattamento di tempra.

Visiti i buoni risultati ottenuti da questo materiale si è cercato di migliorarne anche l'affidabilità, andando a ridurre l'ampia dispersione dei valori ottenuti dalle prove di resistenza. L'obbiettivo è stato realizzando sottoponendo i campioni ad un secondo trattamento di tempra di 4h a 590°C in bagno di sali di solfato di sodio. Tale trattamento ha portato ad un particolare profilo dello sforzo di compressione superficiale, che consente la crescita controllata delle cricche subcritiche superficiali, ovvero quelle più dannose per la resistenza a flessione dei materiali fragili. Dopo questo doppio trattamento di tempra la resistenza flessionale è diminuita arrivando a 99,4 MPa ma è da sottolineare la diminuzione a 5,4 della deviazione statistica delle prove realizzate.

Si è quindi tentato di realizzare un materiale cellulare attraverso l'impiego di questa vetroceramica, per ottenere una schiuma rigida e al contempo leggera, dotata inoltre di una notevole capacità di assorbimento degli urti. Pur ottenendo buoni risultati, con un'energia assorbita di 4,88MJ, l'attenzione in futuro dovrà essere volta a trovare nuovi metodi di realizzazione di materiale schiumoso. Fondamentale, per l'ottenimento di ottime *performances* da un materiale cellulare, è infatti la creazione di una struttura geometrica quanto più regolare possibile.

Si è voluto infine provare a realizzare vetroceramiche in cui la fase temprabile chimicamente fosse quella amorfa. Nella fase cristallina infatti, costituita da wollastonite non sono pretesi ioni alcalini per dare origine allo scambio ionico. In futuro però dovrà essere messo a punto un trattamento termico migliore, per eliminare la notevole porosità residua del campione. La presenza di vuoti, generati da fasi gassose sviluppatesi durante il trattamento termico, e rimaste intrappolate nella matrice, ha portato alla rottura del materiale a seguito della tensioni indotte dal trattamento di tempra chimica in bagno fuso di sali di potassio.

Uno sviluppo futuro per questi materiali ecocompatibili potrebbe essere una loro produzione su scala industriale per ottenere vetroceramiche da utilizzare come materiali da costruzione.

Riferimenti bibliografici

1. Mariani A. , Scarinci G., Toninato T., Locardi B. (1977) *Vetri*. Casa editrice Ambrosiana Milano (Italia).
2. Liciulli A. (2006) *Trattamento dei rifiuti industriali*. Tesi di Laurea in Ingegneria dei materiali Università degli studi di Lecce.
3. Morselli L, Marassi R. (2002) *La chimica, il ciclo di vita, la valorizzazione, lo smaltimento, il controllo ambientale*. Casa editrice Franco Angeli (Italia).
4. CoreVe (2008) *Programma specifico di prevenzione 2009*.
5. Mariani E. (1977) *Quaderni di chimica applicata*. Casa editrice Ambrosiana Milano (Italia).
6. Holand W., Beall G. (2002) *Glass-Ceramic Technology*. The American Ceramic Society
7. Duke D.A., MacDowell J.F., Karstetter B.R.(1966) *Cristallization and chemical strengthening of nepheline glass-ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, Washington (USA).
8. Richerson D., Dekker M., (1992) *Modern ceramics engineering properties*. Mark Dekker Inc., New York (USA).
9. Capovilla M. (2009) *Materiali vetroceramici a base di nefelina ottenuti per sintercristallizzazione*. Tesi di laurea, Dipartimento Ingegneria Meccanica, Settore Materiali, Università degli studi di Padova (Italia).
10. Quinn G. D. (2003) *Weibul StrenghtScaling for Standardized Rectangular Flexure Specimens*. Ceramics division, National Institute of Stanards and Technology (NIST), Gaithersburg, Maryland (USA).
11. Andreola F., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I., Falcone R., Heglich S. (2004) *Glass-ceramics obtained by the recycling of the end life cathode ray tubes glasses*. Dipartimento di Ingegneria dei materiali e dell'ambiente, Universtà di Modena e Reggio Emilia.

12. Sglavo V.M. (2005) *Progettazione e produzione di vetro ad alta resistenza ed affidabilità*. Dipartimento di Ingegneria dei materiali, Università degli studi di Trento.
13. Gibson L.J., Ashby M.F. (1988) *Cellular solids: structure & properties*. Pergamon Press (USA).
14. Weaire D., Hutzler S. (1999) *The physics of foam*. Clarendon Press, Oxford (UK).
15. Bernardo E., Esposito L., Rambaldi E., Tucci A., Hreglich S. (2008) *Recycle of Waste Glass into "Glass-Ceramics Stoneware"*. Journal of the American Ceramic Society.

Siti Internet:

www.imcb.cnr.it

www.energiablab.it

www.rifiutilab.it

www.eni.it/italiano/home.html

www.glasswy.org

www.technicalglass.it

www.expertsystemsolutions.com

www.sglavo.it

www.antonio.licciulli.unisalento.it

www.dim.unipd.it/materiali/vetro/mcmv.html

Ringraziamenti

Ormai siamo alle battute finali, ma prima di chiudere anche quest'ultimo capitolo, è doveroso volgere un sentito ringraziamento a tutti coloro che mi hanno accompagnata in questo percorso.

Innanzitutto i miei genitori, Barbara e Gino, che in questi cinque lunghi anni mi hanno sempre sostenuta ed incoraggiata, aiutandomi a superare piccoli ed grandi ostacoli che ho trovato lungo il cammino. Grazie, soprattutto per essere riusciti a “reggermi” anche nei giorni pre-esame in cui ero davvero insopportabile e per i vestiti presi con la scusa della laurea! Spero finalmente di essere riuscita a dimostrarvi che nelle materie scientifiche non ero poi così scarsa!

Un grazie doveroso lo devo rivolgere anche al mio fratellone Matteo, in fondo è anche merito suo se potrò, d'ora in poi, vantarmi del titolo di Ingegnere. Grazie per essere stato non solo un fratello, ma anche un amico con cui poter condividere tanti piccoli bei momenti. Grazie per essere anche il mio Ingegnere di fiducia, a cui poter chiedere sempre una consulenza gratuita.

Rivolgo un grazie particolare a tutta la mia famiglia, zii e cugini, ed in particolare alla nonna Maria che mi coccolava ogni volta che tornavo a casa. Durante la mia vita patavina non c'era nessuno in grado di viziarmi, come sa fare lei, con fantastici pranzetti. Un pensiero va anche ai nonni Bepi, Toni a nonna Eugenia e a Paolo: i miei angeli custodi.

Per quel che riguarda il lavoro di Tesi devo innanzitutto ringraziare il Prof. Enrico Bernardo per avermi seguita con grande competenza e disponibilità in questo progetto di ricerca. Grazie inoltre al Sig. Mauro per aver rimediato ai miei “malanni” combinati in laboratorio e al Dottorando Giulio per essermi sempre stato d'aiuto nelle lunghe giornate passate nel lab1.

Ringrazio inoltre tutti i compagni che con me hanno condiviso questo percorso accademico. In particolare Eddy, per riuscire a tirar fuori l'acida che è in me; Michele, per le interminabili discussioni politiche; Carlo per tutti i suoi preziosissimi consigli; Matteo perché nessuno mi aveva mai regalato una noce d'oro; Paolo per il messaggio quotidiano all'ora di pranzo; Marco e Ireneo che mi han fatto compagnia nelle tante ore trascorse a setacciare e lucidare i campioni.

Fra questi un ringraziamento davvero speciale lo dedico ad Adriana. Conoscerla ed poter affrontare con lei, sempre fianco a fianco, tutte le sfide di questi cinque anni è stato un dei regali più belli avuti dall'Università. Non solo ho trovato in lei un'ottima compagna di studi, ma anche un'amica con cui potermi confidare e confrontare. Pur essendo felice per i traguardi, che insieme abbiamo raggiunto, mi rattrista il pensiero di non poter più vedere ogni mattina il suo sorriso e sentire quel "Ciao Giu!" a cui tanto mi ero affezionata. Ma sono certa che la distanza non intaccherà un legame così profondo come quello fra un "peocio" e una "marinante"!

Un ringraziamento va inoltre alle amiche di sempre. Barbara, compagna di mille avventure, per essermi sempre stata vicina, qualsiasi cosa combinassi, ormai da vent'anni a questa parte. Serena, Lucia e Chiara aver sempre festeggiato degnamente i periodi post esami e per essere riuscite a sopravvivere indenni a tutti i miei "sfoghi".

Un ringraziamento va anche a Lorena, che ormai è entrata a far parte della famiglia, per aver continuato a farmi ogni anno il regalo di compleanno, nonostante io non gliene abbia mai fatto uno!

Ringrazio inoltre Laura, un'amica davvero fantastica, sempre pronta ad intervenire ad ogni mio problema e Alessandro per gli innumerevoli giretti in bici fatti insieme, in cui, le calorie perse, erano subito recuperate con gelati e spritz. Non mi dispiace affatto avere due futuri medici così in gamba come amici!

Grazie inoltre a Pamela, per essere stata un'ottima compagna di banco e perché i viaggi in treno, quando c'era lei, erano più sopportabili.

Un grazie infine a coloro che hanno diviso con me i piccoli aspetti quotidiani di questi anni universitari. Grazie a Pasquale, che non si è arrabbiato con me nemmeno quando ho fatto marcire la carne nel freezer; ancora un grazie ad Elisa perché l'aver potuto condividere con lei quest'ultimo anno, ricco di cambiamenti, sicuramente mi ha fatto crescere e maturare.